

Determinação Estrutural por Cristalografia de Raios-X de um Intermediário chave para a síntese de aza-açúcares e ceramidas.

Fábio Lazzarotto de Oliveira (PG), Nathalia Christina Gonçalves Yamakawa (PG), Ricardo Aparício (PQ), Fernando Coelho (PQ).

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

Palavras Chave: Determinação estrutural, Recristalização, Cristalografia e Aduto de Morita-Baylis-Hillman.

Introdução

Grupos protetores são amplamente utilizados em síntese orgânica, no entanto, podem criar dificuldades durante a caracterização espectral. Por exemplo, quando utilizamos um carbamato, a análise por RMN fica comprometida pela formação de rotâmeros, o que requer a aquisição do espectros em altas temperaturas. Por outro lado, grupos protetores¹ podem ser utilizados como artifícios para cristalização e obtenção de monocristais, auxiliando na determinação de estrutura e estereoquímica relativa e absoluta de diversas moléculas a partir da técnica de difração de Raios-X.

Sendo assim, o presente trabalho visou a confirmação estrutural de um intermediário chave para a síntese de aza-açúcares a partir de um aduto de Morita-Baylis-Hillman. Aza-açúcares são importantes inibidores de glicosidase, e podem ser utilizados como substrato para a preparação de ceramidas naturais, com atividade anti-epiléptica.²

Resultados e Discussão

Dois métodos de recristalização foram empregados: primeiramente a evaporação lenta do solvente (clorofórmio, éter etílico, pentano) e consequente saturação da solução induzindo a formação de cristais. O segundo método que consistiu da difusão lenta de um solvente apolar (hexano) em um solvente polar (acetato de etila) a baixa temperatura (0°C). Esse método diminui lenta e gradualmente a polaridade da solução, diminuindo a solubilidade da amostra e proporcionando a formação lenta de cristais, melhorando a qualidade dos cristais formados.³

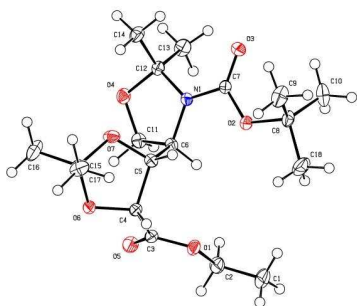


Figura 1. Representação Ortep do Terc-butil 4 [(4,5)-5-etoxicarbonila-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il]-2,2-dimetiloxazolidina-3-carboxilato.

A forma cristalina do intermediário chave para a síntese de aza-açúcares e ceramidas (IAC) cristalizou-se no grupo espacial P-1, com duas moléculas por cela unitária. A coleta de dados foi realizada em temperatura criogênica, num difratômetro Bruker Kappa Apex II Duo, utilizando fonte de molibdênio em um tubo selado com monocromador Triumph. 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}. Os principais parâmetros são apresentados na Tabela 1.

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

Fórmula/mW	C ₁₈ H ₃₁ NO ₇ (373.44)
Grupo espacial	P-1
a (Å)	10.2878 (4)
b (Å)	10.3227 (8)
c (Å)	10.7898 (4)
α (°)	103.797 (3)
β (°)	113.966 (2)
γ (°)	94.249 (3)°
Z	2
T (K)	100(2)
μ (mm ⁻¹)	0.10
S	1.04
R ₁	0.0661
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.046
wR(F ²)	0.135
S	1.043

Conclusões

O intermediário chave para a síntese de aza-açúcares e ceramidas foi cristalizado e sua estrutura foi determinada por meio de difração de raios-x, observando que se trata de um cristal racêmico.

Agradecimentos

Este trabalho é suportado pelo CNPq e FAPESP.

¹ Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1991.

² a) Gomes, M. M. J. *Epilepsy Clin. Neurophysiol* **2006**, *12*, 161-167.
b) Ribes, C.; Falomir, E.; Carda, M.; Marco, J. A. J. *Org. Chem.* **2008**, *73*, 7779-7782.

³ Cunha, S. *Química Nova*. **2008**, *31*, 906-909.

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

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

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