

Um estudo teórico dos deslocamentos químicos de ^{13}C RMN da família dos Heliananos

Lucas H. Martorano ^{1,†}(PG), Rodolfo G. Fiorot (PQ)², Carlos Magno R. Ribeiro ¹ (PQ), José W. M. Carneiro ¹ (PQ), Alessandra L. Valverde ¹ (PQ)*, Fernando M. S. Junior ¹ (PQ)*.

¹ Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói - RJ.

² Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Rio de Janeiro.

E-mail: alessandravalverde@id.uff.br / fernando_martins@id.uff.br

Palavras Chave: *Produtos naturais, DFT, RMN.*

Introdução

Em 1997, foi isolado da esponja marinha *Haliclona fascigera* uma substância que apresentava um novo esqueleto carbônico: (+)-Helianano (Figura 1).¹ A estrutura proposta foi elucidada através de diversos estudos de RMN. A descoberta da presença desse novo tipo de esqueleto chamou a atenção de grupos sintéticos em todo o mundo. O grupo liderado por Pettus, adotou uma elegante estratégia para o fechamento do anel, tendo sucesso na elaboração da estrutura proposta originalmente.² Entretanto, os dados de RMN da molécula sintética não coincidiam com os dados obtidos do produto natural isolado. Portanto, este grupo concluiu que a substância originalmente isolada e a sintética apresentavam estruturas diferentes. Assim, seus esforços sintéticos levaram a uma especulação de que o composto previamente isolado, identificado como helianano, era de fato o curcudiol, repudiando a existência da família dos heliananos.² No entanto, vários grupos de pesquisa defendem que a estrutura inicialmente proposta como helianano não pode ser descartada totalmente, sendo necessário mais análises.³ Este problema estrutural permanece sem solução até hoje. Desta forma, de acordo com nosso interesse no desenvolvimento e na aplicação de novas ferramentas para elucidação estrutural de produtos naturais que apresentam um esqueleto complexo por meio de cálculos mecânico-quânticos de deslocamentos químicos de RMN, e levando em consideração o fato de existir uma possibilidade remota de avaliar a estrutura do helianano experimentalmente, decidimos abordar esta questão computacionalmente.

Resultados e Discussão

Os cálculos de deslocamento químico de ^{13}C RMN para o helianano e para o curcudiol foram realizados através da teoria do Funcional da Densidade acoplado ao do método GIAO (GIAO-HDFT), em nível de teoria GIAO/mPW1PW91/6-31G(d)//mPW1PW91/6-31G(d)⁴ utilizando o pacote de software Gaussian 09.⁵



Figura 1. Estrutura do Helianano e Curcudiol.

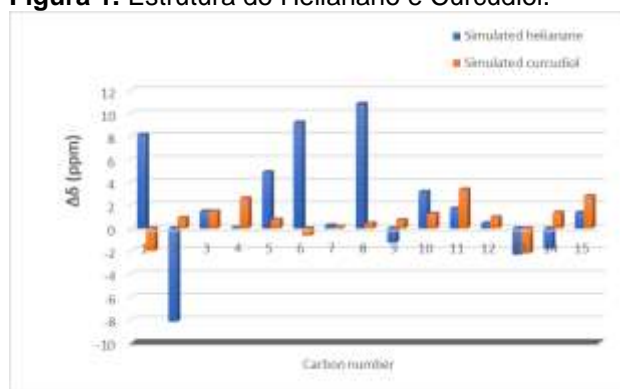


Figura 2. Comparação das diferenças dos deslocamentos químicos de ^{13}C RMN, das estruturas acima com o produto natural isolado.

Conclusões

Nossas análises sugerem que as substâncias, natural e sintética, realmente apresentam estruturas diferentes, compatível com a proposta feita pelo grupo de pesquisa liderado por Pettus.

Agradecimentos

Aos órgãos de fomento CNPq e CAPES.

¹ Macias *et al.* Tetrahedron Lett. **1993**, 34, 1999–2002.

² Green *et al.* Org. Lett. **2011**, 13, 5500–5503

³ Sarkar *et al.* Curr. Org. Chem. **2018**, 22, 18–56

⁴ Costa *et al.* J. Comput. Theor. Nanos. **2014**, 11, 1–7.

⁵ Frisch *et al.* Gaussian 09; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, **2009**