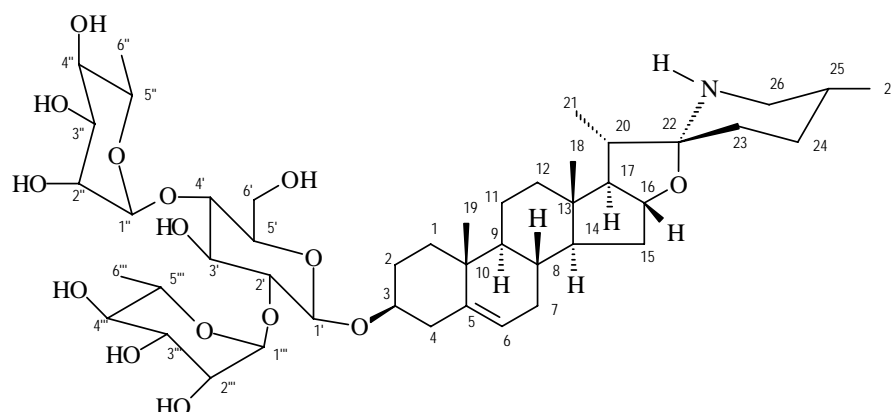


Figura II.44. Espectro de RMN HMQC (^1H - 500 MHz, ^{13}C - 125 MHz, Piridina- d_5) da substância **11** (*epi*-Solamargina)



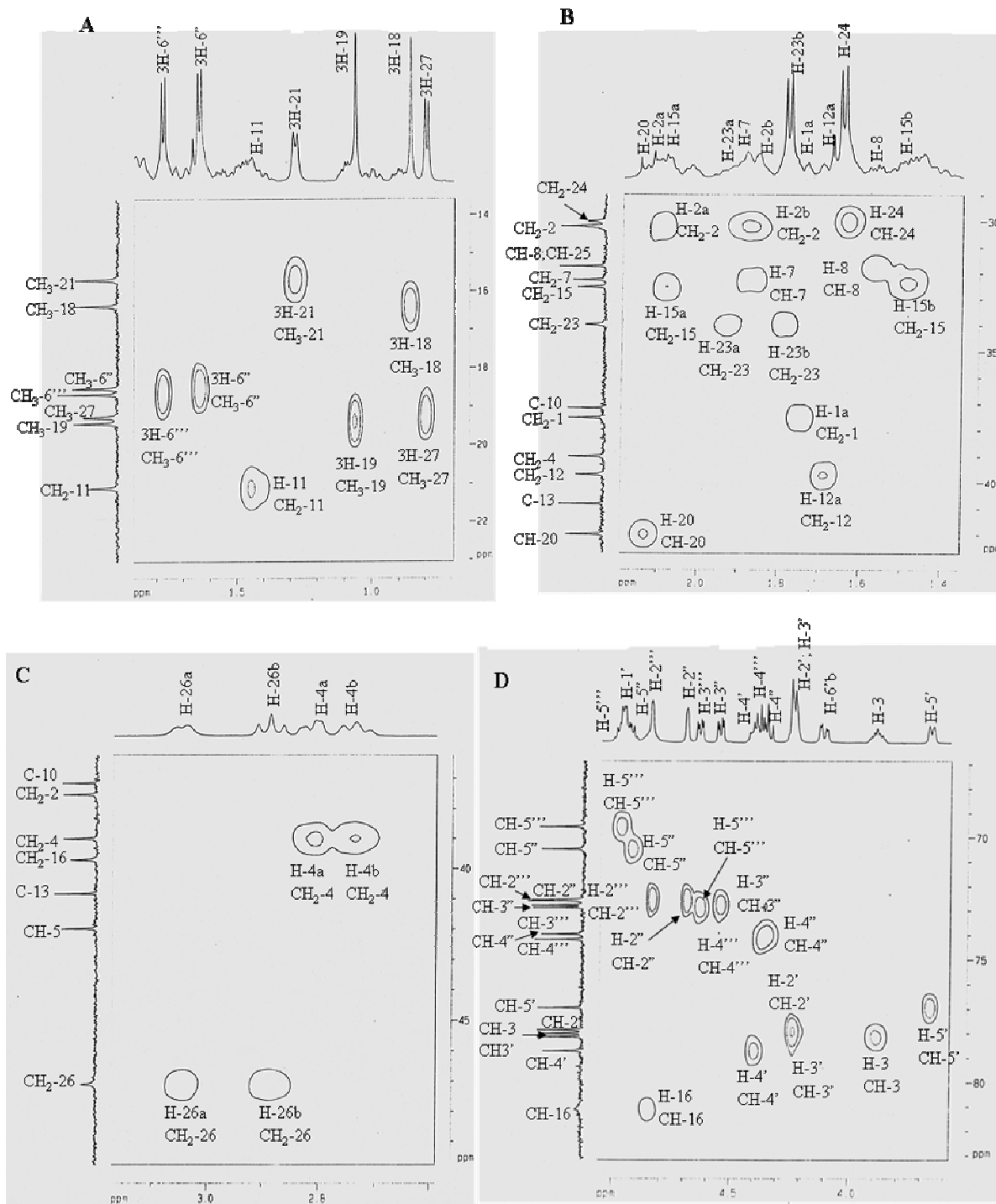
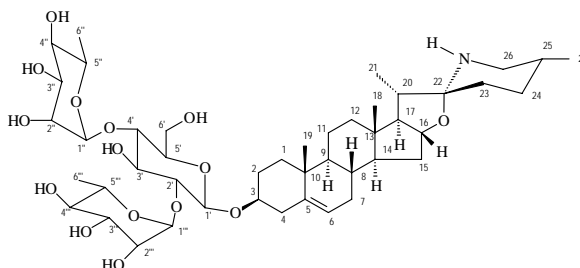


Figura II.45. Espectro de RMN HMQC (^1H - 500 MHz, ^{13}C - 125 MHz, Piridina- d_5) da substância **11** (*epi*-Solamargina). Regiões ampliadas: **A** (δ 0,7-1,9x14-23 ppm), **B** (δ 1,4-2,2x29-42 ppm), **C** (δ 2,6-3,2x36-50 ppm) e **D** (δ 3,6-5,0x67-83 ppm)



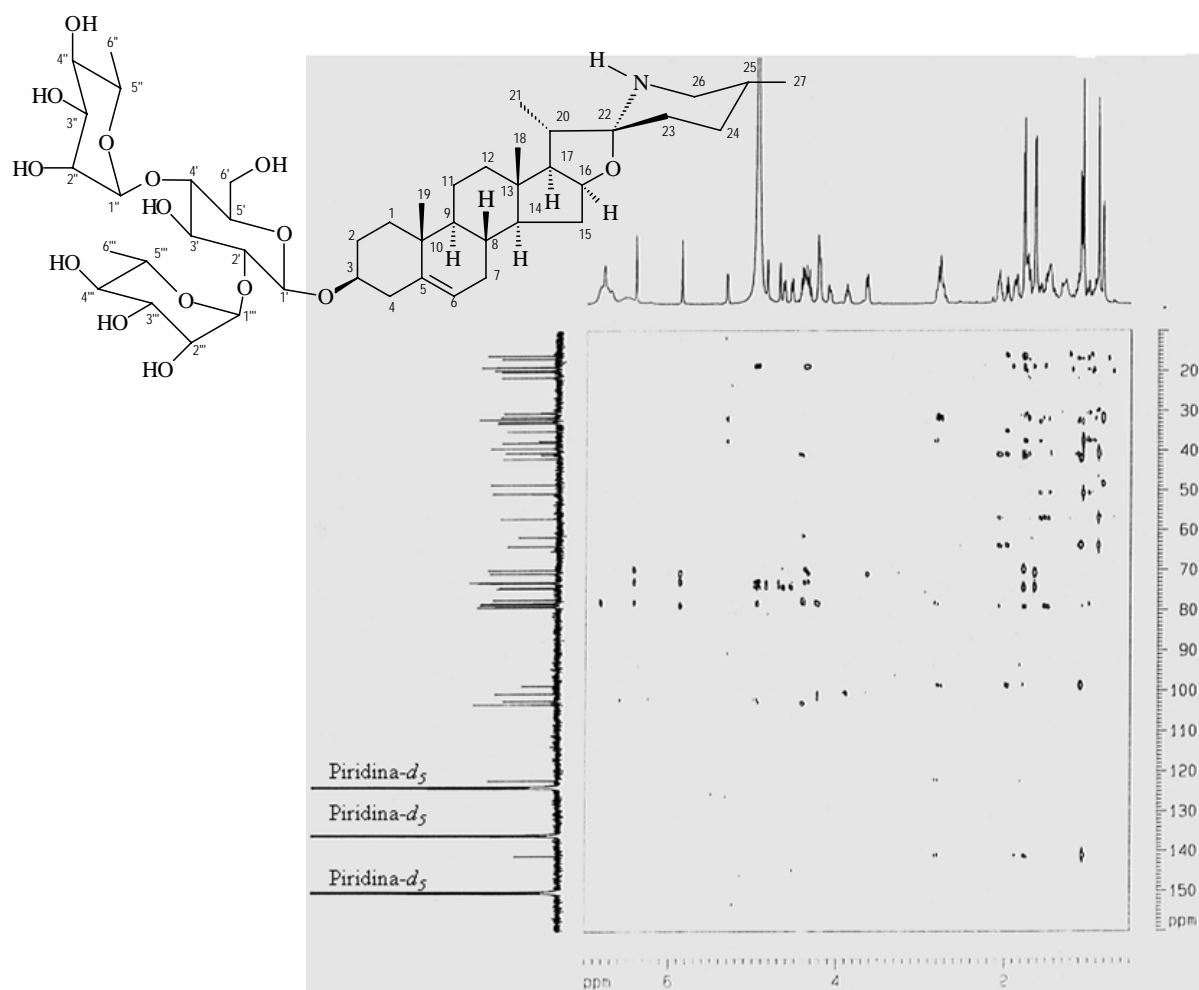


Figura II.46. Espectro de RMN HMBC (^1H - 500 MHz, ^{13}C - 125 MHz, Piridina- d_5) da substância **10** (Solamargina)

