

Quando è stato utilizzato il diepossido dell'1,3-butadiene, è stato isolato il diseleniuro ciclico **2**. Il corrispondente *trans*-1,2-diseleno-4,5-diolo (DST[®]) è riportato come un reagente selenato idrosolubile per il controllo *redox* della struttura delle proteine. La versatilità di questi reagenti è stata evidenziata usando un eccesso di elettrofilo, che ha fornito i β-idrossi-seleniuri per attacco regioselettivo del selenosilano intermedio su una seconda molecola di epossido [11]. La procedura è stata applicata ad epossidi diversamente sostituiti, confermando la sua generalità.

Per valutare l'estensione ad altri substrati, HMDSS è stato fatto reagire con tirani (Schema 4). La reazione condotta in rapporto 1:1 ha fornito 2-mercapto-diseleniuri, mentre con 2 equiv. di episolfuro si è avuta la formazione di β-mercapto-seleniuri [11].

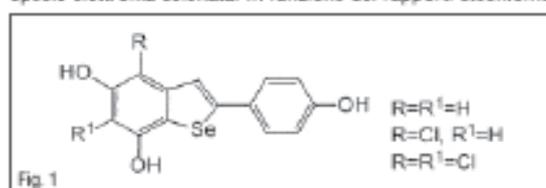
In modo analogo, con 1 equiv. di *N*-tosil- ed *N*-Boc-aziridine sono stati ottenuti β-ammino-diseleniuri come singoli stereoisomeri (Schema 4), mentre con un eccesso di aziridine sono stati isolati i β-ammino-seleniuri otticamente attivi [11], composti interessanti per l'utilizzo come catalizzatori in sintesi asimmetrica e come reagenti per l'ottenimento di amminoacidi selenati non-naturali [12].

La formazione di seleniuri e diseleniuri è stata confermata attraverso spettri di ⁷⁷Se NMR, con frequenze caratteristiche in un range di assorbimento di 267-310 ppm per i diseleniuri e 38-124 ppm per i seleniuri.

Un aspetto interessante è stato osservato nella reazione di HMDST ed HMDSS con episolfuri, che ha permesso di accedere a cicli solforati e selenati a sette termini, i 3,6-dialchil-1,2,5-tritepani **3** e -1,2,5-ditiaselenepani **4** (Schema 5) [13], composti di interesse per la loro possibile applicazione in chimica organica, biochimica e chimica degli alimenti.

Sulla base di quanto noto sull'impiego di derivati organici selenati come mimici sintetici della glutatione perossidasi (GPx) [14], un selenoenzima di cui è ben nota l'attività antiossidante, è stata effettuata una misura dell'attività catalitica di alcuni dei prodotti selenati ottenuti, determinando l'ossidazione del ditiotreitolo DTT[®] a DTT[®] con H₂O₂ attraverso misure di ¹H NMR, che ha evidenziato come i derivati ciclici **1** e **4** siano effettivamente in grado di comportarsi come efficaci mimici della GPx.

Più recentemente, è stata messa a punto la sintesi di derivati selenati di sostanze naturali, come il resveratrolo, di cui sono noti i benefici grazie alla sua attività antiossidante [15]. È stata sviluppata una metodologia per un accesso diretto ad una nuova classe di derivati benzoselenofenici del resveratrolo (Fig. 1), ottenuti per trattamento del resveratrolo con una specie elettrofila selenata. In funzione dei rapporti stechiometrici



trici [Se:SO₂Cl₂:resveratrolo] sono stati sintetizzati il benzoselenofene ed i mono- e dicloro-derivati. Dai test del DPPH e FRAP i composti selenati sono risultati più attivi del resveratrolo stesso, con attività paragonabile a quella del Trolox.

