

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDOS CRISTALOQUÍMICOS E TEÓRICOS DE
DERIVADOS DO DECAHIDROFENANTRENO

André Tivagus Lousada Machado*

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA
INORGÂNICA.

Orientador: Julio Zukerman-Schpector

*** Bolsista CAPES**

São Carlos - SP
2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M149ec

Machado, André Tivagus Lousada.

Estudos cristalquímicos e teóricos de derivados do decahidrofenantreno / André Tivagus Lousada Machado. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
43 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Cristalografia. 2. Estruturas cristalinas. 3. Arranjos supramoleculares. 4. Raio - X - difração. 5. Modelagem molecular. I. Título.

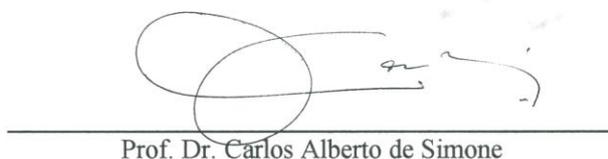
CDD: 548 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato André Tivagus Lousada Machado, realizada em 24 de agosto de 2012:


Prof. Dr. Julio Zukerman Schpector


Profa. Dra. Regina Helena de Almeida Santos


Prof. Dr. Carlos Alberto de Simone

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar cada dia de minha vida.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram, incentivaram meu interesse pela ciência e que, além de alvos de admiração e respeito, foram exemplos perfeitos de determinação, caráter, amor à vida e força de vontade, características necessárias para todo o decorrer desta fantástica experiência que é a vida.

Aos meus outros familiares, pelo amor incondicional, amizade e apoio nas horas difíceis.

Ao Prof. Dr. Julio Zukerman Schpector, pela orientação e pela pessoa maravilhosa que ele é.

A Profa. Dra. Ignez Caracelli pelo apoio incondicional e ajuda com os trabalhos.

Ao Prof. Dr. Timothy John Brocksom e sua aluna Maria Lúcia Ferreira, pelos compostos que foram objetos de estudo nesse trabalho.

Aos meus colegas dos grupos de pesquisa LaCrEMM e BioMat, em especial ao Lucas e a Stella, pela amizade, pela ajuda e pelo apoio.

Aos meus outros amigos, com os quais também sempre posso contar.

Às secretárias do PPGQ, pela excelência com que exercem seu trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

Seção	Página
1. Introdução.....	1
1.1 Os compostos estudados.....	2
1.2 Os métodos utilizados para os estudos.....	4
1.2.1 Difração de raios X, resolução e refinamento estrutural.....	4
1.2.2 A análise supramolecular.....	6
1.3 Cálculos Computacionais.....	8
1.3.1 Método de Hartree-Fock (HF)	9
1.3.2 O método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....	9
1.3.3 O método RM1.....	10
2. Estudos cristalográficos e supramoleculares.....	11
2.1. (4a <i>S</i> ,4 b <i>R</i> ,7 <i>R</i> ,10a <i>S</i>)-3,7-dimetil-10a-(propan-2-il)- 1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahidrofenantren-1,4-diona (Composto 1).....	13
2.2 (4 <i>R</i> ,4a <i>S</i> ,4b <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,10a <i>R</i>)-4-hidroxi-4a,7-dimetil-2-(propan-2-il)- 1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahidrofenantren-1-ona (Composto 2).....	19
2.3 (4 <i>R</i> ,4a <i>S</i> ,4 b <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,10a <i>R</i>)- 4-hidroxi-4a,5-dimetil-2-(propan-2-il)- 1,4,4a,4b,5,6,7,8, 10,10a- decahidrofenantren-1-ona (Composto 3).....	25
3. Estudos Computacionais.....	30
3.1 Resultados.....	30
3.2 Análise crítica dos resultados computacionais.....	34
4. Conclusões.....	35
5. Sugestões para trabalhos futuros.....	36
6. Referências	37
Anexos.....	44

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1.1 Dados Cristalográficos e de refinamento do composto 1	13
TABELA 2.1.2. Distâncias [Å] e ângulos (o) de ligação para o composto 1	15
TABELA 2.1.3 Parâmetros de dobra de Cremer & Pople para o composto 1	16
TABELA 2.1.4. Parâmetros geométricos das interações C-H...O (Å, o) para o composto 1	16
TABELA 2.2.1. Dados cristalográficos e de refinamento para o composto 2	19
TABELA 2.2.2. Distâncias [Å] e ângulos (o) de ligação para o composto 2	21
TABELA 2.2.3 Parâmetros de dobra de Cremer & Pople para o composto 2	22
TABELA 2.2.4. Parâmetros geométricos da ligação O-H...O (Å, o)	22
TABELA 2.3.1. Dados Cristalográficos e de refinamento do composto 3	25
TABELA 2.3.2. Distâncias [Å] e ângulos (o) de ligação para o composto 3	27
TABELA 2.3.3 Parâmetros de dobra de Cremer & Pople para o composto 3	28
TABELA 2.3.4. Parâmetros geométricos da ligação O-H...O (Å, o)	28

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1. Interação orbitalar na reação de Diels-Alder (adaptado de CAREY e SUNDBERG, 2007). 2
- FIGURA 1.2. Rota sintética dos compostos estudados (adaptado de FERREIRA, 2002). 3
- FIGURA 2.1.1 Estrutura do composto **1**. 12
- FIGURA 2.1.2 Estrutura molecular do composto **1**, mostrando os elipsoides de 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio estão numa escala arbitrária para maior clareza da figura. 14
- FIGURA 2.1.3 Projeção da cadeia supramolecular, composto **1**, paralela ao eixo *b* e sustentada por interações C—H···O, mostradas por linhas tracejadas em cor laranja. 17
- FIGURA 2.1.4. Projeção do conteúdo da cela unitária, composto **1**, ao longo do eixo *b*. 17
- FIGURA 2.2.1 Estrutura do composto **2**. 18
- FIGURA 2.2.2 Estrutura molecular do composto **2**, mostrando os elipsoides de 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio estão numa escala arbitrária para maior clareza da figura. 20
- FIGURA 2.2.3 Projeção da cadeia supramolecular helicoidal, composto **2**, paralela ao eixo *a* e sustentada por interações O—H···O, mostradas por linhas tracejadas em cor laranja. 23
- FIGURA 2.3.1 Estrutura do composto **3**. 24
- FIGURA 2.3.2 Estrutura molecular do composto **3**, mostrando os elipsoides de 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio estão numa escala arbitrária para maior clareza da figura 26
- FIGURA 2.3.3 Projeção da cadeia linear supramolecular, composto **3**, paralela ao eixo *a* e sustentada por interações O—H···O, mostradas por linhas tracejadas em cor laranja. 29