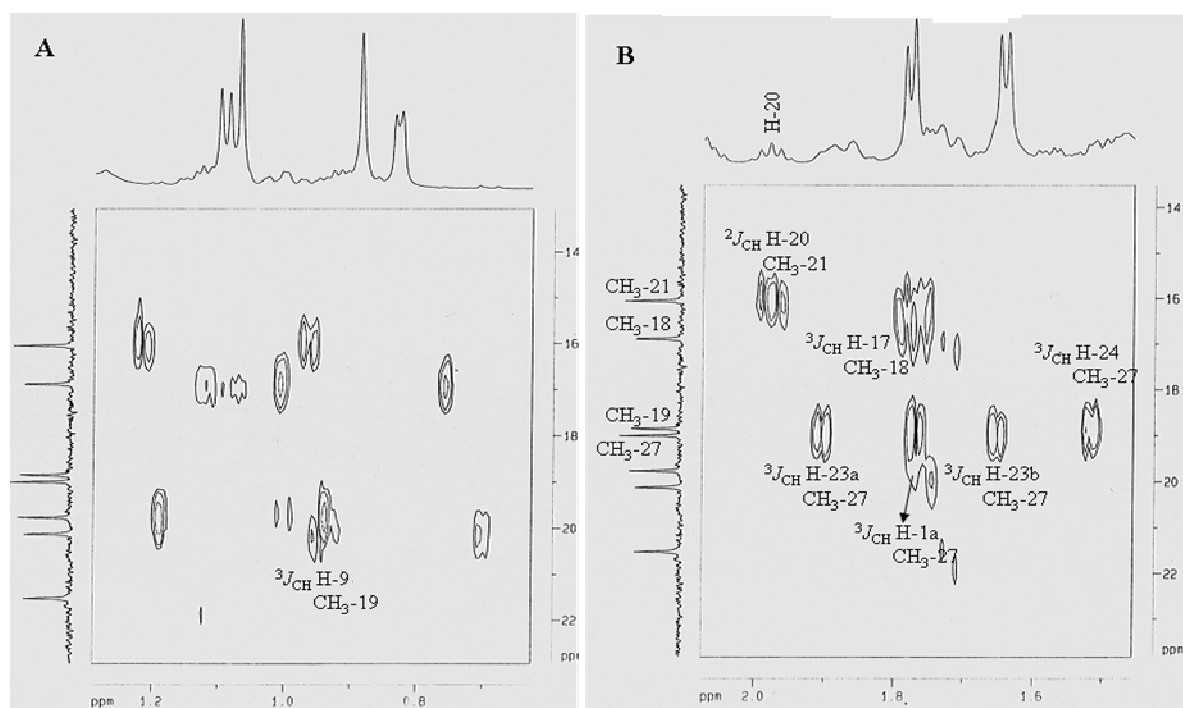


Figura II.47. Espectro de RMN HMBC (^1H - 500 MHz, ^{13}C - 125 MHz, Piridina- d_5) da substância **10** (Solamargina). Regiões ampliadas: **A** (δ 0,6-1,3x14-22 ppm) e **B** (δ 1,5-2,0x14-23 ppm)

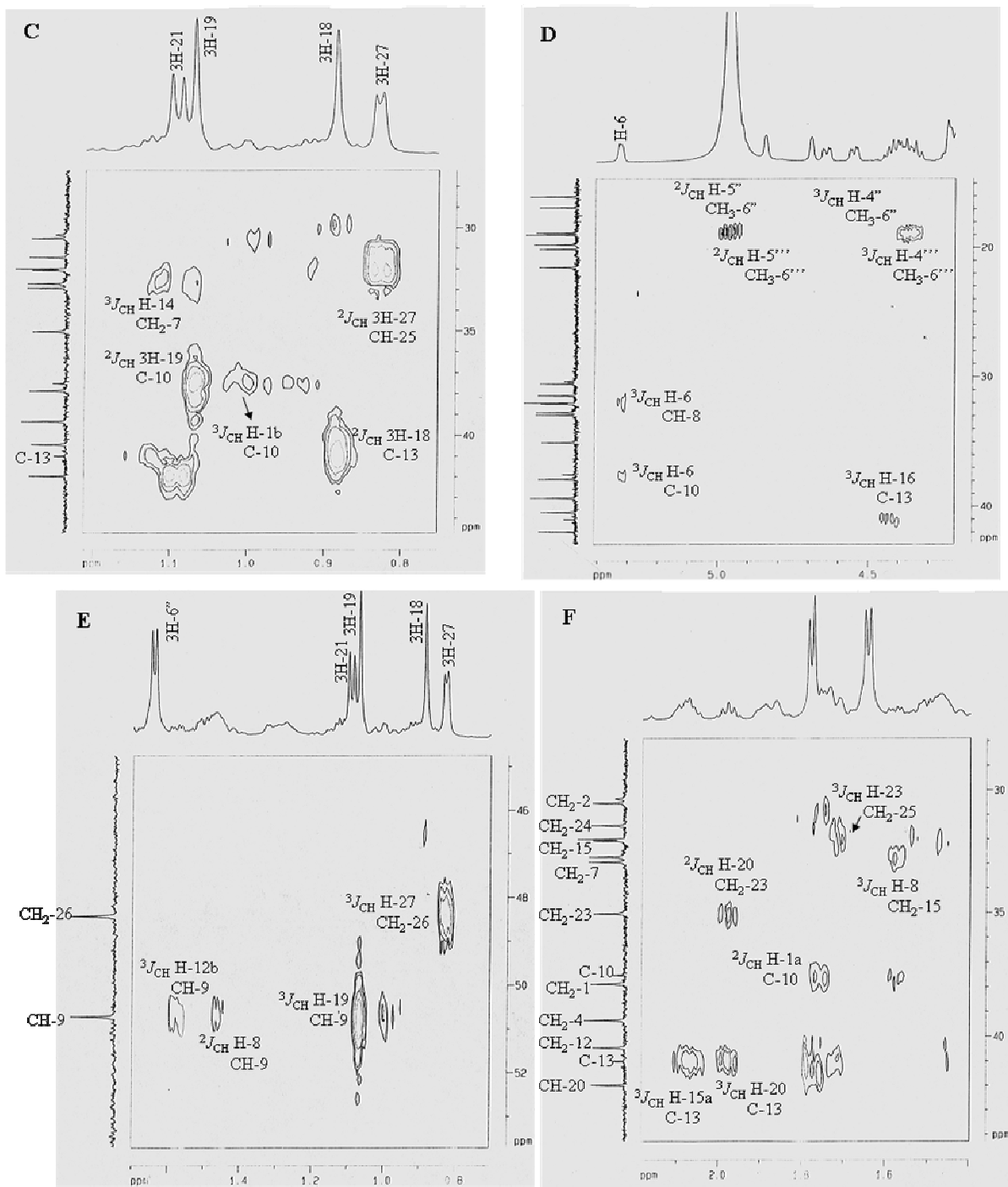
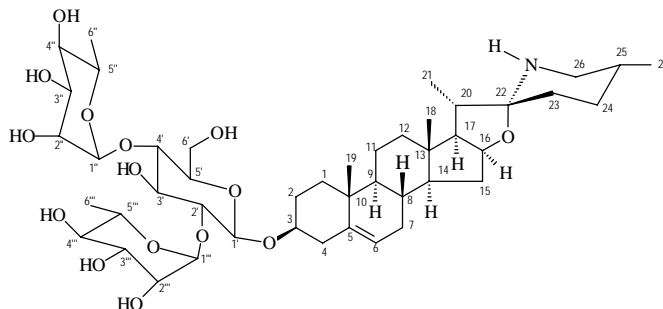


Figura II.48. Espectro de RMN HMBC (^1H - 500 MHz, ^{13}C - 125 MHz, Piridina- d_5) da substância **10** (Solamargina). Regiões ampliadas: **C** (δ 0,8-1,2x28-44 ppm), **D** (δ 4,3-5,3x15-42 ppm), **E** (δ 0,8-1,7x45-53 ppm) e **F** (δ 1,4-2,2x28-45 ppm)



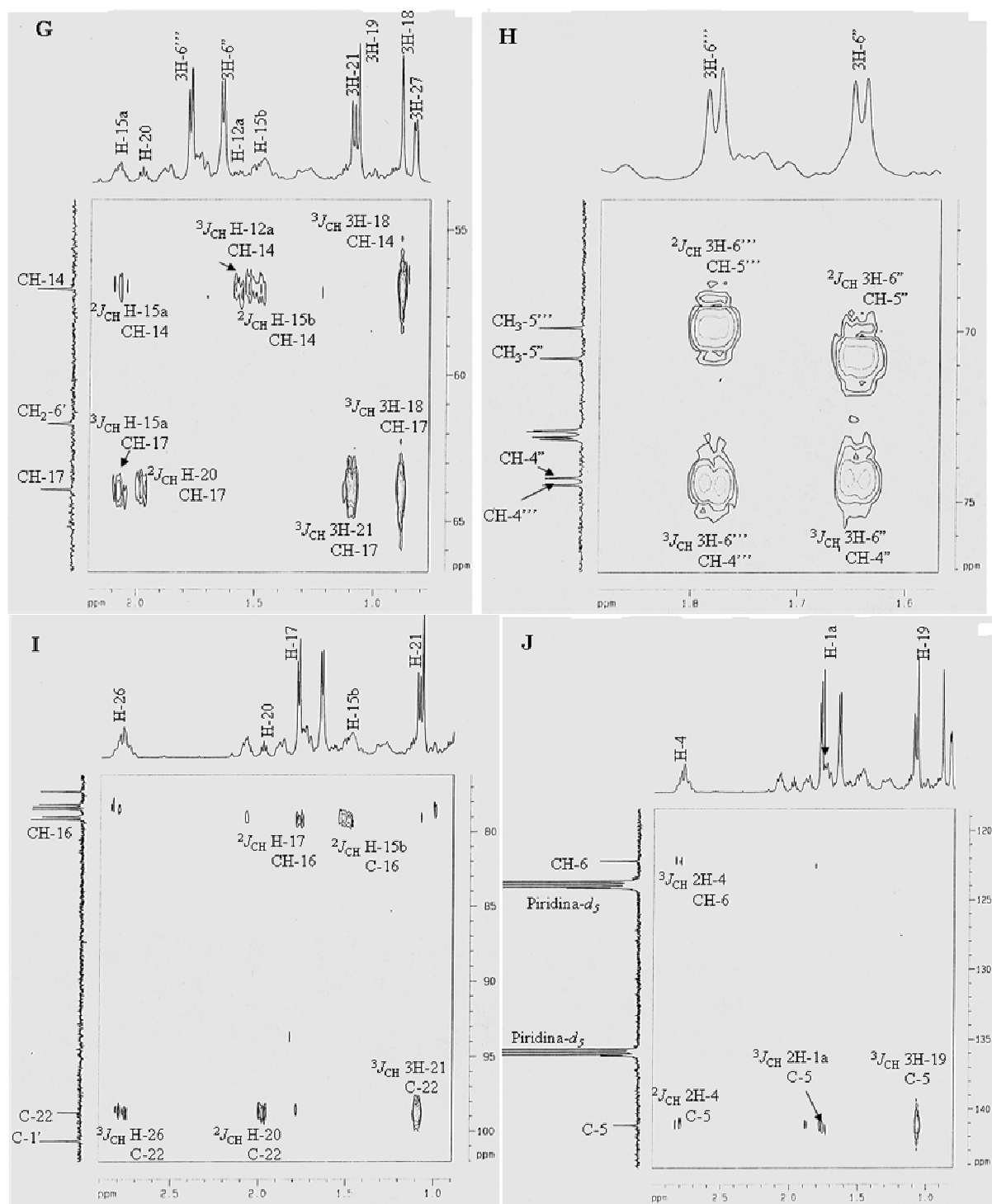
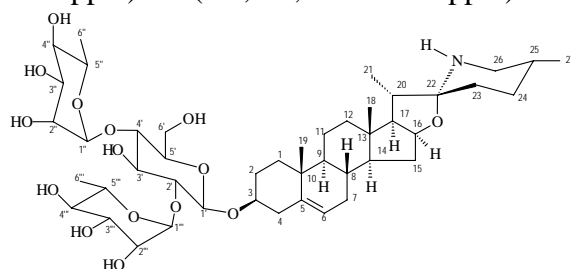


