Síntese, Caracterização Estrutural e Aspectos Conformacionais de Análogos aos Nostoclídeos

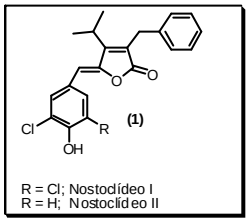
Róbson R. Teixeira[1,2](PG), Luiz C. A.Barbosa[1*], José Walkimar de M. Carneiro (PQ)[3], Rodrigo de S. Corrêa[4](PG), Javier Ellena[4](PQ), Antônio C. Doriguetto(PQ)[5], Jodieh O.S. Varejão(IC)[1], Dorila P. Veloso[2]

1 - Universidade Federal de Viçosa, Av. P.H. Rolfs, 36570-000, Viçosa, MG.
2 - Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-9001, Belo Horizonte, MG.
3 - Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, Centro, 24020-141, Niterói, RJ.
4 - Instituto de Física de São Carlos – USP, Cx. postal 369, 13560-970, São Carlos, SP.
5 - Laboratório de Cristalografia, Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal de Alfenas, Rua Gabriel Monteiro da Silva, 714, 37130-000, Alfenas, MG.
*lcab@ufv.br

Palavras Chave: Nostoclídeos, Cálculos DFT, Análise por raios-X

Introdução

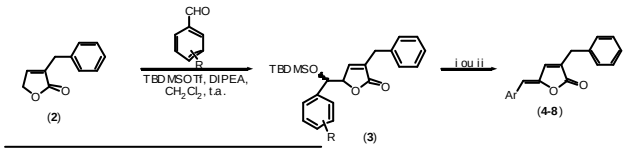
Os nostoclídeos[1] **(1)** são metabólitos secundários que têm sido investigados como compostos modelos para o desenvolvimento de substâncias com potencial uso para o controle químico de plantas daninhas[2].



Neste trabalho são descritos os resultados da investigação estrutural de uma série de compostos análogos aos nostoclídeos *via* técnicas espectroscópicas/espectrométricas, cálculos DFT e difração de raios-X.

Resultados e Discussão

Os compostos **4**-**8**, análogos aos nostoclídeos, foram sintetizados segundo a sequência de transformações mostradas na Figura 1.



Composto	Ar	Rendimento* (%)
4	3-metilfenil	66
5	3-bromofenil	33
6	2-cloro-4-dimetilaminofenil	16
7	3-hidroxiphenil	78
8	2-hidroxiphenil	74

*Rendimentos baseados na substância **(2)**

Figura 1. Síntese das substâncias **4-8**. i) DBU, CH_2Cl_2, refluxo (compostos **4-6**); ii)DBU, CH_2Cl_2, refluxo seguido da adição de MeCN/HF (1:1) (compostos **8** e **9**).

As estruturas dos compostos sintetizados foram confirmadas com base nas informações da espectroscopia no IV e de RMN de ^{1}H e ^{13}C 1D e 2D bem como os dados da espectrometria de massas.

A estereoquímica Z da dupla ligação exocíclica foi determinada pelos experimentos bidimensionais NOESY e confirmada por experimentos de difração de raios-X como exemplificado na Figura 2. Ligações de hidrogênio C6-H6...O_2 parecem influenciar o resultado estereoquímico observado no tocante à ligação dupla exocíclica.

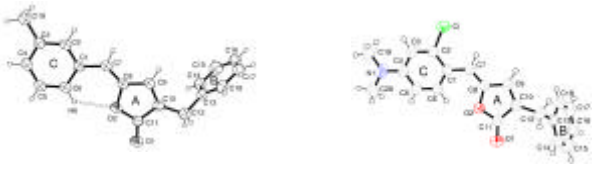


Figura 2. Representação ORTEP das substância **5** e **6** com os átomos identificados.

As estruturas cristalinas dos compostos **7** e **8** apresentaram, como característica comum, a presença de confôrmeros nos quais o grupo substituinte em *orto* e o átomo de oxigênio do anel lactônico apresentaram uma relação *anti* (Figura 2, composto **5**).

Os compostos contendo grupos substituintes ligados na posição *meta* do anel benzilidênico, possuem um tipo específico de conformação que parece ser determinada por interações intermoleculares. Cálculos computcionais DFT suportam as conformações encontradas nas estruturas cristalinas como aquelas de menor energia.

Conclusões

As informações obtidas da investigação estrutural dos análogos aos nostoclídeos podem ser úteis para o entendimento da relação estrutura-atividade desta classe de compostos.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG

1. Xuemin, Y.; Yuzuru, S.; Steiner, J.R.; Clardy, J. *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 761.

2. Barbosa, L.C.A.; Rocha, M.E.; Teixeira, R.R.; Maltha, C.R.A.; Forlani, G. *J. Agric. Food Chem.*, **2007**, *55*, 8562.