

Análise Configuracional por RMN e Cálculos Teóricos de 1,6,7-Triacetoxi-8,13-epoxi-14-labdano Isolado de *Plectranthus ornatus*.

Patrícia M. Oliveira¹ (PQ), Rosimeire B. Alves¹ (PQ), Damaris Silveira² (PQ), Dorila Piló-Veloso¹ (PQ), Antônio F. de Carvalho Alcântara¹ (PQ), Délio S. Raslan¹ (PQ).

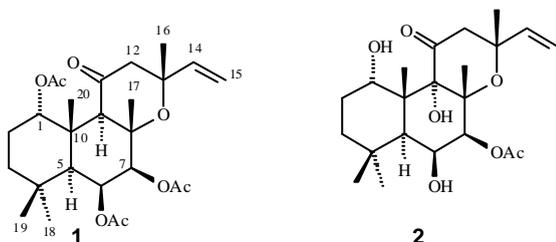
¹Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 31270-901 – MG, Brasil

²Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Nacional de Brasília, Brasília 70910-900 – DF, Brasil

Palavras Chave: *Plectranthus ornatus*, Análise configuracional, espectroscopia de RMN, cálculos HF.

Introdução

Plectranthus ornatus Codd. (Lamiaceae), conhecida popularmente como boldo-de-folha-miúda ou boldinho, é utilizada na medicina tradicional como analgésica, antiinflamatória, antipirética¹ e no tratamento de problemas de estômago e fígado, em substituição ao falso-boldo (*P. barbatus*)². Em estudo anterior da espécie *P. ornatus*³, descreveu-se o isolamento do diterpenóide labdano (**1**), cuja a estereoquímica absoluta não pode ser determinada. Contudo, sugeriu-se, a partir de dados de RMN, que **1** pertença a série *normal*-labdano como a forskolina (**2**) e compostos relacionados⁴. Forskolina, isolada de *P. barbatus* (*Coleus forskohlii* Briq.)², apresenta uma gama de diversificadas atividades farmacológicas. Por exemplo, **2** ativa diretamente a adenil-ciclase o que estimula as secreções gástricas, justificando o uso de *P. barbatus* no tratamento de distúrbios digestivos.² O isolamento de um análogo de **2** na espécie *P. ornatus* sugerem a utilização da planta nas mesmas condições.



Apesar da semelhança dos diterpenos **1** e **2**, os carbonos C-8 e C-13 não puderam ter suas configurações confirmadas por RMN. Desta forma, cálculos teóricos em nível HF/6-31G* foram realizados para a otimização de geometria de **1** e de três geometrias derivadas com mudanças de configuração em C-7 (**1/C7**), C-8 (**1/C8**) e C-13 (**1/C13**), considerando as estruturas no estado gasoso. Os valores calculados de deslocamentos químicos de ¹H (δ_H) e de ¹³C (δ_C) foram obtidos em mesmo nível de cálculo e correlacionados com os experimentais correspondentes (d_H e d_C , respectivamente) de **1**. O TMS foi considerado como referência interna (δ_H 33,68 e δ_C 208,21, calculado em nível HF/6-31G*).

Resultados e Discussão

Os cálculos (HF/6-31G*) de otimização de geometria forneceram maiores energias de **1/C7**, **1/C13**, ($\Delta E^{\text{elétr.}}$ = 3,14, 4,35 e 8,18 kcal/mol, respectivamente) em relação a **1/C8** ($E^{\text{elétr.}}$ = -1596,73788070 Hartree).

A Tabela 1 mostra os valores de ajuste linear (*R*) e desvio-padrão (DP) para a correlação dos valores de deslocamento químico calculados de **1**, **1/C7**, **1/C8** e **1/C13** com os valores experimentais de **1**. As correlações envolvendo **1/C13** apresentaram melhores curvas de ajuste linear (0,9980 e 0,9963, respectivamente) e de desvio-padrão (3,70 e 0,16, respectivamente).

Tabela 1. Valores de ajuste linear (*R*) e de desvio-padrão (DP) das correlações entre deslocamentos químicos calculados de **1**, **1/C7**, **1/C8** e **1/C13** (HF/6-31G*; estado gasoso) com o experimental de **1** (¹H: 400 MHz; ¹³C:100 MHz; CDCl₃)

Estrutura	Correlação			
	Carbono		Hidrogênio	
	R	DP	R	DP
1	0,9975	4,14	0,9825	0,38
1/C7	0,9968	4,67	0,9888	0,26
1/C8	0,9978	3,89	0,9801	0,36
1/C13	0,9980	3,70	0,9963	0,16

Conclusões

Os cálculos teóricos de deslocamento químico de ¹H e de ¹³C sugerem que o diterpeno labdano isolado de *P. ornatus* (**1**) apresenta a estrutura de **1/C13**. Além disso, este trabalho ilustra como a combinação de cálculos teóricos e dados experimentais de RMN pode ser empregada de forma eficiente na elucidação de estruturas com grande número de centros estereogênicos.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, CAPES

¹Abdel-Mogib, M.; Albar, H. A.; Batterjee, S. M. *Molecules*. **2002**, *7*, 271.

²Lukhoba, C. W.; Simmonds, M. S. J.; Paton, A. J. *J. Ethnopharmacol.* **2006**, *103*, 1.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³Oliveira, P. M.; Ferreira, A. A.; Silveira, D.; Alves, R. B.; Rodrigues, G. V.; Raslan, D. S. *J. Nat. Prod.* **2005**, *68*, 588.

⁴Rijo, P.; Gaspar-Marques, C.; Simões, M. F.; Duarte, A.; Rodríguez, B. *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 1387.