Figura II.49. Espectro de RMN HMBC (^1H - 500 MHz, ^{13}C - 125 MHz, Piridina- d_5) da substância **10** (Solamargina). Regiões ampliadas: **G** (δ 0,8-2,2x54-66 ppm), **H** (δ 1,6-1,9x66-77 ppm), **I** (δ 1,0-2,9x76-102 ppm) e **J** (δ 0,9-3,0x119-144 ppm)



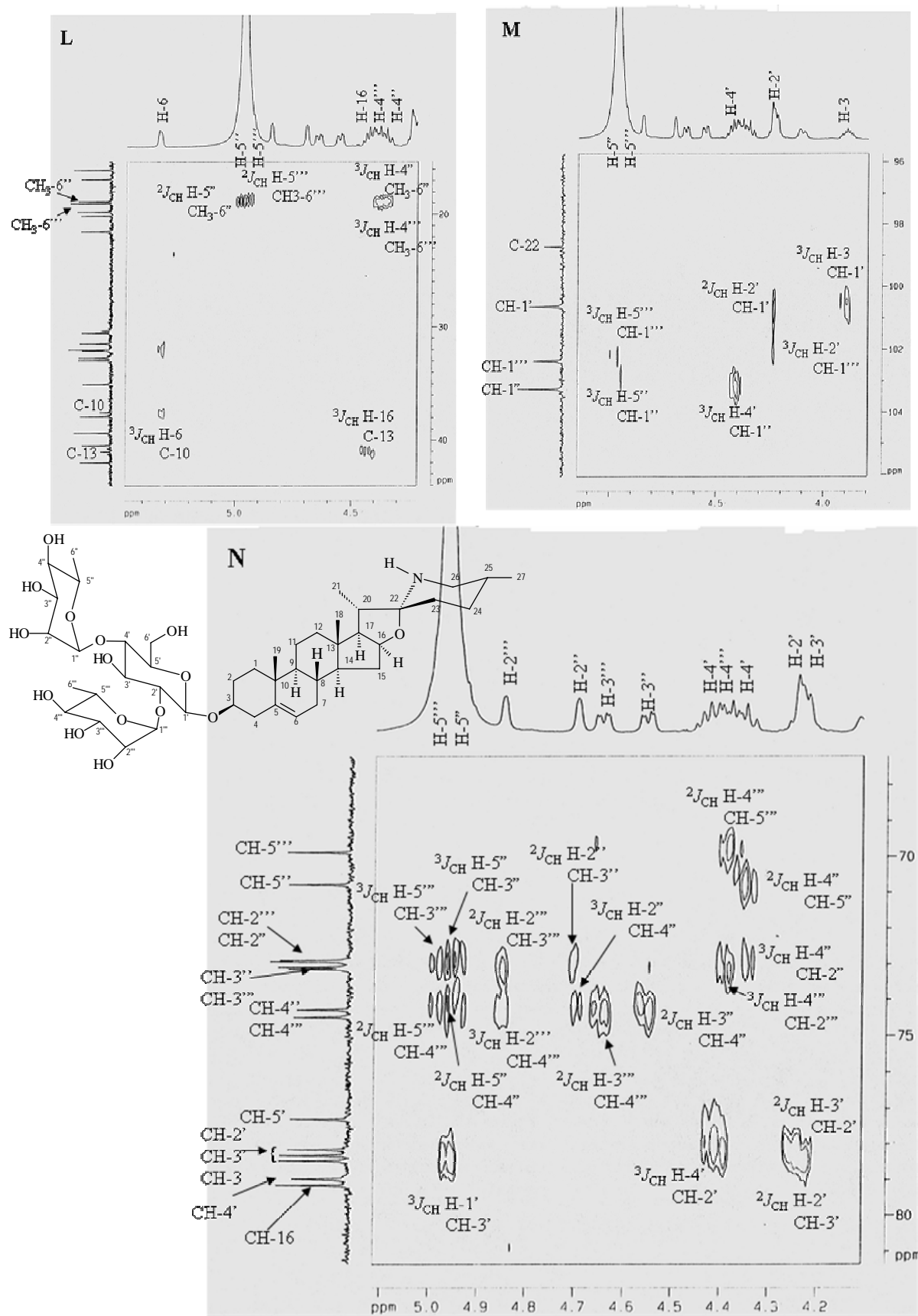


Figura II.50. Espectro de RMN HMBC (^1H - 500 MHz, ^{13}C - 125 MHz, Piridina- d_5) da substância **10** (Solamargina). Regiões ampliadas: **L** (δ 4,3-5,4x16-44 ppm), **M** (δ 3,8-5,1x96-106 ppm) e **N** (δ 4,2-5,1x68-81 ppm)

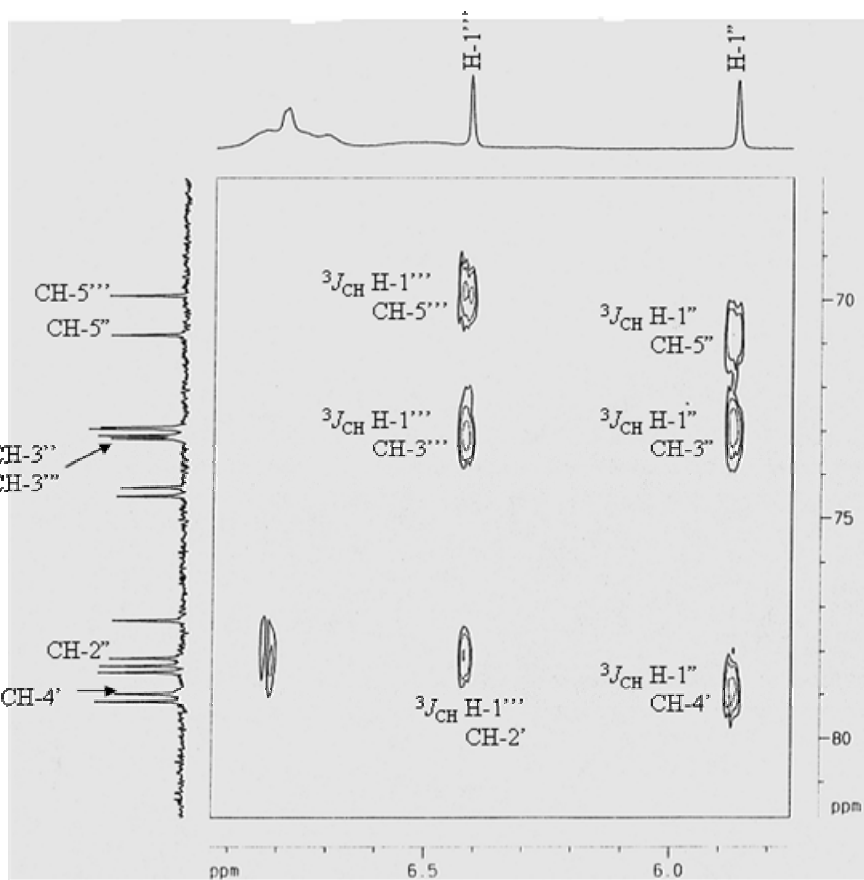
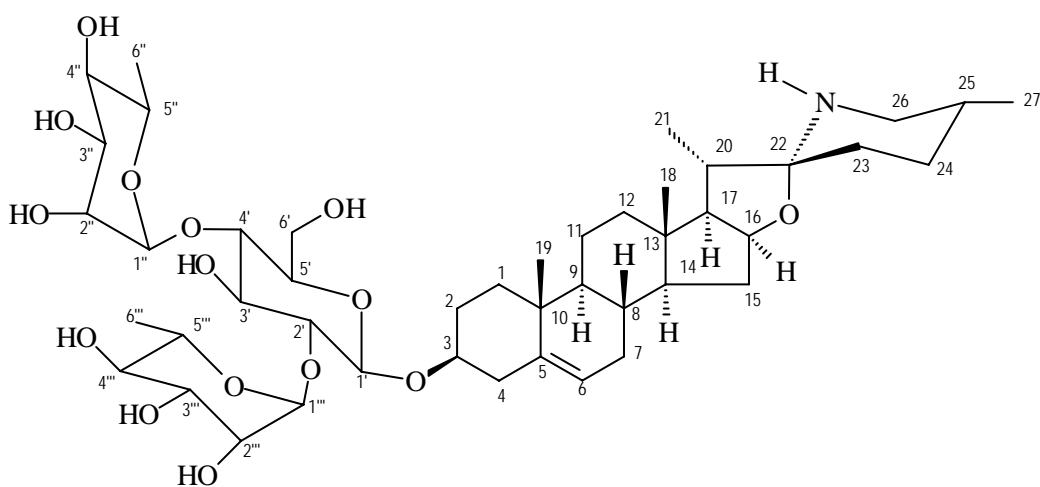


Figura II.51. Espectro de RMN HMBC (^1H - 500 MHz, ^{13}C - 125 MHz, Piridina- d_5) da substância **10** (Solamargina). Região ampliada: (δ 5,8-6,9x68-81 ppm)



