

## Atribuição da configuração completa do (2R,3R,4S)-lioniresinol 2 $\alpha$ -O- $\alpha$ -L-fucopiranosídeo-3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glicopiranosídeo por DCE e CG-EM

Helvécio M. Santos Júnior (PG)<sup>1</sup>, Denilson F. Oliveira (PQ)<sup>1\*</sup>, Ricardo M. Borges (PQ)<sup>2</sup>.  
\*denilson@dqi.ufla.br

<sup>1</sup> Departamento de Química, Laboratório de Produtos Naturais, Universidade Federal de Lavras.

<sup>2</sup> Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Palavras Chave: *Chrysophyllum gonocarpum*, ECD, TD-DFT, CGAR.

### Introdução

Com vistas a contribuir para o desenvolvimento de novos produtos para o controle de fungos fitopatogênicos, submeteu-se o extrato da planta *Chrysophyllum gonocarpum* a processos de fracionamento por métodos cromatográficos, o que resultou no isolamento de várias substâncias, dentre as quais se encontrava a estrutura **2** [(2R,3R,4S)-lioniresinol 2 $\alpha$ -O- $\alpha$ -L-fucopiranosídeo-3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glicopiranosídeo] (Figura 1) que, segundo as análises realizadas, era inédita. Como havia dúvidas sobre a configuração absoluta da mesma, o objetivo deste trabalho foi determiná-la pelo emprego da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e de dicroísmo circular eletrônico (DCE).

### Resultados e Discussão

Inicialmente, visando confirmar a presença de uma unidade de fucose na estrutura **2**, esta foi hidrolisada com uma solução a 1% de TFA e submetida a derivatização com anidrido acético e 4-dimetilaminopiridina. Os produtos foram analisados por CG-EM (coluna DB-5 MS)<sup>1</sup>, o que permitiu confirmar a presença de unidades de glicose e de fucose. Utilizaram-se glicose, fucose e ramnose como padrões em tais análises. As configurações relativas dos carbonos 2-4 de **2** foram previamente determinadas por ROESY e J<sup>3</sup> escalar como sendo 2R\*,3R\*,4S\*. Para determinar as configurações absolutas, primeiro se comparou o espectro de DCE de **2** em água com o da estrutura **1** (nas mesmas condições), que já tinha sido descrita na literatura e que também foi isolada de *C. gonocarpum* (Figura 1). Concluiu-se então, que **2** possuía configuração 2R\*,3R\*,4S\*. Este resultado está de acordo com o fato desta classe de lignanas (glicosiladas ou não) com a mesma orientação do grupo aril em C-4, terem comportamento análogo ao de **2** e **1** no espectro de DCE (Figura 2), em torno de 273 e 287 nm. Para confirmar tal resultado, submeteu-se a estrutura **2** a busca conformacional por dinâmica molecular (campo de força: MMFF94), considerando o solvente implicitamente<sup>2</sup>, e minimizaram-se as 33 conformações mais estáveis (até 14,1 KJ/mol de diferença em relação a de menor energia) com método semi-empírico (RM1), considerando o solvente implicitamente (COSMO)<sup>3</sup>. A conformação mais estável (todas as outras tinham mais de 18

KJ/mol de energia em relação a mais estável) foi minimizada por DFT no nível de cálculo B3LYP/Def2-TZVPP/RICOSX, também empregando COSMO<sup>4</sup>. As potências rotacionais da estrutura otimizada foram calculadas por TD-DFT, com o mesmo nível de cálculo, para serem convertidas no espectro de DCE pelo emprego de funções Gaussianas ( $\sigma = 0,16$  eV)<sup>5</sup>. Como se pode observar (Figura 2), o resultado obtido é coincidente com o experimental, o que confirma as configurações dos carbonos 2-4 da substância **2**.

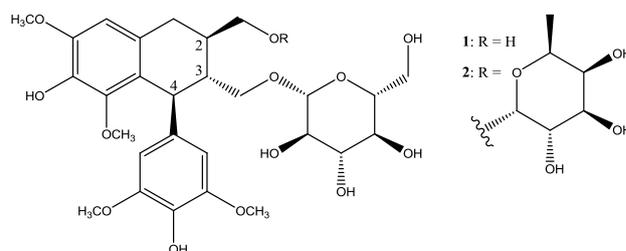


Figura 1. Substâncias isoladas de *C. gonocarpum*.

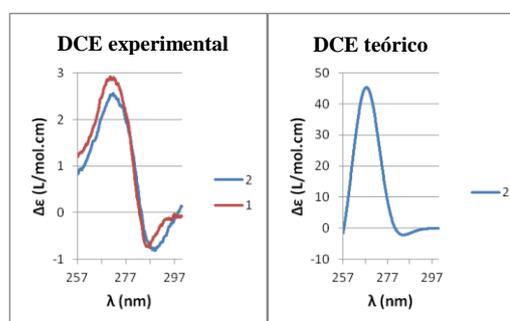


Figura 2. Espectros de DCE de **2** e de **1**.

### Conclusões

Confirmou-se que a estrutura **2** corresponde ao (2R,3R,4S)-lioniresinol 2 $\alpha$ -O- $\alpha$ -L-fucopiranosídeo-3 $\alpha$ -O- $\beta$ -D-glicopiranosídeo.

### Agradecimentos

Pesquisa desenvolvida junto ao Centro Nacional de Supercomputação (CESUP) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

<sup>1</sup> J Braz Chem Soc 20, 1738, 2009.

<sup>2</sup> J Computer-Aided Mol Design 25, 777, 2011.

<sup>3</sup> MOPAC-2009.

<sup>4</sup> ORCA 2.8.0.

<sup>5</sup> SPECDIS 1.51.