

Estudo da estabilidade de lignanas tetraidrofurânicas de *Piper solmsianum* (Piperaceae) através de DFT

Clécio S. Ramos^{1,2}(PQ), Haraald V. Linert²(PQ) Massuo J. Kato²(PQ)*. e-mail: *majokato@iq.usp.br

¹Departamento de Estudos Básicos e Instrumentais, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, CP 45700-000 Bahia, ²Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo.

Palavras Chave: Lignanas, Cálculo DFT, Piper solmsianum, Piperaceae.

Introdução

As folhas de *P. solmsianum* acumulam as lignanas tetraidrofurânicas (THF) 1-5 (Fig. 1) com uma diversão de configurações^{1,2}. A configuração toda-*trans* é mais frequente na natureza quando comparada à toda-*cis* de rara ocorrência³. Cálculos usando a teoria do funcional de densidade (DFT), em fase gasosa e no estudo do efeito de solventes, permitiram uma análise da estabilidade relativa dos isômeros (1, 4 e 5) e estudos da geometria de otimização dessas lignanas.

Resultados e Discussão

Os cálculos com o nível B3LYP/6-31G(d,p) indicaram que 5, em fase gasosa e em ciclohexano, é a mais estável quando comparada com 1 e 4. As lignanas 4 e 5 possuem energia eletrônica semelhante em meio aquoso (Tab. 1 e 2).

Tabela 1. B3LYP/6-31G(d,p)

Lignanas	Energia+ZPE (H/p)*	Energia relativa (H/p)	Energia relativa (kcal/mol)
1	-1459.800437	0.010359	6.5
4	-1459.810119	0.000677	0.42
5	-1459.810796	0.0	0.0
2	-1419.337431		
3	-1378.883505		

*Hartree/partícula

Tabela 2. Energias conformacionais das lignanas 1, 4 e 5 em água ($\epsilon=78.3$) e ciclohexano ($\epsilon=2.0$)

Lignanas:Energia (Hartree/partícula)			
	1	4	5
Gás	-1460.329755	-1460.339364	-1460.339709
Água	-1460.351951	-1460.361762	-1460.361272
C ₆ H ₆	-1460.332939	-1460.342544	-1460.342804
Lignanas:Energia (Hartree/partícula)			
	2	3	
Gás	-1419.816936	-1379.314216	
Água	-1419.837997	-1379.340329	
C ₆ H ₆	-1419.819695	-1379.317854	

PCM(B3LYP/6-31G(d,p))

Os cálculos indicaram que o efeito do solvente não causou nenhuma mudança significativa quando comparado à fase gasosa. Além disso, as estabilidades aumentaram com a polaridade do solvente (água), que estabilizaram os conformeros quando comparados à fase gasosa e o meio apolar (ciclohexano) (Tab. 2 e Fig. 2).

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

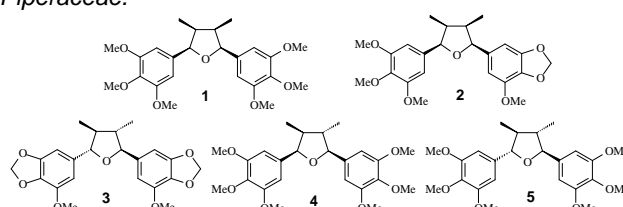


Figura 1. Estruturas das lignanas 1-5.

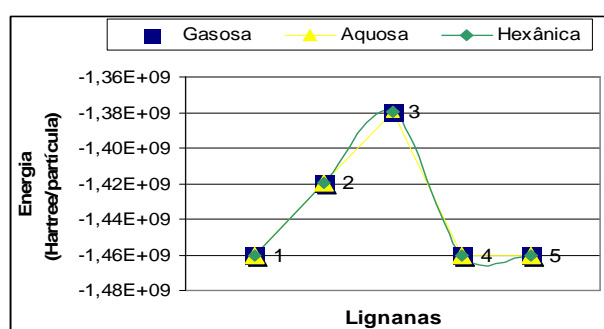


Figura 2. Energias das lignanas 1, 4 e 5 em meio aquoso, ciclohexano e em fase gasosa.

Constatou-se que as ligações de hidrogênio intramolecular C—H...O entre os grupos metoxilicos contribuem de forma significativa na estabilização de 1, 4 e 5.

Conclusões

Os cálculos de DFT para a determinação das energias em fase gasosa e em solvente (água e ciclohexano), indicam que a lignana 5 é a mais estável quando comparada com 1 e 4. A sequencia concorda com a ocorrência natural rara de lignanas THFs toda-*cis*. Além disso, a partir dos parâmetros geométricos verifica-se que as ligações de hidrogênios estabilizam as lignanas THFs.

Agradecimentos

FAPESP CNPq USP

- ¹Ramos, C. S.; Vanin, S. A.; Kato, M. J.; Phytochemistry **2008**, 69, 2157.
²Ramos, C. S.; Linnert, H. V.; Kato, M. J.; 28ª SBQ. Poços de Caldas – Brasil, **2005**.
³Ramos, C. S.; Tese, Instituto de Química da Universidade de São Paulo – SP **2006**.