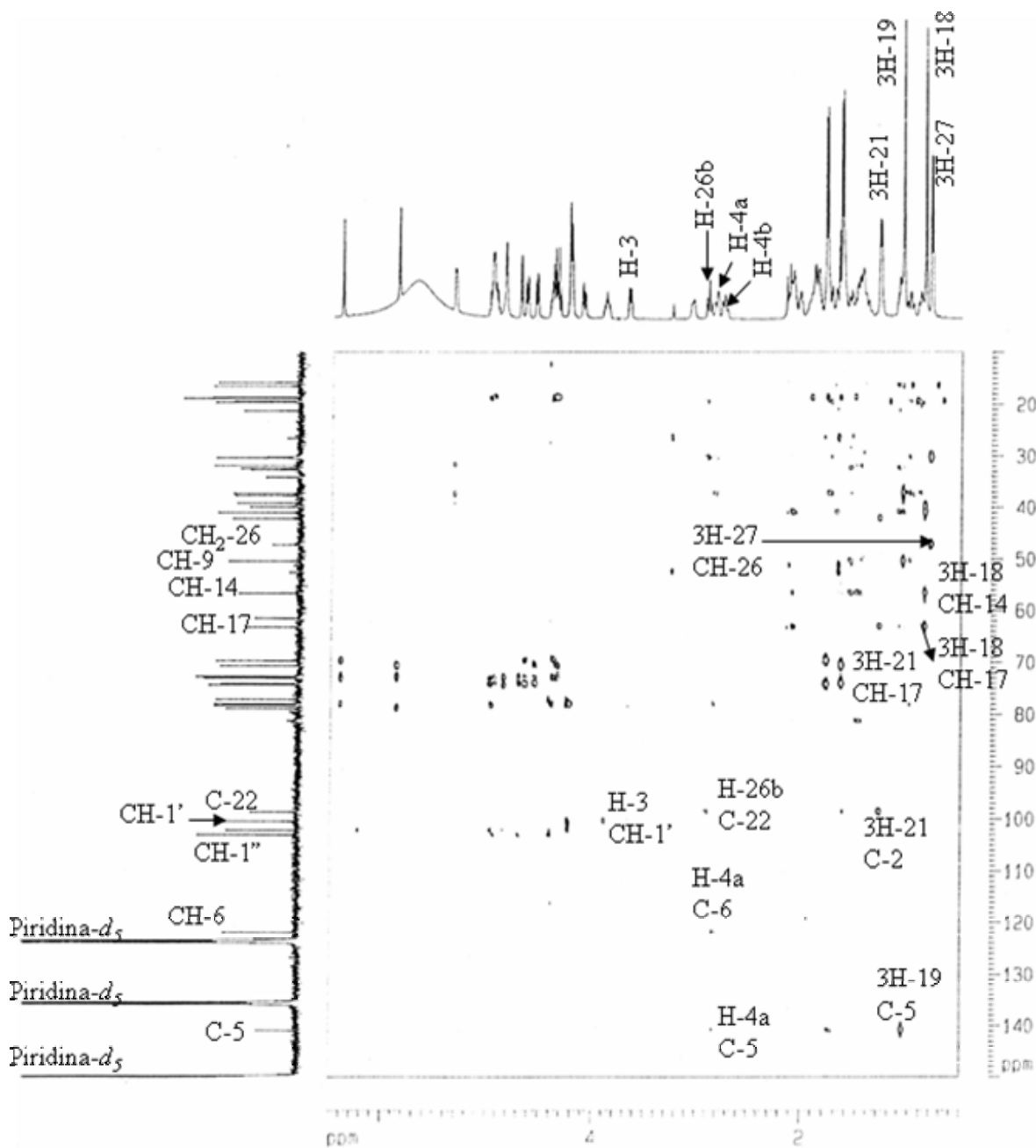
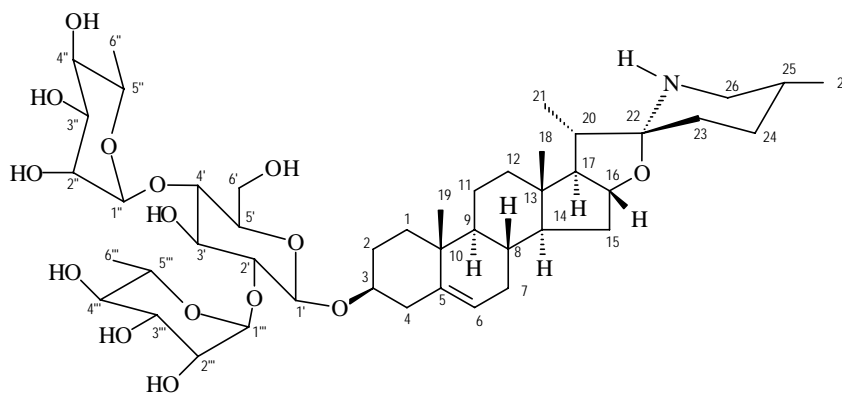


Figura II.52. Espectro de RMN HMBC (^1H - 500 MHz, ^{13}C - 125 MHz, Piridina- d_5) da substância **11** (*epi*-Solamargina)



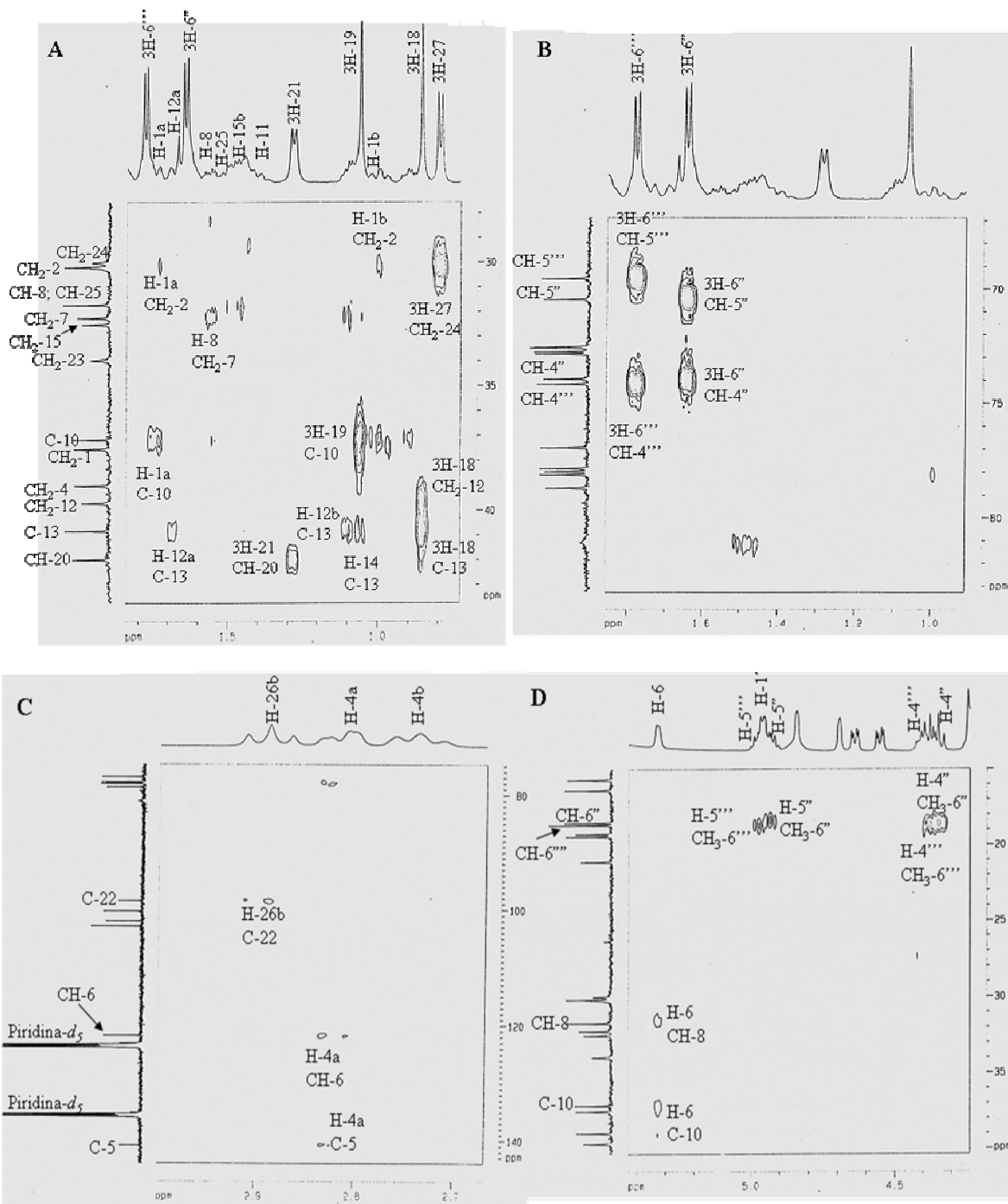
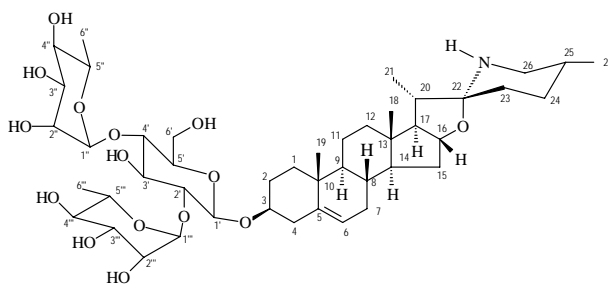


Figura II.53. Espectro de RMN HMBC (^1H - 500 MHz, ^{13}C - 125 MHz, Piridina- d_5) da substância **11** (*epi*-Solamargina). Regiões ampliadas: **A** (δ 0,8-1,8x28-44 ppm), **B** (δ 1,0-1,8x67-83 ppm), **C** (δ 2,7-3,0x75-144 ppm) e **D** (δ 4,3-5,4x15-40 ppm)



