

# Efeito do Solvente na Interpretação do Espectro de RMN <sup>1</sup>H de Etil 4,6-di-O-acetil- $\alpha$ -D-eritro-hex-2-enopiranosídeo

Iris Raquel Maia Tébeka<sup>1,\*</sup>(IC), Ronaldo Nascimento de Oliveira<sup>1</sup> (PG), Alfredo Mayall Simas<sup>1</sup> (PQ), Rajendra Mohan Srivastava

\*e-mail: iris.tebeka@ufpe.br

<sup>1</sup> – Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540 Recife – PE – Brasil.

Palavras Chave: rotâmero, *ab initio*, glicosídeo

## Introdução

Os glicosídeos 2,3-insaturados são importantes unidades estruturais em muitos produtos naturais bioativos, tais como antibióticos.<sup>1,2</sup> Para entendimento das suas funções biológicas, é importante compreender a distribuição de suas possíveis conformações em solução.<sup>3</sup> Neste estudo decidiu-se investigar a população de rotâmeros gt/gg/tg de um glicosídeo: o composto etil 4,6-di-O-acetil- $\alpha$ -D-eritro-hex-2-enopiranosídeo. Como dados experimentais de RMN <sup>1</sup>H indicam, para o mesmo, a existência de mais de uma conformação, resolvemos comparar estes resultados espectroscópicos com os valores das energias relativas das conformações gt/gg/tg, calculadas por métodos *ab initio*.

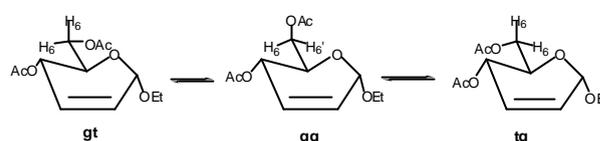
## Resultados e Discussão

As geometrias foram inicialmente otimizadas no programa Gaussian 94 com o funcional B3LYP e as funções de base 6-31G(d) e 6-311++G(d,p). Para investigar a estabilização energética e as populações dos rotâmeros em solvente, as geometrias dos mesmos foram novamente otimizadas, simulando o meio aquoso através do modelo IEFPCM de Tomasi,<sup>4</sup> mantendo-se as mesmas funções de base. Obtivemos, assim, a proporção dos rotâmeros gt/gg/tg de 14%/57%/29%, respectivamente, contra 4%/31%/65% para o cálculo da molécula isolada que simula a fase gasosa (Tabela 1). A simulação do efeito do solvente, portanto, modificou as populações dos rotâmeros, e a conformação gg passou a ser a mais favorável energeticamente. Para confirmar com mais segurança a maior estabilidade deste rotâmero, as energias das três conformações estão sendo novamente calculadas com a base 6-311++G(3df,2p) na geometria do cálculo original.

Observou-se que uma das conseqüências da simulação do efeito solvente, como esperado, foi a estabilização do rotâmero de maior dipolo, no caso, o gg. Os dados espectroscópicos de RMN <sup>1</sup>H mostram que H6 e H6' são quimicamente diferentes e que a constante de acoplamento com H5 é provavelmente o valor médio ponderado pelas populações dos

rotâmeros, uma vez que estimativas isoladas de cada rotâmero não correspondem aos valores experimentais de <sup>3</sup>J<sub>H6H5</sub> e <sup>3</sup>J<sub>H6'H5</sub> 5,5 e 2,6 Hz, respectivamente.

Tabela 1. População dos rotâmeros



Método B3LYP	%gt	%gg	%tg
6-31G(d)	4	31	65
IEFPCM 6-311++G(d,p)	14	57	29
Resultados	%gt	%gg	%tg
Energia relativa (Kcal/mol) <sup>b</sup>	0,82	0	0,40
Dipolo (D) <sup>b</sup>	3,5	6,3	4,0

a) Cálculo em andamento; b) obtido pelo método B3LYP/6-311++G(d,p).

## Conclusões

Em fase gasosa os cálculos apontaram a conformação tg como mais estável. As energias das moléculas foram calculadas levando-se em consideração as interações que estas estabelecem com o solvente e, como esperado, a configuração gg, de maior momento dipolar passou a ser a mais abundante. Conclui-se, portanto, que a inclusão do efeito solvente no estudo das populações dos rotâmeros no glicosídeo etil 4,6-di-O-acetil- $\alpha$ -D-eritro-hex-2-enopiranosídeo mostrou ser fundamental para a correta interpretação dos dados experimentais da RMN <sup>1</sup>H nestas moléculas.

## Agradecimentos

CNPq

<sup>1</sup> Williams, N.R.; Wander, J.D. *The Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Academic Press, New York, 1980, 761.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>2</sup> Hemmingsen, L.; Madsen, D.E.; Esbensen, A.L.; Olsen, L.; Engelsen, S. *Carbohydr. Res.*, **2004**, 339, 937.

<sup>3</sup> Stenutz, R.; Carmichael, I.; Widmalm, G.;Serianni, A. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 949.

<sup>4</sup> Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 5151.