- FIGURA 2.3.4. Projeção do conteúdo da cela unitária, composto **3**, ao longo do eixo *a*. As ligações de hidrogênio O—H···O estão mostradas por linhas tracejadas em cor laranja. 29
- FIGURA 3.1. Sobreposição das conformações encontradas utilizando os métodos RM1 e DFT. 31
- FIGURA 3.2. Sobreposição das conformações encontradas utilizando o método DFT e a cristalográfica. 33

RESUMO

ESTUDOS CRISTALOQUÍMICOS E TEÓRICOS DE DERIVADOS DO DECAHIDROFENANTRENO.

Este trabalho é uma contribuição ao estudo de estruturas cristalinas, moleculares e supramoleculares como também a conformação no vácuo de derivados de decahidrofenantrenos.

(4aS,4bR,7R,10aS)-3,7-Dimetil-10a-(propan-2-il)-1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahidrofenantren-1,4-diona (Composto 1)

Neste composto, $C_{19}H_{26}O_2$, o anel A está em conformação de cadeira, enquanto ambos os anéis B e C estão em conformação de meia-cadeira distorcida com o átomo de carbono quaternário comum à ambos os anéis estando 0.577 (3) e 0.648 (3) Å fora do plano calculado definido pelos outros cinco átomos de carbono (desvios r.m.s. = 0.1386 e 0.1156 Å para os anéis B e C, respectivamente). O arranjo das moléculas no cristal é governado por interações C—H \cdots O envolvendo ambos os átomos de oxigênio carbonílicos, formando cadeias supramoleculares alinhadas ao longo do eixo *b*.

(4R,4aS,4bS,7R,10aR)-4-Hidroxi-4a,7-dimetil-2-(propan-2-il)-1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahidrofenantren-1-ona (Composto 2)

Neste composto, $C_{19}H_{28}O_2$, o anel A está em conformação de cadeira e cada um dos anéis B e C estão em conformação de meia-cadeira distorcida com o átomo de carbono metilênico do resíduo $CH_2C(H)C(O)$, comum à ambos os anéis, estando 0.6397 (19) and 0.6328 (18) Å fora do plano calculado definido pelos cinco átomos de carbono remanescentes (desvios r.m.s. = 0.0791 e 0.0901 Å para os anéis B e C, respectivamente). No empacotamento cristalino encontram-se cadeias supramoleculares helicoidais paralelas ao eixo *a*, mediadas por ligações de hidrogênio hidróxi-carbonil O—H \cdots O.

(4R,4aS,4bS,5R,10aR)-4-Hidroxi-4a,5-dimetil-2-(propan-2-il)-1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahidrofenantren-1-ona (Composto 3)

Neste composto, $C_{19}H_{28}O_2$, o anel A está em conformação de cadeira. Ambos os anéis B e C estão em conformação de envelope com os átomos de carbonos adjacentes aos grupos carboxila e hidroxila e comuns à ambos os anéis estando 0.604 (3) e 0.634 (3) Å fora do plano médio definido pelos cinco átomos

de carbono restantes dos anéis B e C, respectivamente (desvios r.m.s. = 0.0100 para o anel B e 0.0157 Å para o anel C). A característica mais marcante do empacotamento cristalino é a formação de cadeias supramoleculares lineares ao longo do eixo *a* mediadas por ligações de hidrogênio hidróxi O—H \cdots O (carbonil).

As estruturas cristalográficas e as calculadas são similares, portanto neste caso as interações intermoleculares e conseqüentemente o empacotamento cristalino influem muito pouco na conformação molecular

Palavras-chave: *estrutura cristalina; arranjos supramoleculares; difração de raios-X; modelagem molecular.*

ABSTRACT

CRYSTALLOCHEMICAL AND THEORIC STUDIES OF DECAHYDROPHENANTHRENES DERIVATIVES.

This work is a contribution to the study of the crystal, molecular and supramolecular structures as well as the conformation in vacuum of decahydrophenanthrene derivatives.

(4aS,4bR,7R,10aS)-3,7-Dimethyl-10a-(propan-2-yl)-1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahydrophenanthrene-1,4-dione (Compound 1)

In this compound, C₁₉H₂₆O₂, the A ring adopts a chair conformation, whereas the B and C rings both adopt distorted half-chair conformations with the quaternary C atom common to both rings lying 0.577 (3) and 0.648 (3) Å out of the approximate plane defined by the remaining five C atoms (r.m.s. deviations = 0.1386 and 0.1156 Å for the B and C rings, respectively). Molecules are assembled in the crystal through C—H···O interactions involving both carbonyl O atoms, which lead to supramolecular chains aligned along the *b* axis.

(4R,4aS,4bS,7R,10aR)-4-Hydroxy-4a,7-dimethyl-2-(propan-2-yl)-1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahydrophenanthren-1-one (Compound 2)

In this compound, C₁₉H₂₈O₂, the A ring adopts a chair conformation, and each of the B and C rings adopts a distorted half-chair conformation with the methine C atom in the CH₂C(H)C(O) residue, common to both rings, lying 0.6397 (19) and 0.6328 (18) Å out of the approximate plane defined by the remaining five C atoms (r.m.s. deviations = 0.0791 and 0.0901 Å for rings B and C, respectively). Helical supramolecular chains along the *a* axis mediated by hydroxy–carbonyl O—H···O hydrogen bonds feature in the crystal packing.

