

Análise conformacional de GB2a e xanthochymusideo extraídos das folhas de *Garcinia xanthochymus* (Clusiaceae)

Daniara Cristina Fernandes^{1*} (PG), Antonio Gilberto Ferreira² (PQ), Vanderlan da S. Bolzani¹ (PQ) e Dulce H. S. Silva¹ (PQ). daniaraf@gmail.com

1- NuBBE – Núcleo de Bioensaios, Biossíntese e Ecofisiologia de Produtos Naturais, Dep. Química Orgânica, Instituto de Química, c.p.355, CEP 14800-900, UNESP, Araraquara, SP, Brasil. 2- Departamento de Química, c.p.676, Rodovia Washington Luís, km 235, SP-310, CEP 13565-905, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

Palavras Chave: *Garcinia xanthochymus*, biflavonoides, análise conformacional.

Introdução

Garcinia xanthochymus é uma espécie da família Clusiaceae conhecida por produzir uma vasta variedade de biflavonóides¹. Muitos estudos revelaram que biflavonoides tipo 3→8'' apresentam espectros complexos à temperatura ambiente devido ao fenômeno do atropoisomerismo². O presente trabalho descreve a análise estrutural e conformacional dos biflavonoides GB2a (**1**) e xanthochymusideo (**2**) isolados das folhas de *G. xanthochymus*. Este é o primeiro relato da completa análise estrutural e conformacional de **1** e **2**.

Resultados e Discussão

A estrutura e comportamento conformacional de **1** e **2** foram analisados por meio de técnicas de RMN mono e bidimensionais obtidos em 25°C, 45°C, 65°C e 90°C em DMSO- *d*₆.

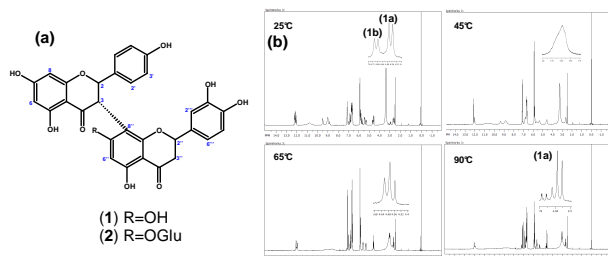


Figura 1. (a) Estruturas das substâncias isoladas das folhas de *G. xanthochymus*. (b) Experimento de RMN ¹H com temperatura variável da substância **1**.

No espectro de RMN ¹H de **1**, a temperatura ambiente, foram observados sinais duplicados e pareados referente à mistura de conformêros na razão 1:0.75 (**1a:1b**). Entretanto, em temperaturas superiores (45°C, 65°C e 90°C) observou-se que os sinais duplos tenderam a aproximar-se (alargamento dos picos), coalesceram (pico único alargado) e por último obteve-se dois dubletos, mas com uma proporção diferente da original, predominando o conformêro majoritário **1a** (**Figura 1b**).

O aquecimento acelera a velocidade de interconversão, fazendo com que seja superada mais facilmente a barreira energética, favorecendo

a formação exclusiva de um dos conformêros.

A estabilidade da conformação rotacional foi definida a partir da correlação espacial (NOESY-1D) entre H-2'' e H-3 e H-2'/6' no conformêro principal, e entre HO-4' e HO-7'', HO-4''' e H-6 e OH-7 no conformêro minoritário. Estes dados indicam claramente que o conformêro majoritário (**1a**) possui a unidade da flavanona AIIICIIBII estendida sob o plano dos anéis AICI da unidade I. O conformêro minoritário (**1b**) apresenta os anéis AIIICIIBII abaixo do plano dos anéis AICI da unidade I (**Figura 2**). O mesmo resultado foi obtido para o composto **2**, sob mesmas condições de temperatura e concentração. As características espectrais (proporção relativa, *J*, δ) dos dois conformêros foram similares quando utilizados diferentes solventes como acetona-*d*₆ e CD₃OD.

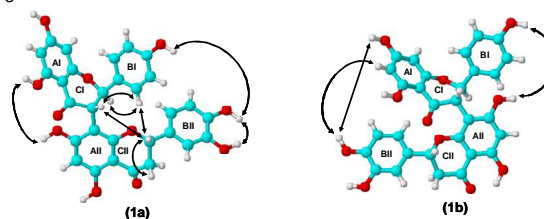


Figura 2. Principais interações nOe (\leftrightarrow) para os conformêros **1a** e **1b** do biflavonóide GB2a.

Conclusões

A completa elucidação estrutural e análise do comportamento rotacional de **1** e **2** foram realizadas com sucesso através do experimento dinâmico de RMN 1D e 2D sob condições de temperaturas variáveis. Os biflavonoides tipo 3→8'' representam uma importante classe com atividade farmacológica e biológica, além de atrair especial interesse para o estudo da localização, geometria e estereoquímica da ligação interflavonoídica devido aos arranjos conformacionais que as moléculas podem assumir.

Agradecimentos

À FAPESP, CNPQ, NuBBE e BIOTA-FAPESP.

¹Baggett, S. et al. *Journal of Natural Products*, 2005, 68, 354.

²Li, X. C. et al. *Tetrahedron*, 2002, 58, 8709.