

Atribuição inequívoca dos sinais de RMN de compostos policíclicos tipo gaiola (cage-like)

Layla R. Barbosa¹(IC), Roberta C. Salles¹(PQ), Valdemar Lacerda Jr.*¹ (PQ), Adilson Beatriz² (PQ), Felícia M. Ito² (PG) Sandro J. Greco¹(PQ), Reginaldo B. dos Santos¹ (PQ) e Eustáquio V. R. de Castro² (PQ) *E-mail: vljunior@cce.ufes.br

¹Laboratório de Pesquisas em Química Orgânica, DQUI, UFES, Av. Fernando Ferrari, 514, 29075-910, Vitória, ES;

²Departamento de Química -CCET-UFMS-Brasil

Palavras Chave: RMN, cage-like, assinalamento.

Introdução

Os compostos policíclicos (cage-like) contêm um ângulo de ligação incomum entre as ligações C-C-C tetraédricas que se encontram num valor significativamente diferente de 109,5°. Devido a esses aspectos estruturais peculiares, esses compostos vêm despertando grande interesse para estudos de atividades biológicas.¹ Um fator determinante no estudo dos compostos cage-like ou do tipo gaiola é o conhecimento correto de sua estrutura, já que podem interagir de maneira altamente específica com receptores biológicos.² A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, RMN, é uma das técnicas mais poderosas e versáteis de determinação estrutural. As estruturas desses compostos não são simples e um problema encontrado na análise dos espectros de RMN de ¹H e de RMN de ¹³C é a sobreposição de seus sinais, o que dificulta uma atribuição inequívoca dos sinais de RMN de ¹H e de RMN de ¹³C destes compostos, não sendo encontrado um estudo detalhado deste tipo na literatura. Este trabalho tem, então, por objetivo usar diferentes técnicas de RMN unidimensional e bidimensional, no intuito de realizar uma atribuição inequívoca dos sinais de RMN de ¹H e de RMN de ¹³C dos compostos cage-like **1** e **2**, Figura 1.

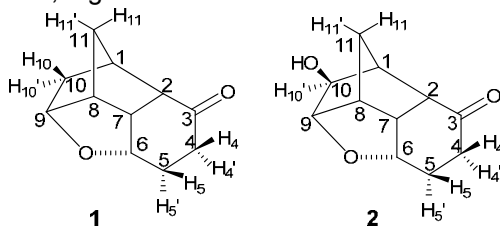


Figura 1. Compostos cage-like **1** e **2**.

Resultados e Discussão

Na atribuição inequívoca dos sinais de RMN dos compostos **1** e **2**, Figura 1, foram analisados os espectros de RMN 1D de ¹H, ¹³C{¹H}, DEPT-135 e 2D gCOSY, gHSQC, gHMBC e gNOESY. As principais atribuições se encontram na Tabela 1. No espectro de RMN de ¹H do composto **1** observa-se no espectro de RMN 2D de COSY que H₆ acopla com H₅, H_{5'} e H₇. Com base nessa atribuição foi possível fazer a distinção entre os carbonos C₄ e C₅ pelo espectro 2D de gHSQC. Utilizando o espectro 2D de HSQC, foi possível fazer a distinção entre os

sinais dos carbonos C₁₀ e C₁₁, apesar da pequena diferença entre seus deslocamentos químicos.

Tabela 1. Deslocamentos químicos de ¹H e ¹³C, δ (ppm).

C	Composto (1)		Composto (2)	
	δ(¹³ C)	δ(¹ H)	δ(¹³ C)	δ(¹ H)
1	39,3	2,43	46,0	2,44
2	51,2	2,60	48,1	2,55
4	35,1	H ₄ - 2,49	34,9	H ₄ - 2,36
		H _{4'} - 2,30		H _{4'} - 2,30
5	26,5	H ₅ - 2,20	26,0	H ₅ - 2,19
		H _{5'} - 1,87		H _{5'} - 1,86
6	74,4	4,26	75,7	4,28
7	43,5	2,54	42,3	2,50
8	49,1	2,93	47,3	2,94
9	79,6	4,44	87,3	4,06
10	37,2	H ₁₀ - 1,40	77,1	3,56
		H _{10'} - 1,48		
11	37,4	H ₁₁ - 1,55	32,3	H ₁₁ - 1,46
		H _{11'} - 1,34		H _{11'} - 1,97

Analisando-se o espectro de RMN de ¹H do composto **2**, é possível diferenciar os hidrogênios H₁, H₂ e H₇ através dos espectros 2D de gCOSY e gHMBC. A partir dessas conclusões foi possível, pelo espectro 2D de gHSQC, fazer as atribuições para os carbonos C₂, C₁ e C₇. A distinção entre os hidrogênios em 4 e 5 foi feita através do espectro de RMN 2D de gHMBC. Pela ampliação de uma região desse espectro observa-se que há um acoplamento entre os hidrogênios em 5 com o carbono C₇, que se encontram a três ligações. O mesmo não é possível de observar com os hidrogênios em 4, que se encontram a quatro ligações de C₇.

Conclusões

A atribuição dos sinais de RMN de ¹H e de RMN de ¹³C tiveram como suporte os experimentos 1D (RMN ¹H, RMN ¹³C{¹H} e DEPT-135) e os experimentos 2D (gCOSY, gHMBC, gHSQC e gNOESY), o que permitiu o assinalamento inequívoco de todos os sinais.

Agradecimentos

FAPES/FUNCITEC, CNPq, PPGQUI-UFES, FUNDECT/MS e LabPetro-DQUI/UFES.

¹ Ito, F. M.; Petroni, J. M.; de Lima, D. P.; Beatriz, A.; Marques, M. R.; Pessoa, C. do Ó; de Moraes, M. O.; Costa-Lotufo, L. V.; Magalhães, H. I. F. *Molecules* **2007**, *12*, 271-282.

² Ranganathan, D.; Thomas, A.; Haridas, V.; Kurur, S.; Madhusudan, P.; Roy, R.; Kunwar, A. C.; Sarma, A. V. S.; Vairamani, M. and Sarma. K. D. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3620.