

# Determinação da configuração relativa de um triterpeno utilizando cálculos de deslocamentos químicos com a metodologia GIAO-HDFT

Ana Carolina F. de Albuquerque (IC)<sup>1\*</sup>, Fabio L. P. Costa (PG)<sup>1</sup>, Ricardo M. G. Borges (PG)<sup>1</sup>, Mauro B de Amorim (PQ)<sup>1</sup>, Antônio Jorge R. da Silva (PQ)<sup>1</sup>. \*anacarol\_albuquerque@hotmail.com

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

Palavras Chave: RMN, triterpenos, configuração relativa.

## Introdução

Os triterpenos são uma importante classe de produtos naturais encontrados em diversas espécies vegetais. Estes compostos possuem importantes atividades biológicas, tais como: atividades anti-neoplásicas e antiinflamatórias.<sup>1</sup>

Neste estudo, o composto alvo é um derivado do ácido oleanólico: uma aglicona constituída de uma mistura de saponinas isolada de *Chiococca Alba* (L.) Hitch.<sup>2</sup> Estas saponinas são responsáveis pelas atividades medicinais desta planta, como atividades anti-reumática, purgativa, diurética e antiviral.<sup>3</sup> Além disso, há várias hipóteses de que haja uma correlação entre as funções biológicas e a estrutura da aglicona.

Neste trabalho, nosso objetivo é aplicar protocolos de escalonamento de deslocamento químico para o cálculo de deslocamentos químicos de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C em nível GIAO-B3PW91/ccpVDZ//B3PW91/cc-pVDZ, para permitir a confirmação da estrutura dessa aglicona (figura).

## Resultados e Discussão

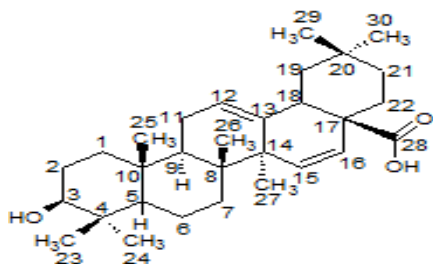


Figura. Estrutura da aglicona.

Neste trabalho, estudamos duas configurações relativas para o estereocentro 5: hidrogênio 5 em posição axial (configuração 1) e hidrogênio 5 em posição equatorial (configuração 2). Para ambas configurações, foi realizada uma busca conformacional utilizando o método de Monte Carlo com o campo de forças MMFF, que resultou, para ambos os diastereoisômeros, na seleção de 6 conformeros, os quais representaram mais de 99% da população total. Destes, foram selecionados aqueles com energia relativa de, no máximo, 3 kcal/mol acima daquele de menor energia, para a otimização de estrutura, utilizando a metodologia B3PW91/cc-pVDZ. Em seguida, foram calculados

os deslocamentos químicos de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C utilizando as metodologias de Baldrige *et al.*<sup>4</sup> e Costa *et al.*<sup>5</sup>, respectivamente. Finalmente, foram calculados parâmetros estatísticos, comparando os resultados teóricos com os dados experimentais, para ambas as configurações, como o desvio absoluto médio (MAD), o desvio médio quadrático (RMS), o coeficiente linear ( $r^2$ ), a inclinação (a) e a interceptação (b) (tabela), de modo a avaliar os resultados obtidos.

Tabela. Dados estatísticos.

Dados Estatísticos	RMN <sup>13</sup> C	RMN <sup>1</sup> H
<b>Configuração 1</b>		
$r^2$	0,9834	0,9479
a	1,0007	0,9380
b	-0,6664	-0,4416
MAD/RMS	3,79/5,52	0,61/0,67
<b>Configuração 2</b>		
$r^2$	0,9970	0,9702
a	1,0009	0,9252
b	-1,0474	-0,2804
MAD/RMS	1,81/2,52	0,47/0,52

Uma simples inspeção na tabela é possível perceber que os resultados para os núcleos de <sup>13</sup>C apontam a configuração 2 como a aglicona isolada. Constata-se que os valores de MAD e RMS são aproximadamente metade daqueles observados para a configuração 1, o que é refletido no valor de  $r^2$ . Infelizmente os cálculos para os núcleos de <sup>1</sup>H não foram concludentes, pois esses erros são muito similares em ambas configurações.

## Conclusões

Os resultados de <sup>13</sup>C mostraram que a aglicona isolada corresponde a configuração 2. Os de <sup>1</sup>H não permitiram chegar a uma conclusão, pois os valores de MAD e RMS são praticamente iguais.

## Agradecimentos

Ao CNPq e FAPERJ.

<sup>1</sup>Singh, G. B.; *et al.* J. Pharm. Pharmacol. **1992**, 44, 456.

<sup>2</sup>Borges, R.M.; *et al.* J. Braz. Chem. Soc. **2009**, 20, 9, 1738.

<sup>3</sup>Bolzani, V.S.; *et al.* Rec. Res. Develop. in Phytochem.. **2001**, 5.

<sup>4</sup>Baldrige, K. K.; *et al.* J. Phys. Chem. A. **1999**, 103, 4038.

<sup>5</sup>Costa, F. L. P.; *et al.* J. Phys. Org. Chem. **2010**, 23, 972-977.