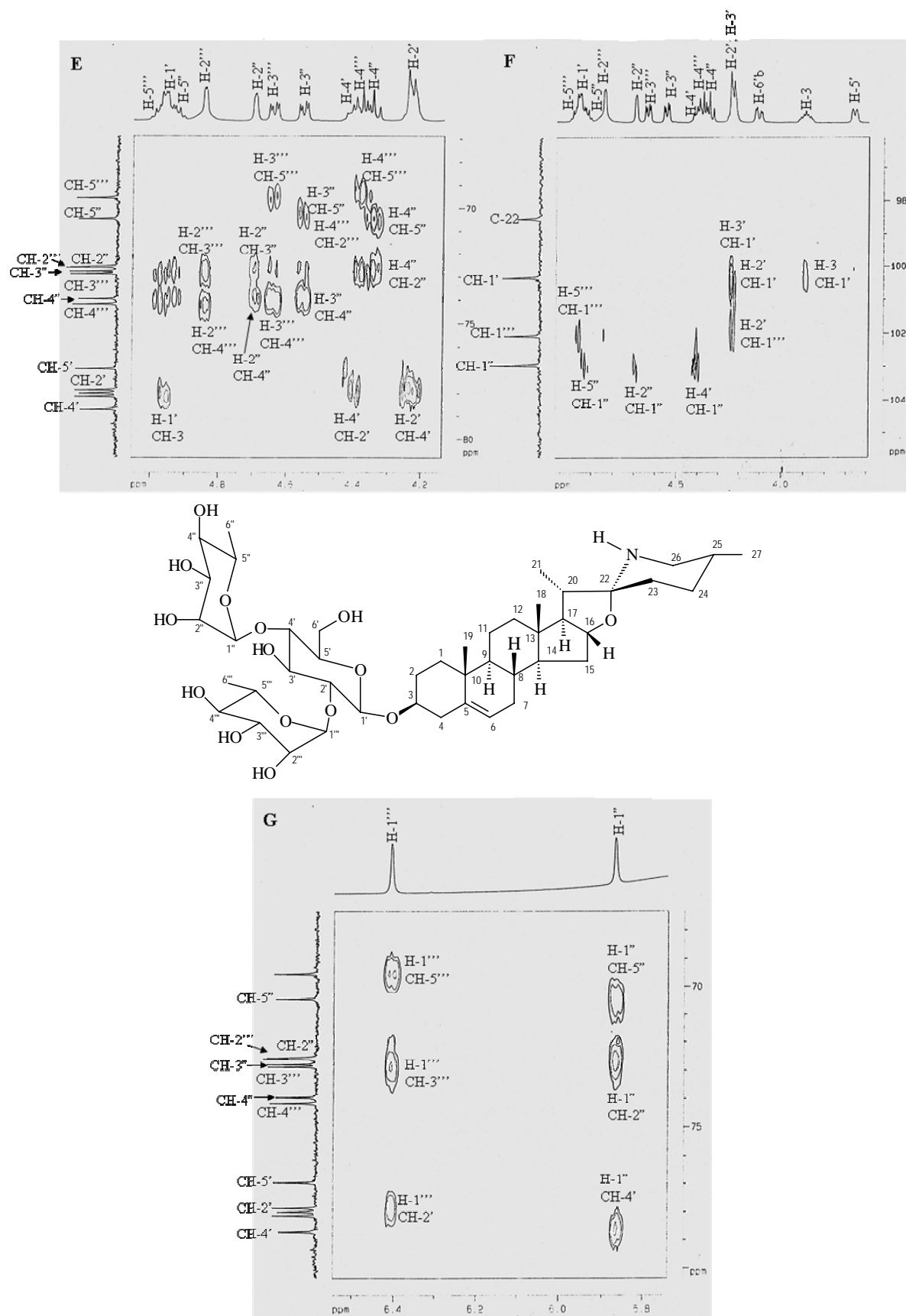


Figura II.54. Espectro de RMN HMBC (^1H - 500 MHz, ^{13}C - 125 MHz, Piridina- d_5) da substância **11** (*epi*-Solamargina). Regiões ampliadas: **E** (δ 4,2-5,0x67-80 ppm), **F** (δ 3,5-5,0x97-105 ppm) e **G** (δ 5,8-6,5x68-80 ppm)

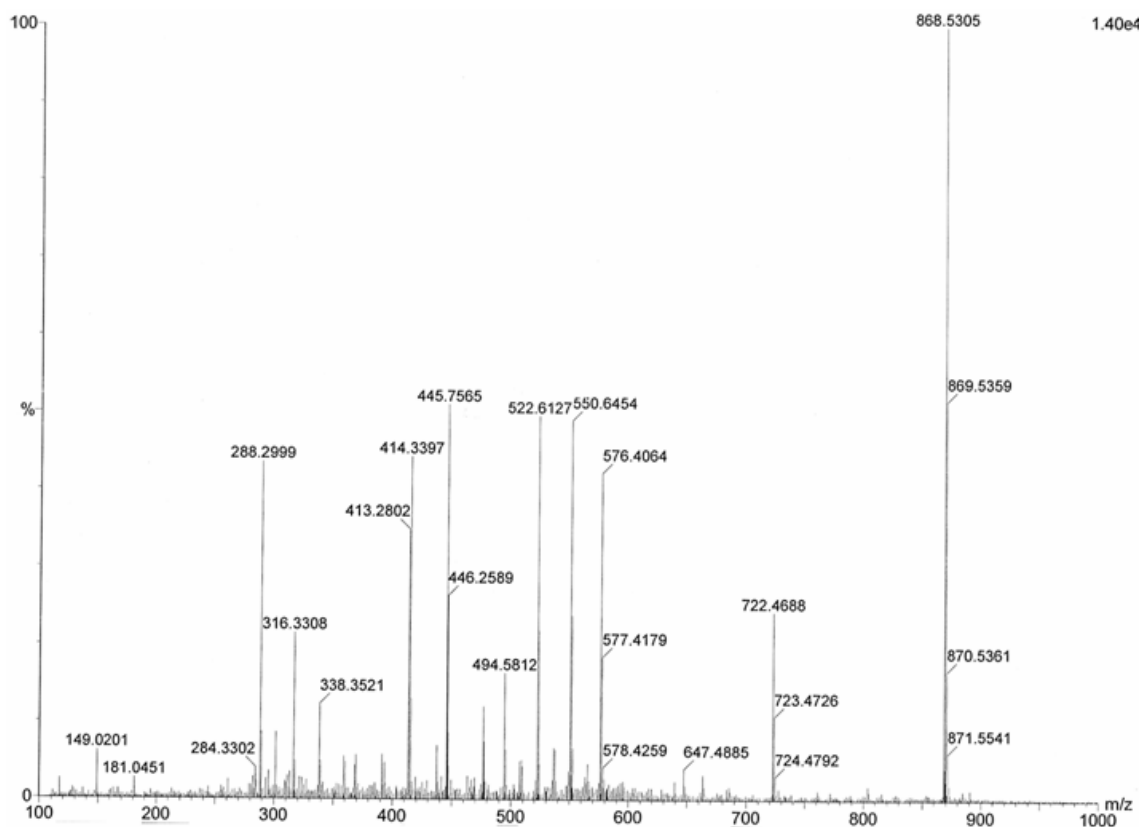
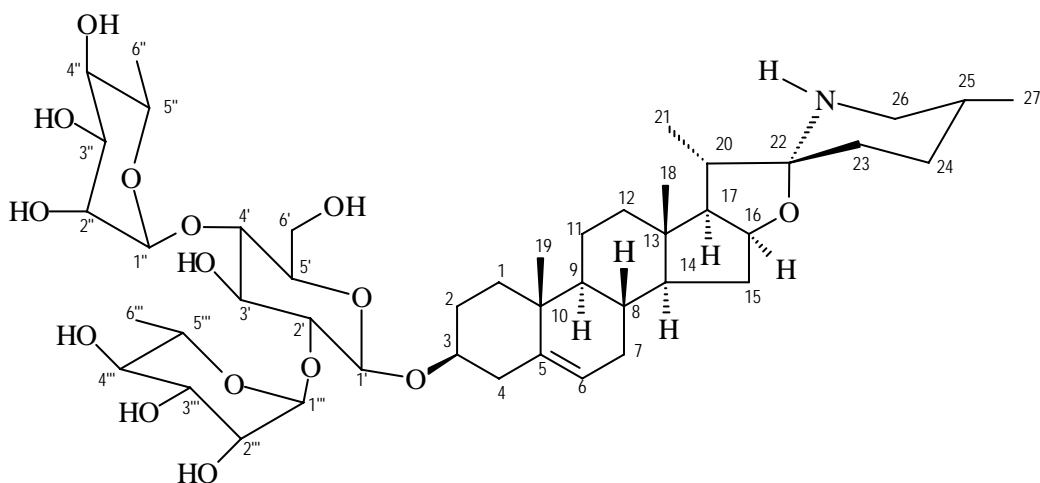
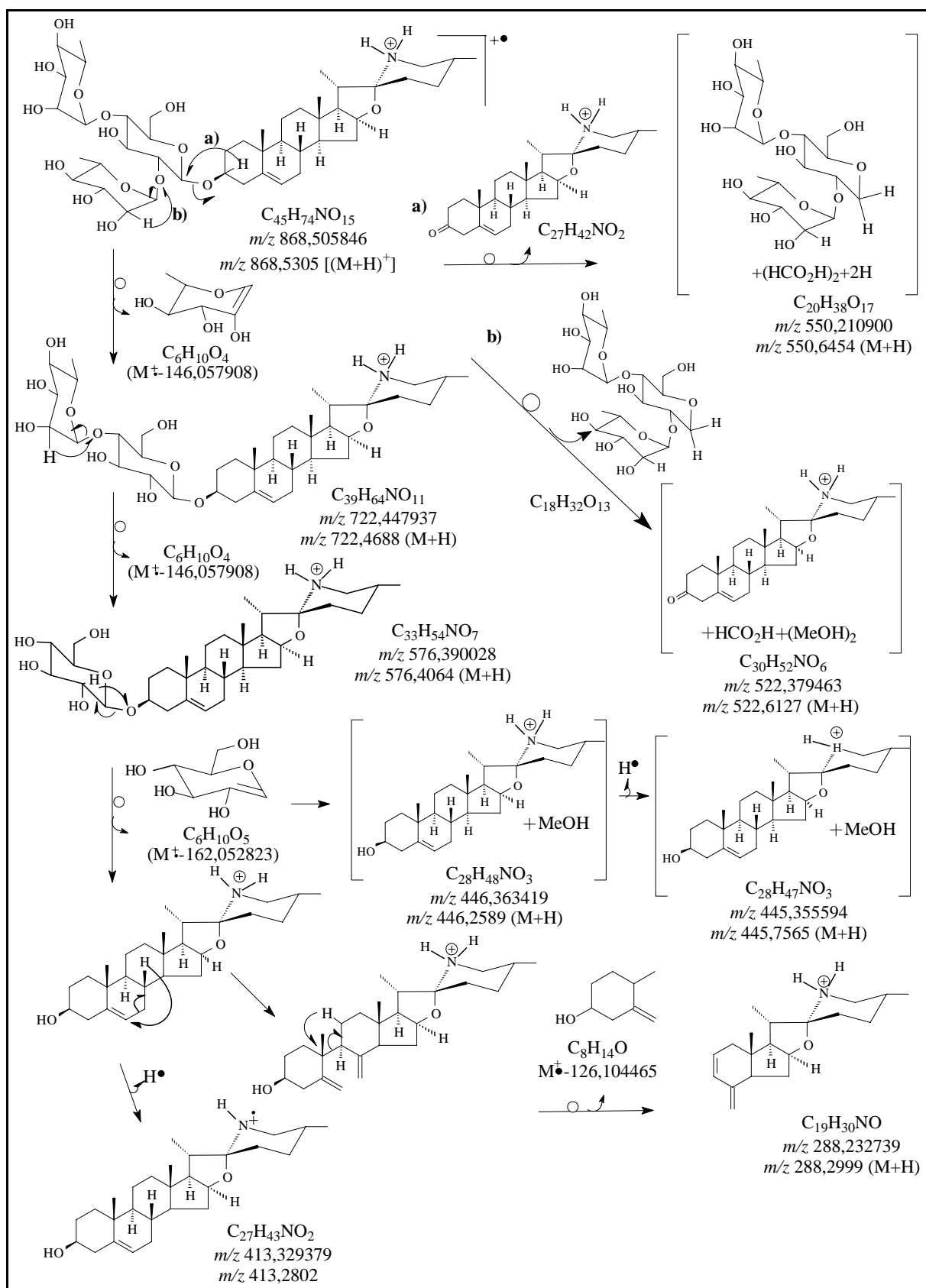