(4R,4aS,4bS,5R,10aR)-4-Hydroxy-4a,5-dimethyl-2-(propan-2-yl)-1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahydrophenanthren-1-one (Compound 3)

In this compound, C₁₉H₂₈O₂, the A ring adopts a chair conformation. Both the B and C rings adopt envelope conformations with the C atoms common to both rings and adjacent to the carbonyl and hydroxyl groups, respectively, lying 0.604 (3) and 0.634 (3) Å out of the mean planes defined by the remaining five C atoms of rings B and C, respectively (r.m.s. deviations = 0.0100 and 0.0157

Å, respectively). The formation of linear supramolecular chains along the *a* axis mediated by hydroxy-O—H \cdots O(carbonyl) hydrogen bonds is the most prominent feature of the crystal packing.

The calculated and crystallographic structures are shown to be similar so that, in this case, the intermolecular interactions and consequently the crystal packing has almost no influence on the molecular conformation.

Keywords: *crystal structure; supramolecular arrangements; X-ray diffraction; molecular modeling.*

1 - Introdução

Os estudos apresentados nesta dissertação se inserem nas linhas de pesquisa tradicionais do Laboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular do Departamento de Química da UFSCar, que são a determinação de estruturas cristalinas e moleculares por difração de raio X, análise das interações fracas e a sua influencia na química supramolecular e na conformação das moléculas (ZUKERMAN-SCHPECTOR, *et al.* 2011, 2010, 2009; CARACELLI *et al.* 2011; MOTLEY *et al.* 2009; TIEKINK & ZUKERMAN-SCHPECTOR, 2009, 2010; ELLIS *et al.* 2009).

Portanto, os objetivos deste trabalho foram determinar as estruturas cristalinas e moleculares de cicloadutos da reação de Diels-Alder entre a timoquinona e dienos metil-vinilcicloexenos, analisar os empacotamentos cristalinos, realizar a otimização computacional destes cicloadutos em fase gasosa e fazer uma análise comparativa dos resultados para avaliar a influência do empacotamento na conformação das estruturas.

Os problemas e suas particularidades constituem uma boa amostragem de problemas cristalográficos, os quais foram tratados segundo o seguinte esquema:

Neste capítulo é apresentada a origem dos compostos estudados bem como um resumo dos métodos utilizados para a determinação das estruturas e a realização dos cálculos.

No Capítulo 2 são descritas as estruturas cristalinas, moleculares e análise dos arranjos supramoleculares dos compostos.

No Capítulo 3 são mostrados os resultados dos cálculos das conformações de mínima energia e uma análise comparativa entre as estruturas cristalinas e as calculadas.

No Capítulo 4 estão as conclusões e perspectivas.

1.1 Os compostos estudados

Os compostos estudados são adutos da reação de Diels-Alder, reação que foi descoberta por Diels e Alder em 1928 e que receberam o prêmio Nobel de química em 1950. É uma reação de cicloadição pericíclica concertada entre um dieno e um dienófilo do tipo $[4\pi_s + 2\pi_s]$. Para que a reação ocorra, o dieno deve adotar uma configuração *cis* e a aproximação entre dieno e dienófilo deve ocorrer em planos paralelos para que haja interação orbitalar primária HOMO-LUMO como representado na FIGURA 1.1 (CAREY e SUNDBERG, 2007).

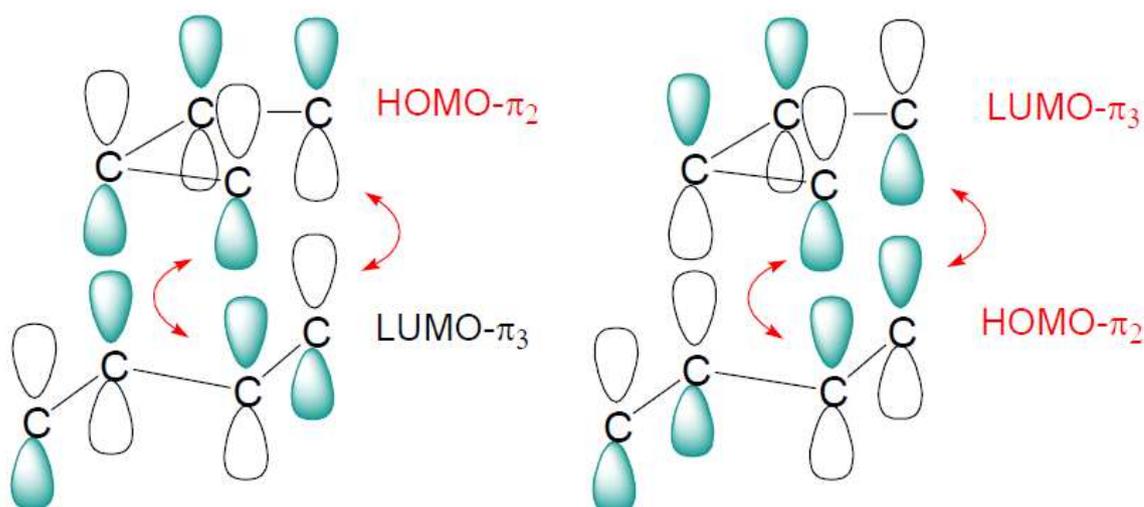


FIGURA 1.1 Interação orbitalar na reação de Diels-Alder (adaptado de CAREY e SUNDBERG, 2007).

Embora interações eletrônicas governem a regioseletividade, efeitos estéricos e conformacionais são determinantes. Como as interações conformacionais dependem dos substituintes, não há regras gerais para estereoseletividade que possam ser aplicadas. Daí a importância da determinação das estruturas cristalinas e moleculares dos produtos deste tipo de reação para poder ter embasamento que permita realizar predição acerca de seletividade e mecanística nas reações de Diels-Alder já que é uma reação de grande importância na síntese orgânica.

Levando em consideração o fato de que diterpenos naturais exibem uma grande variedade de atividades biológicas, tais como neuroprotetivas (GUO et al. 2011), anticonvulsivantes (HOSSEINZADEH e PARVARDEH 2004), antiplasmodiais e tripanocidas (SLUSARCZYK et al. 2011), Maria Lúcia Ferreira sob orientação do Prof. T. J. Brocksom do Departamento de Química da UFSCar (FERREIRA, 2002) obteve uma série de diterpenos do tipo hidrofenantreno que foram caracterizados cristalograficamente e seus arranjos supramoleculares estudados.

