

## Estudo de Hidrólise e Oxidação Enzimáticas de Organo-silanos

Dayvson J. Palmeira (PG)\*, Patrícia B. Brondani (PG), Leandro H. Andrade (PQ).

Laboratório de Química Fina e Biocatálise, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo – Brasil.

\*dayvson.palmeira@gmail.com

Palavras Chave: oxidação enzimática, hidrólise enzimática, organo-silanos.

### Introdução

Nas últimas décadas, a química dos compostos orgânicos de silício despontou como uma área promissora na síntese orgânica. Os organo-silanos são comumente empregados em síntese orgânica, com propósitos que vão desde a formação de ligações C-C até a sua utilização como grupos protetores.<sup>1</sup>

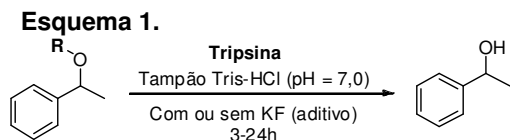
Porém até o momento há poucos relatos da clivagem da ligação O-Si, mediada por enzimas, em álcoois protegidos.<sup>2</sup>

Baseado neste fato, este trabalho tem por objetivo o estudo de hidrólise e oxidação enzimática de compostos organo-silanos.

### Resultados e Discussão

Primeiramente, foi realizada a proteção do fenil-etanol conforme a literatura, utilizando o cloreto de triorganoil silano apropriado como reagente.<sup>3</sup>

As reações de hidrólise enzimática dos compostos **1** e **2**, mediadas por tripsina, foram realizadas nas condições descritas por Bassindale e colaboradores (Esquema 1).<sup>2</sup>



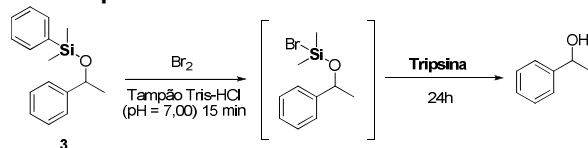
1, R = TMS  
2, R = TBS

Para o composto **1**, em todos os casos foi possível observar a formação do álcool racêmico com conversões de 100%.

Nas reações com o composto **2**, não foi possível observar a formação do produto de hidrólise em nenhuma das condições.

O mesmo comportamento foi observado para o composto **3**. A hidrólise, neste caso, somente ocorreu quando realizou-se uma etapa prévia de bromodessililação, levando a uma conversão de 92% para o álcool racêmico (Esquema 2).

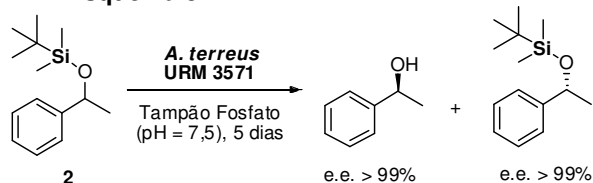
### Esquema 2.



Quando as enzimas mono-oxigenases foram utilizadas (enzimas PAMO e PAMO M446G)<sup>4</sup>, as reações que partiram do composto **1** levaram, novamente, ao fenil-etanol na sua forma racêmica (c = 100%). Quando o material de partida foi o composto **2**, não houve reação. Para o composto **3**, mais uma vez, a etapa de bromodessililação foi necessária, levando ao racemato em c = 54%.

Nas reações mediadas pelo fungo *Aspergillus terreus*, o composto **1** se mostrou instável ao tampão utilizado. Com o substrato **2**, a clivagem foi enantiosseletiva (Esquema 3).

### Esquema 3.



### Conclusões

Foi possível realizar a desproteção dos compostos **1** e **3**, através de hidrólise e oxidação enzimática. No caso do composto **3** uma etapa prévia de bromodessililação foi necessária.

No que diz respeito ao composto **2**, a desproteção somente ocorreu com a oxidação enzimática mediada pelo fungo *A. terreus*, e foi seletiva para um único enantiômero (e.e. > 99%).

### Agradecimentos

À FAPESP e à CAPES pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> (a) Colvin, E. *Silicon in Organic Synthesis*; Butterworth London, 1981. (b) Weber, W. P. *Silicon Reagents for Organic Synthesis*; Springer-Verlag: New York, 1983.

<sup>2</sup> (a) Abbate, V.; Bassindale, A. R.; Brandstadt, K. F.; Taylor, P. G. *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105*, 268. (b) Bassindale, A. R.; Brandstadt, K. F.; Lane, T. H.; Taylor, P. G. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *96*, 401.

<sup>3</sup> Cunico, R. F.; Bedell, L. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4797.

<sup>4</sup> PAMO = fenil-acetona mono-oxigenase e PAMO M446G = fenil-acetona mono-oxigenase mutante.