Figura II.55. Espectro de massas de alta resolução da substância **10** (Solamargina), obtido com ionização *eléttron spray* (IES) e detecção de íons positivos





Esquema II.4. Mecanismo de fragmentação proposto para justificar os picos resultantes da ionização em íons positivos detectados no espectro de massas de alta resolução da substância **10** (Solamargina)

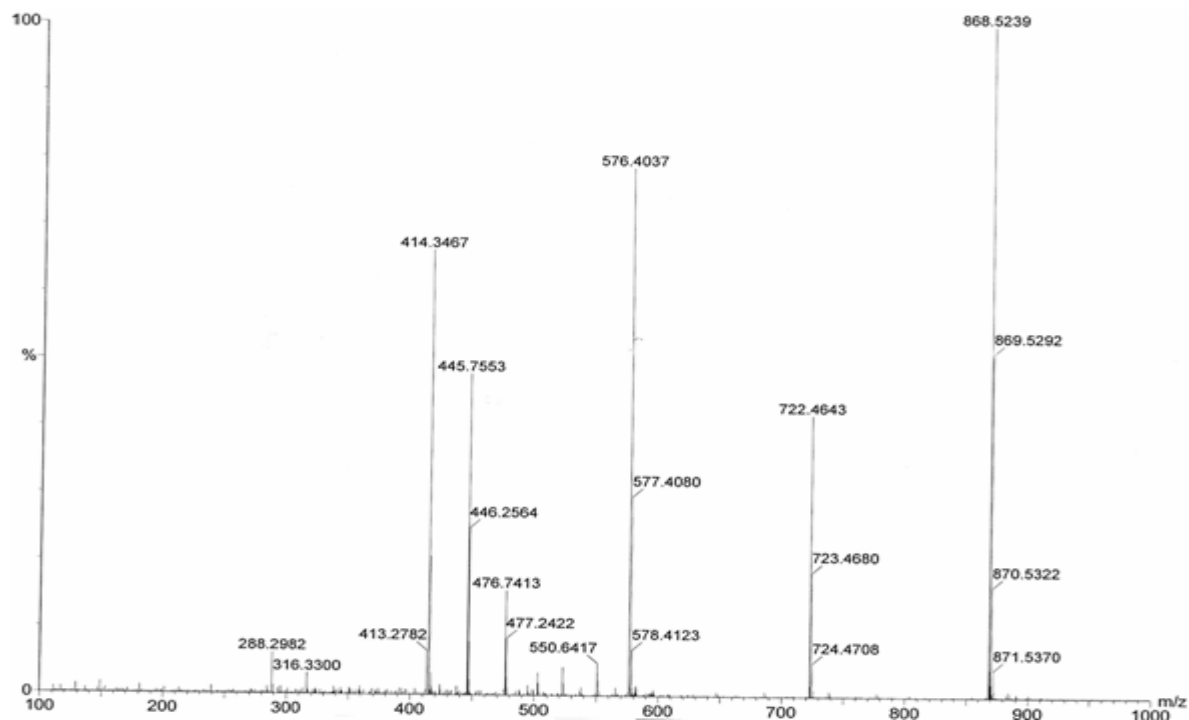
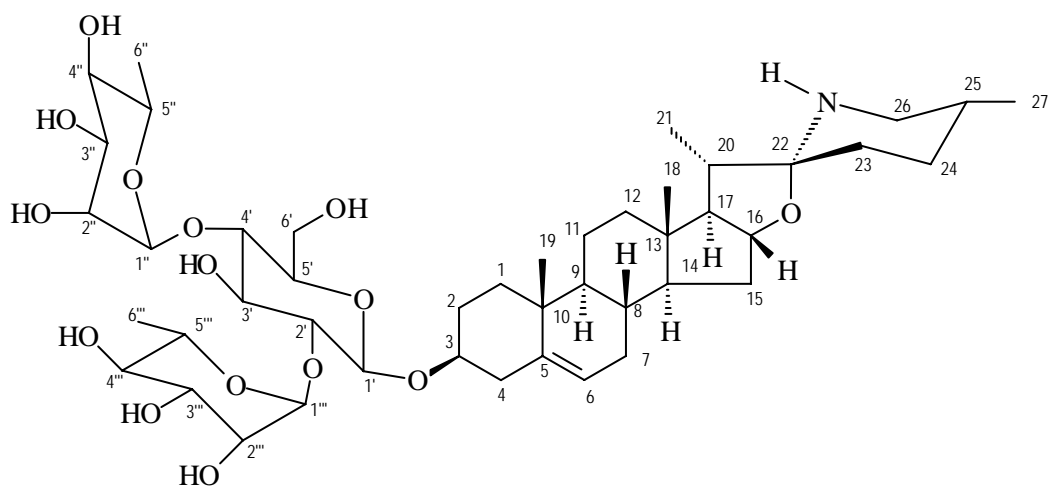
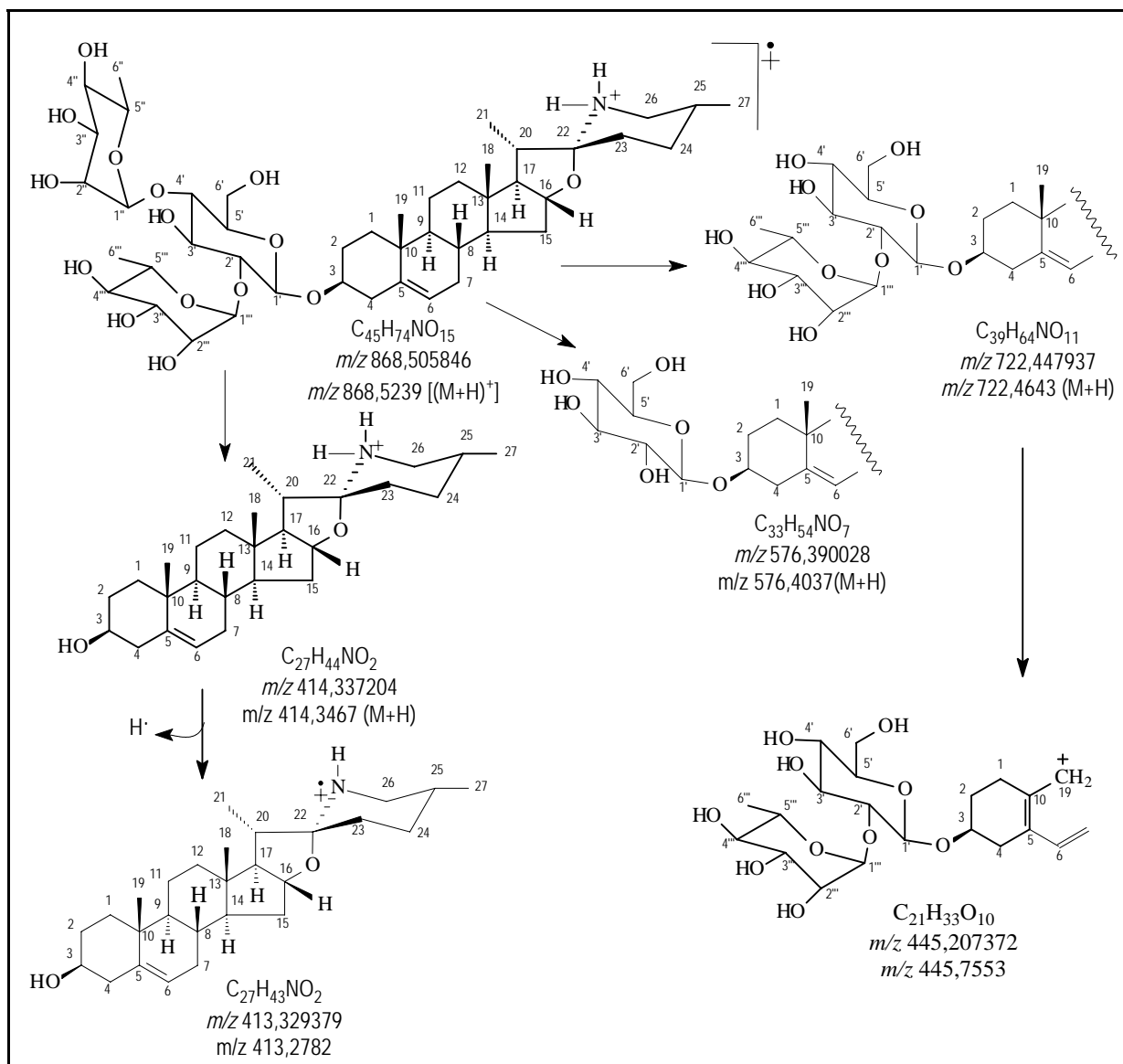


Figura II.56. Espectro de massas de alta resolução da substância **11** (*epi*-Solamargina), obtido com ionização *électron spray* (IES) e detecção de íons positivos





Esquema II.5. Mecanismo de fragmentação proposto para justificar os picos resultantes da ionização em íons positivos detectados no espectro de massas de alta resolução da substância **11** (*epi*-Solamargina)

II.3.2 Determinação estrutural do derivado 11a

A substância **11a** foi obtida através de reação de acetilação da solamargina (**11**). O espectro no IV (Figura II.57, pág. 149) apresenta bandas de absorção em 2.943 cm^{-1} e 2.728 cm^{-1} e bandas de deformação de $\delta_{\text{C-H}}$ em 1.438 cm^{-1} e 1.374 cm^{-1} de CH_3 . Absorção intensa em 1.751 cm^{-1} é referente a carbonila de éster e de grupo C-O em 1.045 cm^{-1} .

