

Avaliação do protocolo GIAO-B3PW91/cc-pVTZ//B3PW91/cc-pVDZ no cálculo de deslocamentos químicos de iridóides

Juliana Stampa Machado Coimbra (IC)*, Rafael Franco Duarte (PG), Fabio L. P. Costa (PG), Mauro B de Amorim (PQ). *juliana.quimica@hotmail.com

¹Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais – Centro de Ciências da Saúde – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Palavras Chave: RMN, iridóides, configuração relativa.

Introdução

Em publicação recente, Lin e colaboradores^[1] revisaram, com base em dados de raios-X, a estrutura inicialmente proposta para um iridóide clorado isolado de *Valeriana jatamansi* e *V. officinalis*, de 7-*epi*-1,5-diidroxi-3,8-epoxivaleclorina (**1**, Figura) para o seu epímero 1,5-diidroxi-3,8-epoxivaleclorina (**2**).

Considerando a importância dessa classe de produtos naturais^[2] e nossa experiência no desenvolvimento de protocolos de cálculo teórico de deslocamentos químicos,^[3] neste trabalho descrevemos a aplicação do protocolo GIAO-B3PW91/cc-pVTZ//B3PW91/cc-pVDZ para o cálculo de deslocamentos químicos de RMN de ¹³C da 1,5-diidroxi-3,8-epoxivaleclorina e seu epímero no carbono, como avaliação de sua eficácia na determinação de configurações relativas de iridóides.

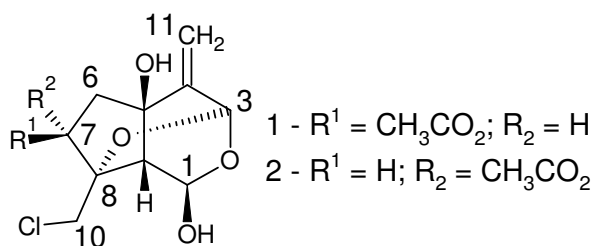


Figura. 1,5-diidroxi-3,8-epoxivaleclorina (**1**) e seu epímero (**2**)

Resultados e Discussão

Para ambos os epímeros, foi realizada uma busca conformacional utilizando o método de Monte Carlo com o campo de forças MMFF, que, depois de terem suas energias calculadas, sem otimização de geometria, em nível B3LYP/6-31GG(d), resultou na seleção de cinco conformeros para **1** e quatro para **2**, os quais representaram mais de 99% da população total. Estes foram submetidos à otimização de estrutura, utilizando a metodologia B3PW91/cc-pVDZ. Em seguida, foram calculados os deslocamentos químicos de RMN ¹³C utilizando as metodologias de Costa *et al.*^[3]. Os valores obtidos para cada um dos epímeros e os

determinados experimentalmente são mostrados na Tabela a seguir.

Tabela. Deslocamentos químicos de ¹³C (em ppm)

	1*	2*	Exp.
C1	95,75	91,91	90,5
C3	98,50	93,34	94,1
C4	164,55	159,19	151,5
C5	80,82	79,36	77,4
C6	47,99	45,43	46,5
C7	78,44	71,91	74,6
C8	85,84	85,51	82,5
C9	47,61	46,03	46,6
C10	51,86	48,82	45,5
C11	112,59	108,79	108,4
C29	175,65	168,52	169,7
C31	19,57	19,72	21,0

*Valores calculados para **1** e **2**

Uma simples inspeção na tabela é possível perceber que os resultados para os núcleos de ¹³C apontam a configuração **2** como epímero correto. Além disso, ressaltamos que os valores de desvio médio absoluto (MAD) dos deslocamentos químicos obtidos para o epímero **2** (2,11 ppm) é aproximadamente metade daqueles observados para a configuração **1** (4,18 ppm).

Conclusões

Os dados obtidos mostram claramente a adequação do protocolo empregado na diferenciação entre os iridóides epiméricos aqui tratados, sem necessidade de uso difração de raios-X, uma técnica experimental de aplicação mais complexa e difícil. Nos permitimos pressupor, portanto, o seu uso potencial para a determinação de configurações relativas de iridóides em geral.

Agradecimentos

Ao CNPq.

¹ Lin, S. *et al.* *J.Nat.Prod.* **2010**, *73*, 1723.

² Dinda, B.; Chowdhury, D. R.; Mohanta, B. C. *Chem. Pharm. Bull.* **2009**, *57*, 765.

³ Costa, F. L. P. *et al.* *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 972.