Conclusioni

È stato dimostrato che attraverso la reattività di tiosilani e selenosilani con elettrofili si ottengono composti organici solforati e selenati di varia natura, che hanno evidenziato una promettente attività antiossidante, con possibile applicazione in diversi ambiti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] a) M. A. Vazquez-Prieto *et al.*, *Mol. Aspects Med.*, 2010, **31**, 540;
b) S. Parcell, *Altern. Med. Rev.*, 2002, **7**, 22.
- [2] E. Block, *Garlic and Other Alliums: The Lore and The Science*, RSC Publishing (Eds.), 2010.
- [3] a) L. Packer *et al.*, *Nutrition*, 2001, **17**, 888;
b) A. Marquet *et al.*, *Vitam. Horm.*, 2001, **61**, 51.
- [4] a) P. Martins *et al.*, *Molecules*, 2015, **20**, 168521; b) O.A. Rakin, *Arkivoc*, 2009, **(i)**, 129; c) M. Garcia-Valverde, T. Torroba, *Molecules*, 2010, **10**, 318 ed articoli seguenti; d) W. Engel, P. Schieberle, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 5391;
e) M. Sakaguchi *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 1978, **28**, 1179.
- [5] Per alcuni esempi: a) G. Mugesh *et al.*, in *Organoselenium Chemistry*, T. Wirth (Ed.), Wiley-VCH Verlag & Co, 2012, cap. 9;
b) A.L. Braga *et al.*, *Toxicol. in Vitro*, 2009, **23**, 14; c) K.C. Nicolaou *et al.*, *Selenium in Natural Products Synthesis*, pag. 300, CIS, Inc. Philadelphia, PA, 1984.
- [6] a) M. Kira, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9175 ed articoli seguenti;
b) D.A. Evans, L.K. Truesdale *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 5009.
- [7] a) A. Degl'Innocenti, A. Capperucci *et al.*, *Synlett*, 2005, 1965;
b) A. Degl'Innocenti, A. Capperucci *et al.*, *Chem. Commun.*, 2006, 4881.
- [8] A. Capperucci *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 87.
- [9] A. Capperucci, D. Tanini, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2015, **190**, 1320.
- [10] A. Degl'Innocenti *et al.*, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2009, **184**, 1621.
- [11] D. Tanini *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 357.
- [12] a) S. Chandrasekaran *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 2910;
b) A.L. Braga *et al.*, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2635.
- [13] A. Capperucci *et al.*, *Heteroat. Chem.*, 2014, **25**, 678.
- [14] I.J. Kade *et al.*, *Biokemistry*, 2012, **24**, 1.
- [15] D. Tanini *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **13**, 5757.

From Small Molecules to Sulfurated and Selenated Derivatives with Antioxidant Activity

A synthesis of various sulfurated and selenated organic compounds is described from simple molecules, through reaction with thiosilanes and selenosilanes. Some selected seleno-derivatives, including benzoselenophenes from resveratrol, showed an interesting antioxidant activity.

COMUNICARE LA CHIMICA NELL'EPOCA DEL WEB.2.0 Dalla cultura della diffidenza alle responsabilità educative: come sta mutando la percezione della disciplina fra i "non addetti ai lavori"?



Quando: venerdì 9 settembre 2016
dalle ore 8.30 alle ore 17.30

Luogo: presso Environment Park
sala Copenaghen - via Livorno, 60 - Torino

L'evento si colloca nell'ambito del progetto biennale "Indagine sulla percezione della chimica e dell'attività del chimico in ambito non professionale in Italia tramite i nuovi media" condotto dall'associazione Chimicare su incarico dell'Ordine dei Chimici del Piemonte e della Valle d'Aosta a partire dal 2015.

Fra gli argomenti trattati, con il supporto di chimici ed altre professionalità del mondo scientifico, giornalisti, umanisti e blogger:

- immagine e percezione della chimica e dell'attività del chimico
- dinamiche di comunicazione scientifica nel web
- la cultura del sospetto nel rapporto con le scienze applicate
- ruolo e responsabilità dell'educazione e della diffusione culturale

L'evento è aperto a tutte le professionalità dell'ambito scientifico, della comunicazione e dei nuovi media, compresi i curatori di blog e social a tema scientifico.

Ai chimici che ne faranno anticipatamente richiesta sarà riconosciuto il rilascio di n. 5 crediti formativi CFP, previo rimborso pari a 30 € per spese di registrazione e segreteria.

Informazioni e registrazione: per approfondimenti sul programma, sugli organizzatori e sui partecipanti: Associazione Culturale Chimicare - contatti@chimicare.org
Per la richiesta dei crediti formativi:
Ordine dei Chimici del Piemonte e della Valle d'Aosta
segreteria@chimicipiemonte.it