Os espectros de RMN de ^1H do derivado **11a** (Figuras II.58, II.59 e II.60, págs. 149 e 150) apresentam os sinais característicos de alcalóides esteroidais do tipo espirosolano: dois dubletos para duas metilas secundárias ($\delta_{3\text{H}}$ 0,92 e $\delta_{3\text{H}}$ 1,26) e dois singletos para duas metilas terciárias ($\delta_{3\text{H}}$ 0,87 e $\delta_{3\text{H}}$ 1,01). Apresentam também sinal de dupla ligação δ_{H} 5,36. A contagem do número de metilas representadas pelos singletos na região de $\delta_{3\text{H}}$ 1,98 a $\delta_{3\text{H}}$ 2,18 dos grupos acetatos permitiu incluir uma acetila no nitrogênio. Os dubletos em $\delta_{3\text{H}}$ 1,14 ($J=6,1\text{ Hz}$) e $\delta_{3\text{H}}$ 1,17 ($J=6,1\text{ Hz}$) são referentes às metilas de duas ramnosos. O hidrogênio metínico geminal ao oxigênio do anel de tetrahydrofuranico está representado pelo sinal em δ_{H} 5,06. Os hidrogênios metilênicos do carbono ligado ao nitrogênio (2H-26) têm deslocamentos químicos em δ_{H} 3,20. As interpretações dos espectros COSY (Figuras II.61 e II.62, pág. 151) e NOESY (II.63, pág. 152) foram usadas nas atribuições dos δ_{H} da substância **11**. A Tabela II.4 (pág. 148), apresenta os valores de deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C .

Nos espectros de RMN de ^{13}C (II.64, II.65, II.66 II.67 e II.68, págs. 153 a 155) e DEPT (II.69, II.70 e II.71, págs. 155 a 156) o deslocamento do carbono C-22 aparece em δ_{C} 99,73. Na região de δ_{C} 169,00-171,00 aparecem sinais para nove carbonilas de grupo acetato, as metilas ligadas a esses grupos aparecem na região de δ_{CH_3} 20,89 a δ_{CH_3} 21,65. O espectro de massas (Figura II.78, pág. 162) de alta resolução ionização *eléttron spray* (IES) utilizando detecção de íons positivos (solução MeOH/ácido fórmico 0,1%), 30 eV, apresenta o pico do íon molecular em m/z 1246,5522 (M+H) e m/z 1204,5278 atribuído a saída de grupo acetil (CH_2CO), esses picos confirma que ocorreu acetilação no nitrogênio. Veja o Esquema II.6, pág. 163, da proposta de fragmentação.

As análises dos espectros de HMQC (Figuras II.72, II.73 e II.74, págs. 157 a 159) e HMBC (II.75, II.76 e II.77, págs. 159 a 161) permitiram a atribuição dos deslocamentos químicos dos hidrogênios e aos seus respectivos carbonos (Tabela II.4, pág. 148), confirmando assim a formação do produto **11a** *epi*-solamargina peracetilada.

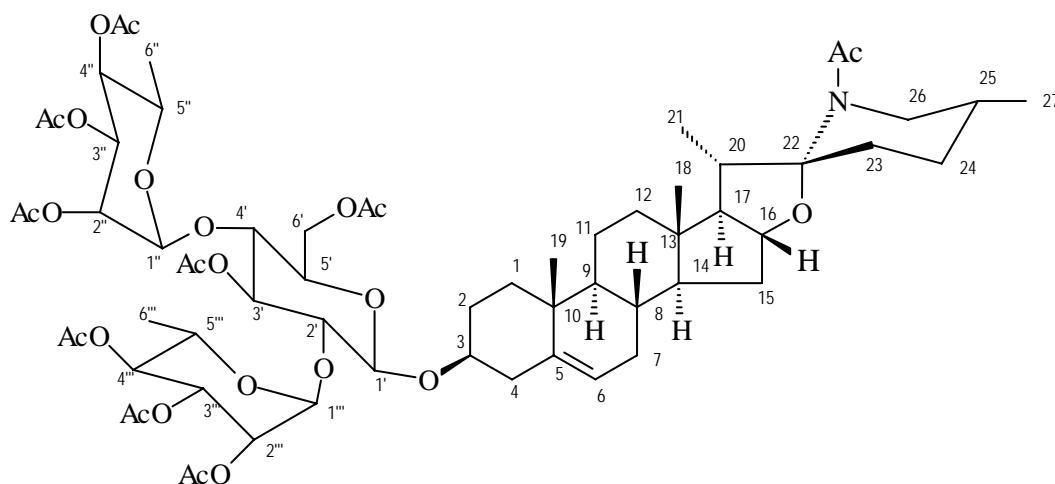


Tabela II.4. Dados de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) em CDCl_3 da substância **11a** (*epi*-Solamargina peracetilada) comparados com dados da literatura da solamargina (RIPPERGER, 1995)

C	11a (<i>epi</i> -Solamargina peracetilada)				Solamargina (Piridina- d_5)	
	HMQC		HMBC		HMQC	
	δ_{C}	δ_{H}	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	δ_{C}	δ_{H}
5	140,37	-		3H-19	140,82	-
10	36,91	-	3H-19	H-1b; H-6	37,16	-
13	42,93	-	3H-18	H-8; H-17; H-11	40,82	-
22	99,73	-			98,54	-
CH						
3	79,31	3,60		H-1'	77,99	3,89 (m)
6	122,17	5,36 (m)			121,90	5,33 (sl)
8	31,63	1,56			31,73	1,58
9	50,27	0,95	H-11b	H-1b; 3H-19	50,26	0,89 (m)
14	54,99	0,98		3H-18	56,51	1,09 (m)
16	75,91	5,06			81,13	4,82
17	62,14	1,53		H-12a; 3H-18; 3H-21	63,03	2,02
20	40,01	2,10			41,99	2,14
25	29,13	2,02	3H-27	H-23a; H-24b; 3H-27	31,73	1,58
CH₂						
1	37,31	a)1,85; b)1,08		3H-19	37,54	a)1,75; b)1,02
2	29,75	a)1,93; b)1,58	H-1a		30,19	a)2,08; b)1,85
4	38,44	a)2,40; b)2,25			3,00	a)2,81 (dd, 11,6; 3,1), b)2,73 (t, 11,6)
7	31,84	1,94	H-6		32,26	1,85
11	21,02	a)1,55-1,45			21,10	1,42
12	40,01	a)2,08; b)1,25		3H-18	39,69	a)1,68; b)1,09
15	31,64	a)2,20; b)1,70			32,59	a)2,08; b)1,48
23	35,25	a)2,36; b)1,04			33,97	a)1,92; b)1,78
24	30,09	a)2,28; b)1,68		3H-27	30,02	1,65
26	45,54	3,20			47,10	a)3,04 (m); b) 2,89 (t, 11,5)
CH₃						
18	12,77	0,87 (s)		H-14; H-17	16,37	0,85 (s)
19	19,43	1,01 (s)			19,43	1,06 (s)
21	21,11	1,26 (d, 6,9)			15,69	1,28 (d, 6,7)
27	18,49	0,92 (d, 6,6)		H-23b; H-24a	19,20	0,79 (d, 6,5)
açúcar						
1'	99,77	4,56 (d, 7,7)		H-3; H-3'	100,33	4,96
2'	76,52	3,56	H-3'	H-1'''; H-4'	77,85	4,22
3'	75,54	5,28 (t, 9,4)		H-1'; H-5'	78,12	4,23
4'	77,89	3,73 (t, 9,4)	H-3'	H-1'''; 2H-6'	78,78	4,40
5'	72,53	3,59 (m)	H-4'; 2H-6'	H-1'; H-3'	76,94	3,66 (td, 9,2)
6'	62,14	a)4,44 (d, 12,3) b)4,28 (dd, 12,3; 3,6)		H-4'	61,34	a)4,23 b)4,10 (dd, 12,1; 3,2)
1''	99,73	4,79 (d, 1,5)	H-2''	H-4'	102,95	5,87 (s)
2''	70,46	5,02 (m)	H-3''		72,55	4,69 (d, 1,4)
3''	68,82	5,16 (dd, 10,2; 3,1)	H-2''; H-4''	H-1''; H-5''	72,77	4,55 (dd, 9,2; 3,2)
4''	70,78	5,03 (t, 10,2)	H-3''; H-5''	3H-6''	73,94	4,34 (t, 9,2)
5''	68,14	3,85 (m)	H-4''; 3H-6''		70,46	4,93 (m)
6''	17,35	1,14 (d, 6,1)	H-5''	H-4''	18,52	1,64 (d, 6,1)
1'''	97,54	4,90 (d, 1,5)	H-2'''	H-2'; H-5'''	102,06	6,41 (s)
2'''	70,24	5,00 (m)	H-3'''		72,58	4,84 (d, 1,8)
3'''	68,82	5,23 (dd, 10,1; 3,1)	H-2'''; H-4'''	H-1'''	72,87	4,64 (dd, 9,2; 3,2)
4'''	71,52	5,05 (t, 10,1)	H-3'''	3H-6'''	74,17	4,32 (t, 9,2)
5'''	66,67	4,36 (m)	H-4'''; 3H-6'''	H-1'''; H-3'''	69,54	4,98 (m)
6'''	17,53	1,17 (d, 6,2)	H-5'''	H-4'''	18,67	1,78 (d, 6,2)

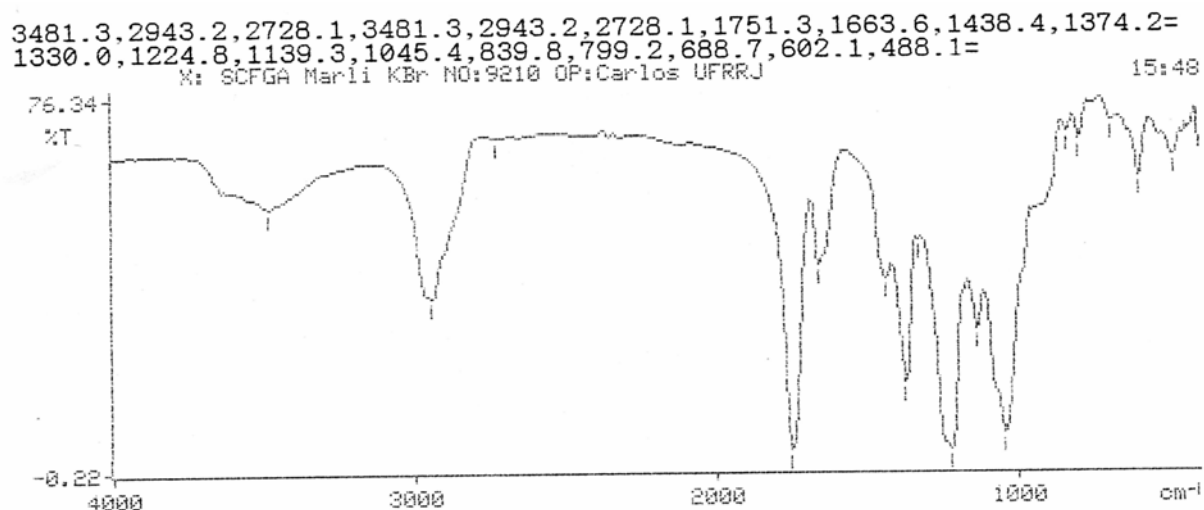


Figura II.57. Espectro de IV da substância **11a** (*epi*-Solamargina peracetilada)