A rota sintética dos compostos estudados está resumida na FIGURA 1.2 (FERREIRA, 2002).

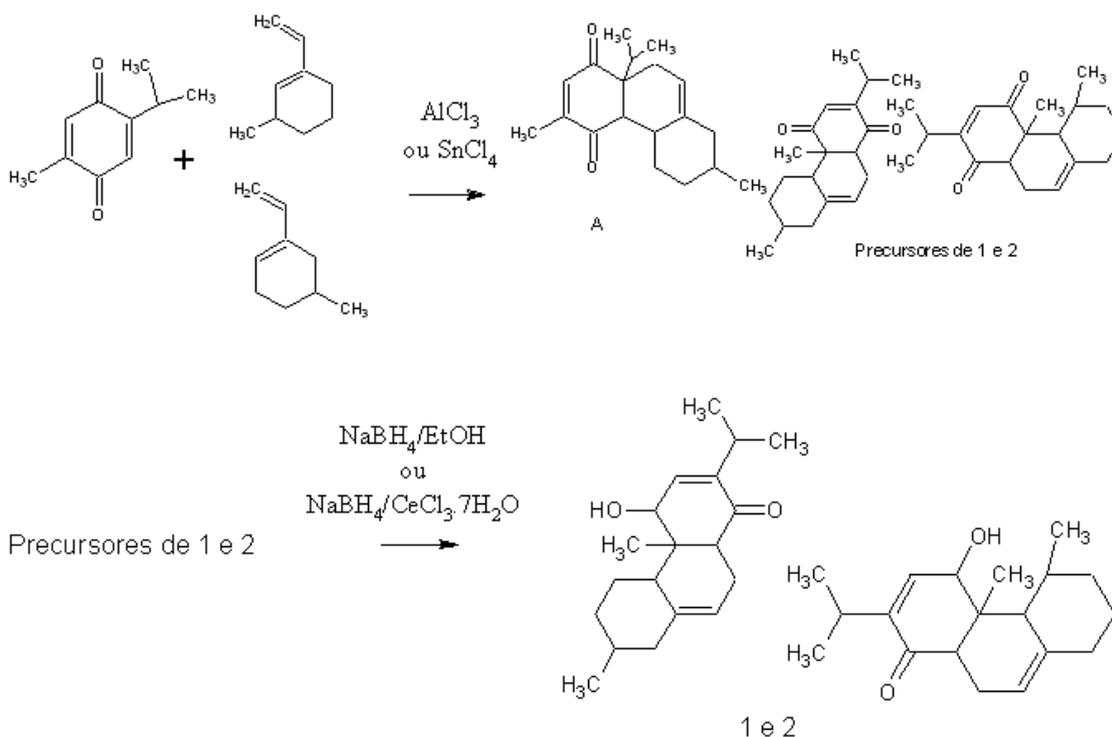


FIGURA 1.2. Rota sintética dos compostos estudados (adaptado de FERREIRA, 2002).

1.2 Os métodos utilizados para os estudos

1.2.1 Difração de raios X, resolução e refinamento estrutural

A difração de raios X é a única ciência, até o presente momento, que permite a determinação de estruturas moleculares tridimensionais de maneira unívoca. Este fato por si só já demonstra sua importância para o desenvolvimento de outras ciências, como a química orgânica, a química inorgânica, a bioquímica, a ciência dos materiais e outras.

A determinação da estrutura tridimensional por difração de raio X baseia-se na análise das intensidades da radiação difratada, que depende da distribuição eletrônica, que é determinada pela estrutura das substâncias e conseqüentemente dos átomos que ocupam os sítios reticulares. A equação principal:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N \rho_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

onde: ρ_j = fator de espalhamento do j-ésimo átomo

x_j, y_j, z_j = vetor posição do j-ésimo átomo

N = número de átomos na cela

$h k l$ = índices de Miller associados aos planos

relaciona os chamados fatores de estrutura, $F(hkl)$, que são obtidos a partir das intensidades medidas dos feixes difratados devidamente corrigidas, com a densidade eletrônica (ρ_j).

Para obter a distribuição da densidade eletrônica atômica a partir do difratograma é necessário resolver a equação que resulta da transformada de Fourier da equação anterior, ou seja:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{2\pi i(hx+ky+lz)}$$

sendo que os máximos desta função corresponderão as posições atômicas. Uma descrição detalhada pode ser encontrada no trabalho ZUKERMAN-SCHPECTOR (1982).

Entretanto como o que é medido é somente a intensidade dos feixes difratados e como

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

e

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi(hkl)}$$

onde $\phi(hkl)$ é a fase associada ao fator de estrutura será necessário determiná-la, e este é o problema central da cristalografia que é conhecido como o problema das fases. A resolução do problema das fases é feita, no caso de estruturas sem átomos “pesados” ou seja com um número diferenciado de elétrons, através dos chamados métodos diretos que estão baseados em relações matemáticas. Os métodos diretos foram principalmente desenvolvidos por KARLE e HAUPTMAN (1950), que ganharam o prêmio Nobel em química em 1985 (uma descrição detalhada destes métodos pode ser encontrada em ZUKERMAN-SCHPECTOR, 1982).

Uma vez resolvida a estrutura, ou seja, após a determinação das posições atômicas, este primeiro modelo deve ser refinado, isto significa ajustar o modelo, tanto no que se refere as coordenadas atômicas como aos parâmetros de deslocamento atômico. Para isto é utilizado o chamado refinamento por mínimos quadrados, do qual uma descrição detalhada pode ser encontrada no trabalho de SANTOS (1983). Esta etapa pode ser considerada concluída quando o melhor ajuste entre os fatores de estrutura experimentais e os obtidos com as fases calculadas atinge um mínimo e também a densidade eletrônica residual não tenha sentido químico.

