

Estrutura Cristalina de Derivado do Alcalóide Pirrolizidínico Retronecina

Fábio Lazzarotto de Oliveira (PG), Tiago Neppe (PG), Ricardo Aparício (PQ), Ronaldo Aloise Pilli (PQ)

Instituto de Química, Universidade estadual de Campinas (UNICAMP) - 13083-970.

Palavras Chave: Alcalóide pirrolizínico, Recristalização, Determinação estrutural, Cristalografia.

Introdução

Alcalóides pirrolizidínicos compreendem uma ampla classe de produtos naturais caracterizados pela presença de um sistema heterocíclico 1-azabicyclo-[3,3,0]octano. São compostos produzidos para a defesa das plantas e encontrados regularmente em quatro famílias: Asteraceae, Boraginaceae, Apocynaceae e Fabaceae particularmente no gênero *Crotalaria*^[1]. A ingestão acidental de comida contaminada ou intencional através do uso de medicamentos naturais, chás ou suplementos alimentares é a maior fonte de exposição das pessoas a estes alcalóides^[2]. Por apresentarem diversas atividades biológicas e complexos esqueletos estruturais se tornaram alvos de interesse para os químicos orgânicos sintéticos.

Resultados e Discussão

Visando realizar a síntese do esqueleto básico de uma nova classe de alcalóides pirrolizidínicos utilizamos a metodologia descrita no trabalho de Hanselmann^[3], a qual permitiu obter o composto 1.

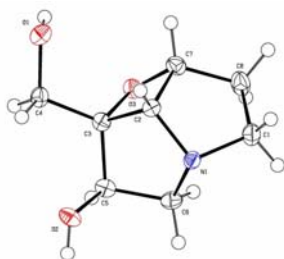


Figura 1. Representação Ortep do composto 1.

Apesar dos dados espectroscópicos de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C obtidos para o composto obtido em nosso laboratório serem condizentes com os dados apresentados na tese de Hanselmann, a sua clivagem oxidativa da ligação 1,2-diol supostamente presente nunca poder ser alcançada. A fim de estabelecer a estrutura do composto obtido realizou-se a cristalização do produto através da diluição em etanol, adição de éter etílico e repouso a 5°C. A coleta de dados foi realizada em temperatura criogênica, num difratômetro Bruker Kappa Apex II Duo, utilizando fonte de Cu em $\lambda = 1.542$. Os dados foram reduzidos e analisados utilizando-se o software Apex II (Bruker). A estrutura foi refinada e analisada com Shelx97 e Platon^[4,5,6]. Em seguida encontram-se tabelas com os principais parâmetros estruturais e com os comprimentos das ligações do composto 1.

Tabela 1. Dados cristalográficos e parâmetros usados nos procedimentos de resolução da estrutura cristalina do composto 1.

Dados Cristalográficos	Composto
Fórmula/mW	C ₈ H ₁₃ N O ₃ (171.19)
Grupo espacial	P2(1)2(1)2(1)
a (Å)	5.9540 (2)
b (Å)	9.8294 (3)
c (Å)	13.9338 (4)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
Z	4
T (K)	100
μ (mm ⁻¹)	0.889
S	0.811
R ₁	0.0319
R[F ² > 2 σ (F ²)]	0.0309
wR(F ²)	0.0884
Parâmetro de Flack (x)	0.08 (0.20)
Parâmetro de Hooft (y)	0.09 (0.04)

Tabela 2. Comprimentos das ligações do composto 1

O1-C4	1.4201(16)	O1-H1	0.84
O2-C5	1.42379(15)	O2-H2	0.84
O3-C3	1.4688(14)	O3-C7	1.4712(15)
N1-C1	1.4847(16)	N1-C2	1.4859(17)
N1-C6	1.4976(16)	C1-C8	1.549(2)
C1-H1A	0.99	C1-H1B	0.99
C2-C3	1.5826(18)	C2-C7	1.5330(17)
C2-H2A	1.0	C3-C4	1.5194(17)
C3-C5	1.5210(18)	C4-H4A	0.99
C4-H4B	0.99	C5-C6	1.5202(19)
C5-H5	1.0	C6-H6A	0.99
C6-H6B	0.99	C7-C8	1.5247(19)
C7-H7	1.0	C8-H8A	0.99
C8-H8B	0.99		

Conclusões

O composto 1 foi sintetizado a partir da retronecina. Os cristais obtidos permitiram determinar sua estrutura cristalina por difração de raios X como representado na Figura 1. Embora o parâmetro de Flack esteja próximo a zero, seu desvio padrão é relativamente alto. Por outro lado, o parâmetro de Hooft calculado com base em estatística Bayesiana das diferenças anômalas, também está próximo a zero, porém, com desvio padrão muito menor. Em conjunto, estes resultados indicam que a estrutura absoluta apresentada está correta.

Agradecimentos

Este trabalho é suportado pelo CNPq e FAPESP.

¹ Reinhard, A.; et. al. *J. Chem. Ecol.*, **2009**, *35*, 1086–1095.

² Dai, J.; Zhang, F.; Zheng, J., *Chemico-Biological Interactions*, **2010**, *183*, 49–56.

³ Hanselmann, R. *Synthetic approaches to Thelepogine and Hadinecine*, Alberta, Department of Chemistry, University of Calgary, 1996, Tese de Doutorado, 139p.

⁴ Sheldrick, G. M. (1997), SHELX97, University of Göttingen, Germany.

⁵ Flack, H. D. (1983), *Acta Cryst. A*, *39*:876–881

⁶ Hooft, R. W. W., Straver, L. H. & Spek, A. L., *J. Appl. Cryst.* (2008), *41*:96–103.