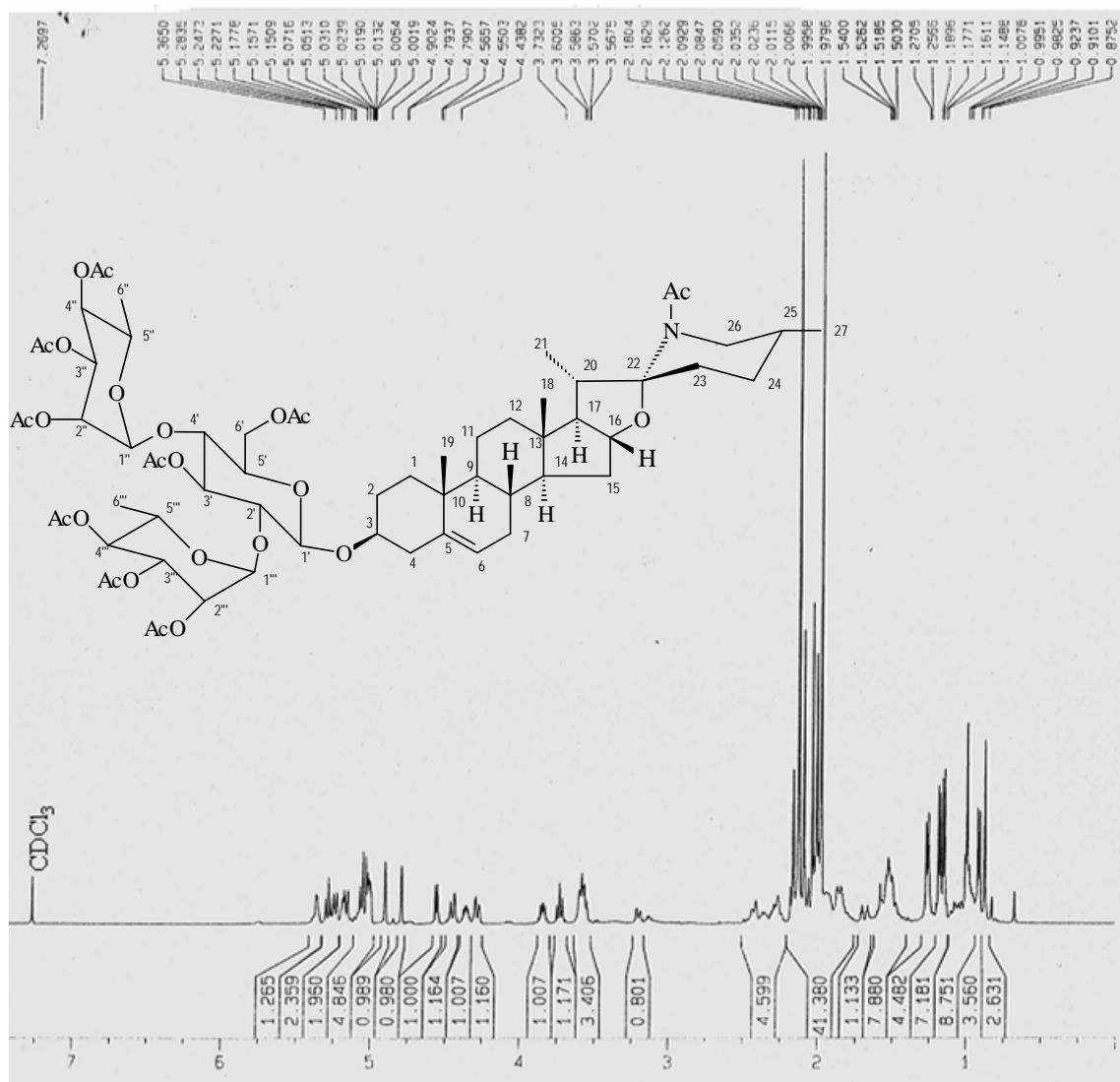


Figura II.58. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) da substância **11a** (*epi*-Solamargina peracetilada)

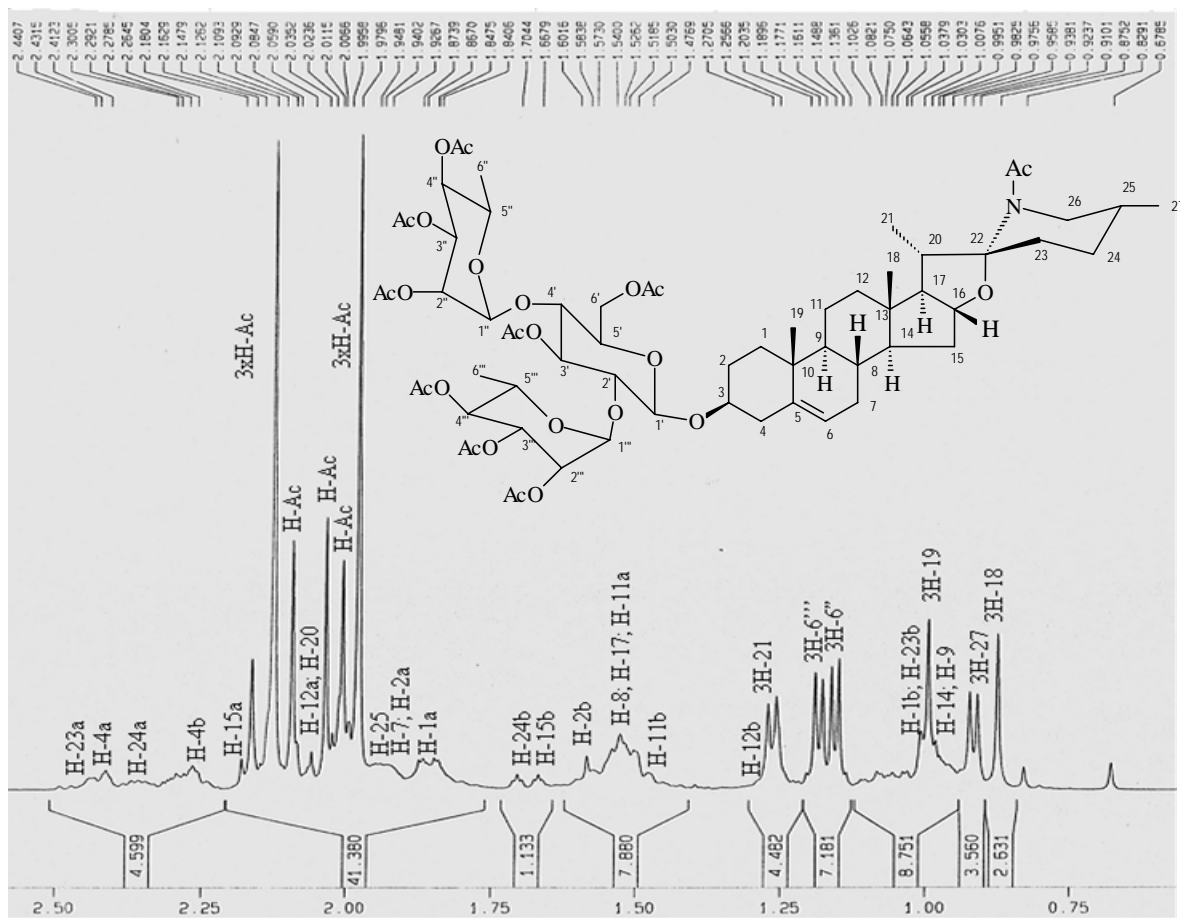


Figura II.59. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) ampliação da região δ_{H} 0,7-2,5 ppm da substância **11a** (*epi*-Solamargina peracetilada)

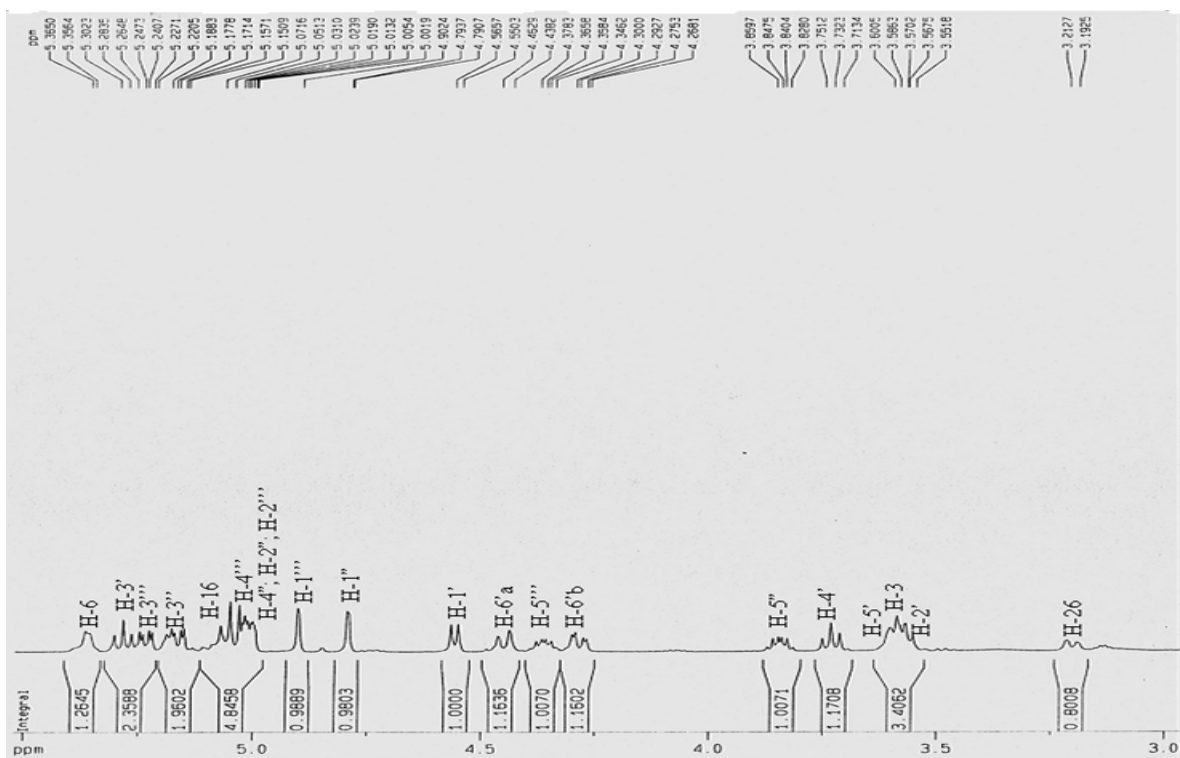


Figura II.60. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) ampliação da região δ_{H} 3,0-5,5 ppm da substância **11a** (*epi*-Solamargina peracetilada)