Ainda devem ser mencionados os chamados índices de discordância que dão uma ideia da qualidade do modelo determinado, ou seja, é uma forma de comparação entre os fatores de estrutura calculados e os observados experimentalmente (ZUKERMAN-SCHPECTOR, 1982):

$$R = \frac{\sum_h (k|F_0| - |F_C|)}{\sum_h k|F_0|}$$

1.2.2 A análise supramolecular

A determinação da estrutura cristalina e molecular de um composto por difração de raios X é o primeiro passo, em seguida os dados geométricos obtidos, distâncias e ângulos na molécula, devem ser analisados e deve ser realizada a análise das interações intermoleculares, ou seja, o estudo do arranjo supramolecular. Esta última análise é fundamental para tornar possível o entendimento das possíveis modificações nas conformações moleculares devidas ao empacotamento cristalino.

A análise das interações intermoleculares que deram origem à chamada química supramolecular, a química além da molécula estabelecida por LEHN (1988) e a engenharia de cristais, nascida com o trabalho de SCHMIDT (1971), pela necessidade de conhecimento do empacotamento cristalino para o desenvolvimento da química orgânica no estado sólido, tem sido objeto de extensivo estudo no LaCrEMM, como descrito sucintamente a seguir.

Inicialmente deve ser dado destaque à descrição pela primeira vez da interação do par isolado de elétrons de um átomo de Telúrio com anéis arila (ZUKERMAN-SCHPECTOR & HAIDUC, 2001, 2002) como responsável pelo empacotamento cristalino, que até esse momento era atribuída simplesmente a interações de van der Waals. Este estudo foi estendido à interação de cátions com sistemas pi-arila (TIEKINK & ZUKERMAN-SCHPECTOR, 2009) e mais recentemente a interação do par isolado de elétrons de Te(II) e Te(IV) com ditiolatos onde há metaloaromaticidade (CARACELLI *et al.*, 2012). Deve também ser mencionado que as interações com sistemas- π são de importância fundamental para a engenharia de cristais e que tem sido objeto de um livro (TIEKINK & ZUKERMAN-SCHPECTOR, organizadores, 2012).

Evidentemente que existe uma plêiade de interações intermoleculares além das descritas acima, dentre elas a clássica ligação de hidrogênio em todas suas variantes. Por exemplo, a existência da ligação C-H \cdots O tem sido discutida desde a época de PAULING (1960), sendo evidenciada por estudos de diversas naturezas, tanto espectroscópicos quanto teóricos, mas só após mais de duas décadas TAYLOR e KENNARD (1982) publicaram evidências conclusivas sobre a existência da ligação C-H \cdots O em cristais. No trabalho de TAYLOR e KENNARD (1982) foram estabelecidos pela primeira vez parâmetros para a existência dessas ligações, sendo estes: distância Doador – Aceptor (entre 3,0 e 4,0 Å); o ângulo entre Doador-Hidrogênio \cdots Aceptor (entre 100 e 180°). A distância Doador – Aceptor pode ser maior que a soma do raio de van der Waals de ambos, pois além das ligações C-H \cdots O poderem ser distorcidas devido a outras forças que estejam atuando no retículo cristalino, doadores menos eletronegativos, como o nitrogênio, tendem a formar ligações de hidrogênio com distâncias usualmente maiores.

A ligação C-H \cdots O tem importante papel na área de engenharia de cristais, podendo ser decisiva na orientação dos possíveis caminhos de cristalização de uma molécula.

1.3 Cálculos Computacionais

A química computacional tem como objetivos prever estruturas, calcular energias, elucidar caminhos de reação (STEFANI *et al.*, 2012), além de prever arranjos cristalinos.

Otimizar uma estrutura significa tentar obtê-la em seu mínimo de energia. Otimizações que utilizam métodos *ab initio* são aqueles que fazem uso apenas da mecânica quântica para obter o mínimo de energia, enquanto métodos semi empíricos fazem uso conjunto da mecânica quântica e de dados experimentais. A principal vantagem no uso de métodos semi empíricos é que os cálculos são feitos de maneira muito mais rápida, mas nem sempre os resultados são os melhores. Como os cálculos não podem cruzar ou penetrar as barreiras de energia potencial, a estrutura otimizada encontrada após o cálculo pode representar um mínimo de energia local e não um mínimo de energia global, daí a importância de se utilizar diversos métodos e bases na otimização de uma estrutura. Para determinar se a estrutura otimizada encontrada após o cálculo representa um mínimo de energia global e não um mínimo de energia local é feito o cálculo de Hessiana.

A principal diferença entre as estruturas otimizadas e as obtidas por difração de raios X é que as otimizadas são calculadas no vácuo e não levam em conta o empacotamento cristalino.

Dentro das linhas de pesquisa do LaCrEMM, há o interesse na comparação entre os dados cristalográficos e os estudos teóricos, comparação esta vital, como já mencionado, para a predição da estrutura cristalina.

1.3.1 Método de Hartree-Fock (HF)

A utilização da mecânica quântica busca resolver a equação de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi$$

sendo H o operador hamiltoniano e E a energia total do sistema.

O método de Hartree-Fock introduz um hamiltoniano efetivo de um elétron:

$$\mathcal{F}\Psi = \epsilon\Psi$$

sendo \mathcal{F} o operador de Fock, representando a soma do operador energia cinética para um elétron, atração elétron núcleo e a repulsão média de um elétron com a densidade eletrônica dos outros. Como o operador de Fock depende da função Ψ a equação 2 deve ser resolvida de forma iterativa e auto-consistente. Um detalhamento completo do método pode ser encontrado no trabalho de MADUREIRA (2010).

1.3.2 O método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Utiliza uma maneira semelhante à do método de Hartree-Fock para resolver a equação de Schrödinger, mas utilizando um operador diferente que trabalha com densidade eletrônica ao invés da função de onda.

Não é considerado um método puramente *ab initio*, pois utiliza funcionais desenvolvidos com o uso de dados experimentais, como o funcional híbrido B3LYP. Mas também não pode ser considerado um método semi empírico, pois dados experimentais são utilizados de maneira muito restrita (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965; PARR e YANG, 1989;

LEE, YANG e PARR, 1988; BECKE, 1993; HEHRE, DITCHFIELD e POPLE, 1972; HARIHARAN e POPLE, 1973).

1.3.3 O método RM1

O método RM1 é um método semi empírico que utiliza uma reparametrização do método AM1 (DEWAR et al., 1985) e que foi desenvolvido por pesquisadores de Pernambuco. Ambos são métodos Neglected of Diatomic Differential Overlap (NDDO) que trocam os termos de repulsão nuclear por termos de repulsão do caroço, de maneira a negligenciar a sobreposição diatômica (ROCHA et al, 2006).

