

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

Clécio S. Ramos^{1,2}(PQ), Harrald 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 diversas 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 cicloexano, 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/particular

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

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 confôrmberos quando comparados à fase gasosa e o meio apolar (cicloexano) (Tab. 2 e Fig. 2).

32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

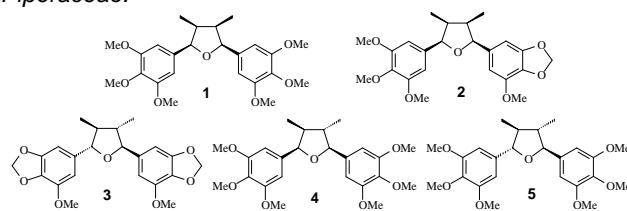


Figura 1. Estruturas das lignanas **1-5**.

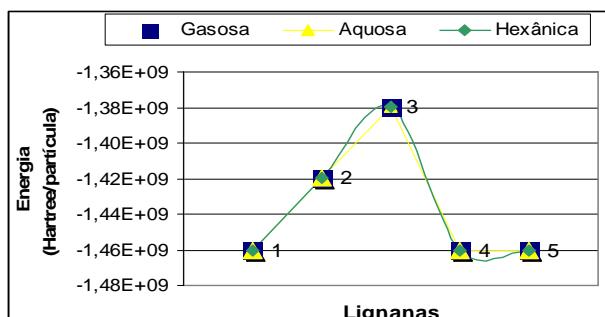


Figura 2. Energias das lignanas **1**, **4** e **5** em meio aquoso, cicloexano e em fase gasosa.

Constatou-se que as ligações de hidrogênio intramolecular C—H---O entre os grupos metoxílicos 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; 28^a SBQ. Poços de Caldas – Brasil, **2005**.

³Ramos, C. S; Tese, Instituto de Química da Universidade de São Paulo - SP **2006**.