

Determinação estrutural de derivados carbonílicos de sesquiterpenos com esqueleto Ishwarano por modelagem molecular.

Fernando M. S. Junior¹ (PG)*, Fábio L.P. Costa¹ (PQ), Leosvaldo S. M. Velozo¹ (PQ), Maria Auxiliadora C. Kaplan¹ (PQ), Mauro B. de Amorim¹ (PQ).

* Nando.martins@ig.com.br

1-Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciências da Saúde, Bloco H, CEP 21.941-590.

Palavras Chave: Infravermelho, DFT, sesquiterpeno, Ishwarone

Introdução

Sesquiterpenos com esqueleto Ishwarano são raros¹ e já foram relatados na literatura derivados carbonílicos como as 3- e 8-Ishwaronas (Figuras 1 e 2).^{1,2} Recentemente, foi isolado da piperácea *Peperomia blanda* (Jacq.) Humb. Bonpl. and Kunth um sesquiterpeno que apresenta esqueleto análogo.

Para distinguir a estrutura correta do produto natural isolado, foram realizadas as análises físico-químicas usuais (p.f., rotação ótica, espectroscopias IV e RMN), bem como a comparação do espectro de infravermelho obtido experimentalmente com aqueles calculados teoricamente, que é aqui relatada. Para tal utilizamos a teoria do funcional de densidade (DFT), com o funcional híbrido B3LYP, descrito na literatura como apropriado para análise de frequências vibracionais, e realizamos uma pesquisa com as bases de Dunning de duplo e triplo-zeta (cc-pVnZ e AUG-cc-pVnZ, n = D e T) utilizando um fator de escalonamento adequado,³ de modo a determinar a mais adequada à reprodução das frequências vibracionais obtidas experimentalmente.

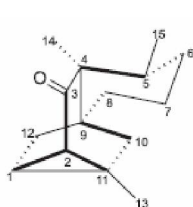


Figura 1. 3-Ishwarone

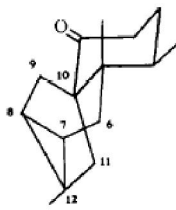


Figura 2. 8-Ishwarone

Para gerar o espectro teórico, as intensidades de absorção, que são calculadas como intensidades de IV (km/mol), foram convertidas em absortividade molar, ϵ° (L/mol·cm) utilizando a equação:

$$\epsilon^\circ = 100 I / 2.303 \pi \Delta$$

onde I é a intensidade de absorção em km/mol e Δ é a largura de banda. Para simular o espectro foi utilizada uma forma de banda lorentziana com a largura de banda apropriada (de 5 a 10 cm^{-1}) como segue:⁴

$$E(\nu) = \Delta^2 \epsilon^\circ / [\Delta^2 + (\nu - \nu_0)^2]$$

Resultados e Discussão

Figura 3: Espectro obtido teoricamente em nível DFT B3LYP/cc-pVTZ para a 3-Ishwarona

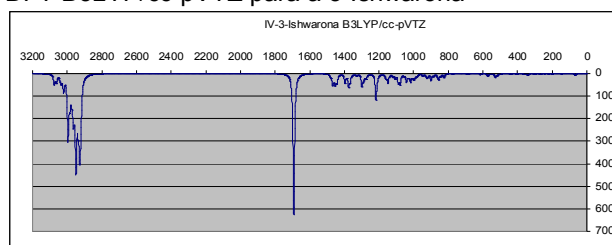


Tabela 1. Comparação da frequência vibracional correspondente ao grupo carbonila do espectro teórico e experimental.

base	03-Ishwarone	08-Ishwarone	Exp.
Aug-cc-pVDZ	1678,32	1705,27	1670 cm^{-1}
cc-pVTZ	1691,27	1716,83	

Conclusões

Comparando os espectros calculados teoricamente para as 3- e 8-Ishwaronas com o espectro obtido experimentalmente para amostra em questão, foi possível confirmar que a mesma se tratava do isômero 3-Ishwarone.

Agradecimentos

Ao CNPq

¹J. H. G. Lago, *et al.* J. Braz. Chem. Soc., Vol. 18, No. 3, 638-642, 2007

²Fuhrer H.; *et al.*, Tetrahedron, Vol. 26, pp 2371-2390, 1970.

³Sinha *et al.* J. Phys. Chem. A, 108, 9213-9217, 2004

⁴K. W. Bush ; M. A. Bush, Chiral Analysis, 1ª edição, Elsevier, Cap. 14, 2006