2. Estudos cristalográficos

Como a parte experimental é comum a todas as estruturas elas serão detalhadas na continuação.

As medidas dos feixes difratados foram feitas à temperatura ambiente utilizando um difratômetro CAD-4 Mach3 com radiação de Mo monocromatizada com cristal de grafite. Os dados das intensidades medidas foram reduzidas aos fatores de estrutura utilizando MolEN (FAIR, 1990).

As estruturas foram resolvidas utilizando o programa SIR92 (ALTOMARE *et al.*, 1993) e refinadas com matriz completa, com F^2 , utilizando SHELXL (SHELDRICK, 2008). Os cálculos geométricos foram feitos utilizando PLATON (SPECK, 2009) e PARST (NARDELLI, 1995). A parte gráfica fez uso do ORTEP3 for Windows (FARRUGIA, 1997), todos eles integrados no sistema WinGX (FARRUGIA, 1999). Ainda foram utilizados MarvinSketch (CHEMAXON, 2009) e DIAMOND (PENNINGTON, 1999).

Os átomos de hidrogênio foram colocados em posições calculadas e refinados ligados aos seus respectivos carbonos ou oxigênios, com um fator de deslocamento atômico igual a 1,2 (1,5 para H's metílicos) vezes o fator de deslocamento atômico equivalente do átomo a que estão ligados. Os resultados estruturais são apresentados a seguir.

Em todos os casos aqui estudados as configurações absolutas foram determinadas a partir dos compostos utilizados para as sínteses, pois estas obtiveram produtos enantiomericamente puros.

2.1. (4a*S*,4 b*R*,7*R*,10a*S*)-3,7-Dimetil-10a-(propan-2-il)-1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahidrofenantren-1,4-diona (Composto 1).

A estrutura do composto 1 está representada na FIGURA 2.1.1 e os dados cristalográficos e de refinamento deste composto são apresentados na TABELA 2.1.1.

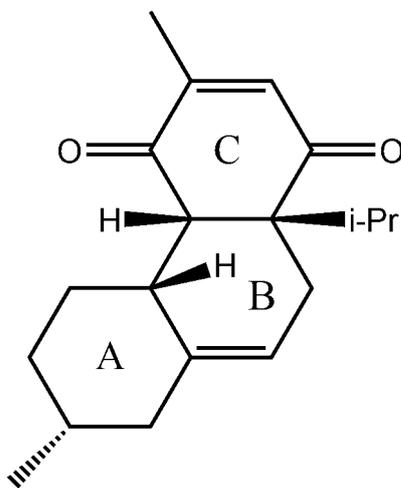


FIGURA 2.1.1 Estrutura do composto 1.

TABELA 2.1.1 Dados Cristalográficos e de refinamento do composto 1

Fórmula Empírica	$C_{19}H_{26}O_2$
Peso Fórmula	286,40
Temperatura	290(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1$
Dimensões da cela unitária	$a = 10,882(1)$ Å $b = 6,6015(9)$ Å $\beta = 102.53(2)^\circ$ $c = 11,656(1)$ Å
Volume	817,40(16) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,164 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	0,07 mm ⁻¹
F(000)	312
Tamanho do cristal	0,15 x 0,10 x 0,08 mm
θ_{\min} , θ_{\max}	1,8 a 29,0°
Variação dos índices	$-14 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 8$, $0 \leq l \leq 15$
Reflexões coletadas	2470
Reflexões independentes	2334 [R(int) = 0,045]
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$	1100
Dados / restrições / parâmetros	2334 / 1 / 191
Índices R Finais [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,037, wR2 = 0,093
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,137, wR2 = 0,122
GOF (S)	0,977
Máx. mín. $\Delta\rho$ final	0,18 e -0,18 e.Å ⁻³

As coordenadas atômicas fracionárias e os fatores de deslocamento atômico isotrópico equivalente, bem como os fatores de deslocamento atômico anisotrópicos dos átomos não-H, as coordenadas dos átomos de Hidrogênio e os ângulos de torção encontram-se nos anexos.

Uma vista do composto, com a numeração utilizada, é mostrada na FIGURA 2.1.2 e as distâncias e ângulos das ligações são apresentados na TABELA 2.1.2.

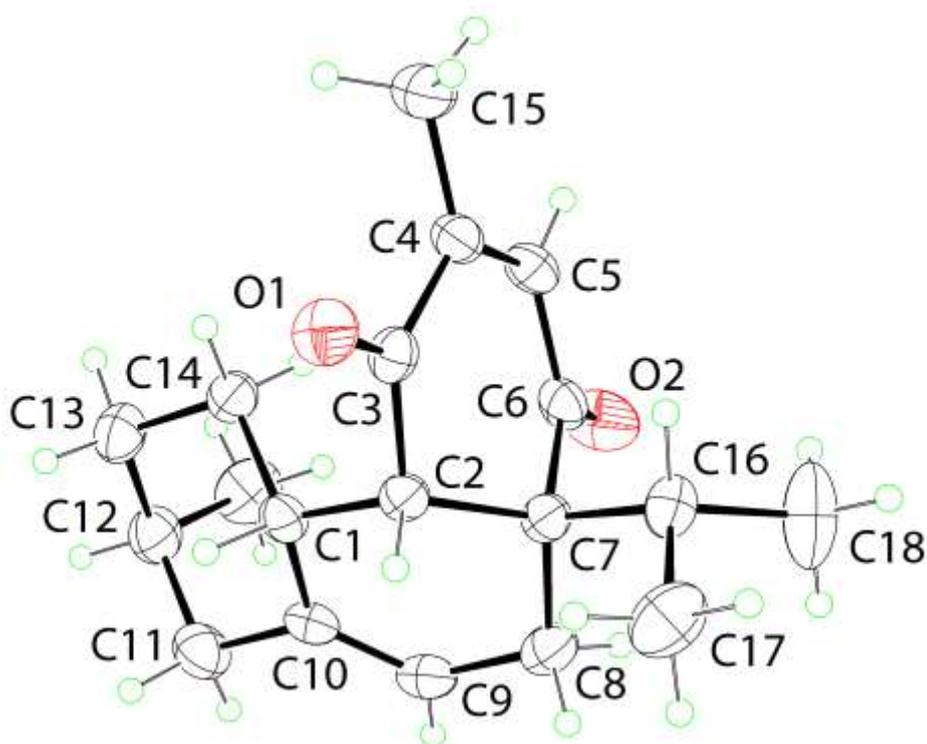


FIGURA 2.1.2 Estrutura molecular do composto 1, mostrando os elipsoides de deslocamento atômico a 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio estão numa escala arbitrária para maior clareza da figura.

