

# Oxidação Enzimática de Hidrossilanos por Baeyer-Villiger Mono-oxigenases: O Desafio das Reações em Meio Aquoso.

Dayvson J. Palmeira<sup>1</sup> (PG)\*, Patrícia B. Brondani<sup>2</sup> (PQ), Marco W. Fraaije<sup>2</sup> (PQ), Leandro H. Andrade<sup>1</sup> (PQ). \*dayvson.palmeira@gmail.com.

1 – Universidade de São Paulo - Brasil

2 – Universidade de Groningen - Holanda

Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Bloco Zero, Sala 11, São Paulo – SP – Brasil. CEP: 05508-000

Palavras Chave: Hidrossilanos, Oxidação, BVMO.

## Introdução

Os hidrossilanos são uma classe de compostos orgânicos de silício que possuem uma versatilidade sintética interessante.<sup>1</sup> Em relação à reação de oxidação química destes compostos, ela pode ocorrer seletivamente, levando ao silanol correspondente, ou sem seletividade, formando o álcool derivado.<sup>2</sup>

Embora a oxidação química dos hidrossilanos, seja bem explorada na literatura, a oxidação enzimática, por sua vez, carece de estudos.

Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar a reatividade de hidrossilanos em reações enzimáticas envolvendo Baeyer-Villiger Mono-oxigenases (BVMOs).

## e Discussão

Inicialmente foi realizada a síntese de oito hidrossilanos distintos, sendo quatro hidrossilanos arílicos e quatro hidrossilanos benzílicos (Figura 1).

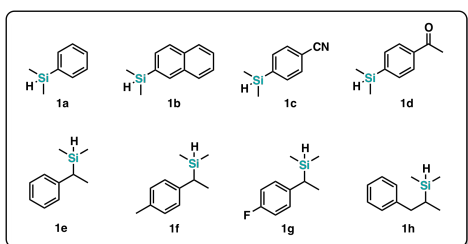
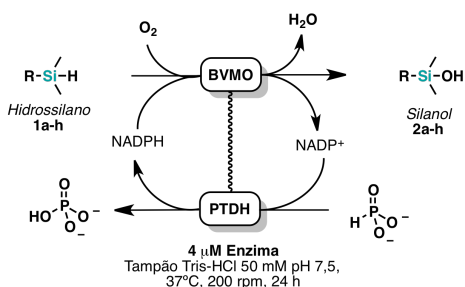


Figura 1. Hidrossilanos sintetizados.

Em seguida foram realizadas reações utilizando as BVMOs: PAMO, PAMO M446G e HAPMO (Esquema 1).<sup>3</sup>



Esquema 1. Reações de oxidação enzimática de hidrossilanos.

37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Quando as reações foram realizadas em pH inferior ou superior a 7,5, foram observadas oxidações seletivas de hidrossilano a silanol, promovidas pelo tampão. Quando foi utilizado o tampão no pH 7,5, os compostos **1a-b** e **1e-h** não reagiram. Apenas os compostos **1c** e **1d** foram convertidos nos silanóis correspondentes (Tabela 1).

Tabela 1. Oxidação enzimática de **1c** e **1d**.

Substrato	Enzima	Produto	Conversão (%)
<b>1c</b>	- <sup>a</sup>	<b>2c</b>	80
<b>1c</b>	PAMO	<b>2c</b>	90
<b>1c</b>	M446G	<b>2c</b>	93
<b>1c</b>	HAPMO	<b>2c</b>	92
<b>1d</b>	- <sup>a</sup>	<b>2d</b>	69
<b>1d</b>	PAMO	<b>2d</b>	33 <sup>b</sup>
<b>1d</b>	M446G	<b>2d</b>	87
<b>1d</b>	HAPMO	<b>2d</b>	85

<sup>a</sup> Reação sem enzima. <sup>b</sup> Além do silanol **2d**, foram observados os produtos de oxidação de Baeyer-Villiger na porção da molécula contendo a cetona.

Embora o tampão tenha competido com a oxidação por BVMOs, é possível notar uma forte evidência de oxidação enzimática para os compostos **1c** e **1d**.

## Conclusões

Quando os hidrossilanos arílicos contendo grupos retiradores de elétrons (compostos **1c** e **1d**) foram utilizados, foi possível perceber evidências da oxidação enzimática promovida pelas BVMOs. Entretanto, os meios tamponados ácidos ou básicos, foram capazes de realizar uma provável oxidação hidrolítica dos hidrossilanos, competindo com a oxidação enzimática.

## Agradecimentos

FAPESP e CNPq

<sup>1</sup> Yamanoi, Y. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9607.

<sup>2</sup> Jeon, M.; Han, J.; Park, J. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1539.

<sup>3</sup> Torres Pazmiño, D. E.; Riebel, A.; de Lange, J.; Rudroff, F.; Mihovilovic, M. D.; Fraaije, M. W. *ChemBioChem* **2009**, *10*, 2595.