TABELA 2.1.2. Distâncias [Å] e ângulos (°) de ligação para o composto 1

C(1)-C(10)	1,515(4)	C(10)-C(1)-C(14)	109,2(2)
C(1)-C(14)	1,538(4)	C(10)-C(1)-C(2)	112,7(2)
C(1)-C(2)	1,559(3)	C(14)-C(1)-C(2)	117,2(2)
C(2)-C(3)	1,507(4)	C(3)-C(2)-C(7)	111,2(2)
C(2)-C(7)	1,556(3)	C(3)-C(2)-C(1)	109,7(2)
C(3)-O(1)	1,219(3)	C(7)-C(2)-C(1)	114,7(2)
C(3)-C(4)	1,488(4)	O(1)-C(3)-C(4)	120,0(2)
C(4)-C(5)	1,333(4)	O(1)-C(3)-C(2)	121,5(3)
C(4)-C(15)	1,495(4)	C(4)-C(3)-C(2)	118,4(2)
C(5)-C(6)	1,480(4)	C(5)-C(4)-C(3)	118,9(2)
C(6)-O(2)	1,213(4)	C(5)-C(4)-C(15)	123,8(3)
C(6)-C(7)	1,526(4)	C(3)-C(4)-C(15)	117,2(3)
C(7)-C(8)	1,525(4)	C(4)-C(5)-C(6)	123,5(3)
C(7)-C(16)	1,580(4)	O(2)-C(6)-C(5)	120,4(3)
C(8)-C(9)	1,491(4)	O(2)-C(6)-C(7)	123,0(2)
C(9)-C(10)	1,322(4)	C(5)-C(6)-C(7)	116,5(2)
C(10)-C(11)	1,498(4)	C(8)-C(7)-C(6)	111,3(2)
C(11)-C(12)	1,524(5)	C(8)-C(7)-C(2)	110,5(2)
C(12)-C(13)	1,521(4)	C(6)-C(7)-C(2)	106,9(2)
C(12)-C(19)	1,532(6)	C(8)-C(7)-C(16)	111,5(2)
C(13)-C(14)	1,526(4)	C(6)-C(7)-C(16)	106,3(2)
C(16)-C(17)	1,522(5)	C(2)-C(7)-C(16)	110,1(2)
C(16)-C(18)	1,528(5)	C(9)-C(8)-C(7)	114,1(2)
		C(10)-C(9)-C(8)	125,3(3)
		C(9)-C(10)-C(11)	122,9(3)
		C(9)-C(10)-C(1)	122,9(2)
		C(11)-C(10)-C(1)	114,1(2)
		C(10)-C(11)-C(12)	111,9(3)
		C(13)-C(12)-C(11)	109,0(3)
		C(13)-C(12)-C(19)	112,3(3)
		C(11)-C(12)-C(19)	111,6(3)
		C(12)-C(13)-C(14)	112,6(2)
		C(13)-C(14)-C(1)	110,7(2)
		C(17)-C(16)-C(18)	108,9(3)
		C(17)-C(16)-C(7)	113,4(3)
		C(18)-C(16)-C(7)	112,3(3)

O anel A encontra-se na conformação cadeira e os anéis B e C apresentam uma conformação de meia cadeira distorcida com o átomo C7, comum aos dois anéis, respectivamente a 0,577(3) e 0,648(3) Å fora dos

planos médios definidos pelos outros cinco átomos (rmsd 0,1386 e 0,1156 Å, para os planos B e C respectivamente). Os parâmetros de dobra (CREMER & POPLE, 1975) foram calculados utilizando CONFORMA (IULEK & ZUKERMAN-SCHPECTOR, 1997) e são apresentados na TABELA 2.1.3.

TABELA 2.1.3 Parâmetros de dobra de Cremer & Pople para o composto 1

Parâmetro	Anel A	Anel B	Anel C
q_2 (Å)	0,022 (3)	0,315 (3)	0,384 (3)
q_3 (Å)	0,563 (3)	-0,273 (3)	-0,282 (3)
QT (Å)	0,563 (3)	0,417 (3)	0,477 (3)
θ (°)	2,3 (3)	130,9 (4)	126,3 (4)

No cristal as moléculas estão ligadas por duas interações C-H \cdots O envolvendo os dois oxigênios carbonílicos e cujos parâmetros são mostrados na TABELA 2.1.4.

TABELA 2.1.4. Parâmetros geométricos das interações C-H \cdots O (Å, °) para o composto 1

D-H \cdots A	D-H	H \cdots A	D \cdots A	D-H \cdots A
C2-H2...O2 ⁱ	0,98	2,50	3,443(3)	161
C5—H5...O1 ⁱⁱ	0,93	2,52	3,438(4)	171

Operações de simetria: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x, y+1, z$.

Estas interações levam à formação de uma cadeia paralela ao eixo b , como mostrado na FIGURA 2.1.3.

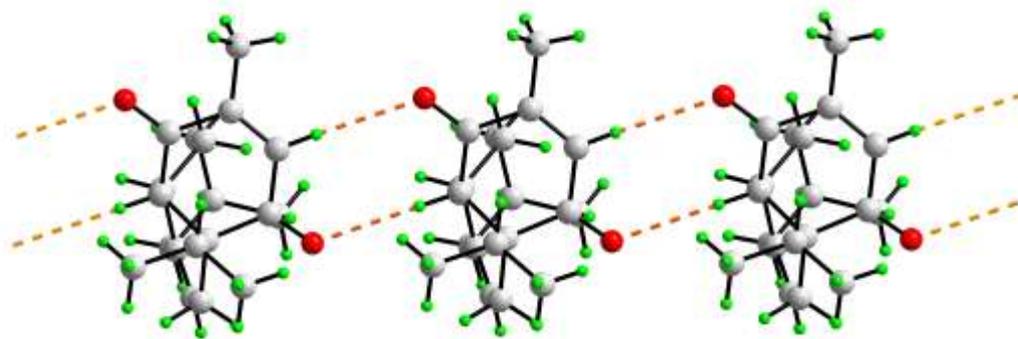


FIGURA 2.1.3 Projeção da cadeia supramolecular do composto 1, paralela ao eixo b e sustentada por interações C—H \cdots O, mostradas por linhas tracejadas em cor laranja.

A FIGURA 2.1.4, por sua vez, mostra como as cadeias se empacotam no cristal não havendo nenhuma interação específica entre elas.

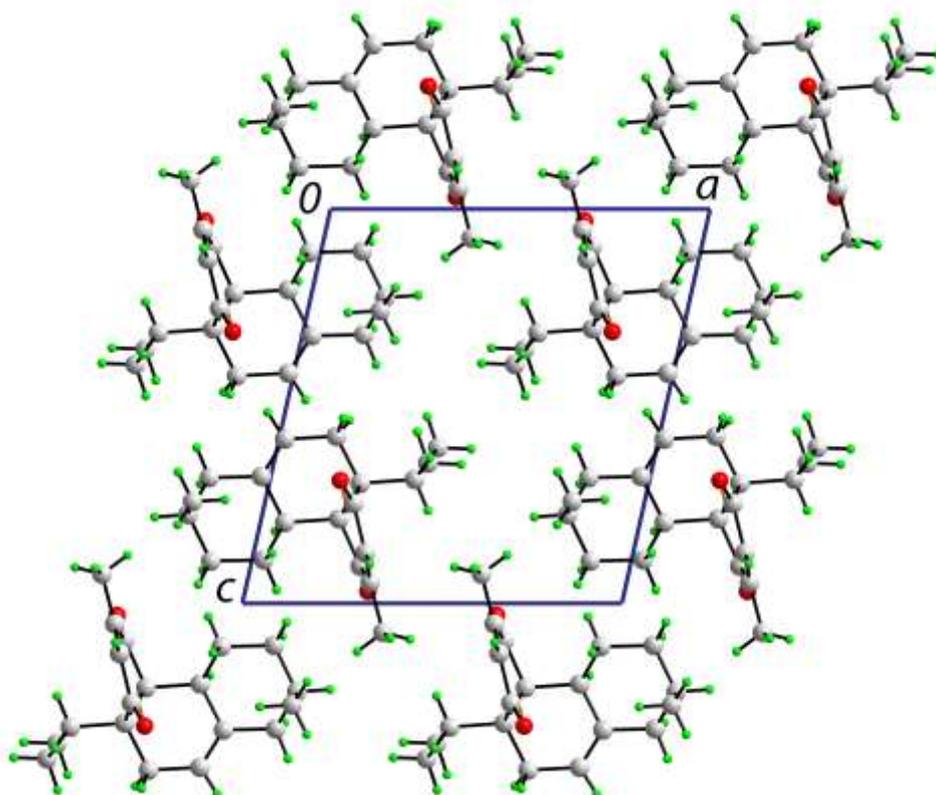


FIGURA 2.1.4. Projeção do conteúdo da cela unitária do composto 1, ao longo do eixo b .

**2.2 (4R,4aS,4bS,7R,10aR)-4-hidroxi-4a,7-dimetil-2-(propan-2-il)-1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahidrofenantren-1-ona
(Composto 2)**

A estrutura do composto 2 está representada na FIGURA 2.2.1 e os dados cristalográficos e de refinamento deste composto são apresentados na TABELA 2.2.1.

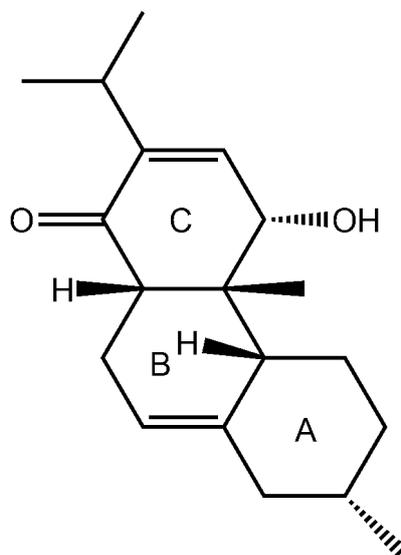


FIGURA 2.2.1 Estrutura do composto 2.

TABELA 2.2.1. Dados cristalográficos e de refinamento para o composto 2

Fórmula Empírica	$C_{19}H_{28}O_2$	
Peso Fórmula	288,41	
Temperatura	290(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	
Grupo espacial	$P2_12_12_1$	
Dimensões da cela unitária	$a = 7,3029(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13,211(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 17,224(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1661,8(4)$ Å ³	
Z	4	
Densidade (calculada)	$1,153$ Mg/m ³	
Coefficiente de Absorção	$0,072$ mm ⁻¹	
F(000)	632	
Tamanho do cristal	0,12x 0,08 x 0,07 mm	
$\theta_{\min}, \theta_{\max}$	1,9 a 26,0°	
Variação dos índices	$0 \leq h \leq 8, -21 \leq k \leq 21, -16 \leq l \leq 0$	
Reflexões coletadas	3684	
Reflexões independentes	3243 [R(int) = 0.0309]	
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$	2253	
Dados / restrições / parâmetros	3243 / 0 / 195	
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0369, wR2 = 0.0983$	
Índices R (todos os dados)	$R1 = 0.0717, wR2 = 0.1128$	
GOF (S)	1,035	
Máx. mín. $\Delta\rho$ final	0,15 e -0,13 e.Å ⁻³	

As coordenadas atômicas fracionárias e os fatores de deslocamento atômico isotrópicos equivalentes, bem como os fatores de deslocamento atômico anisotrópicos dos átomos não-H, as coordenadas dos átomos de Hidrogênio e os ângulos de torção encontram-se nos anexos.

Uma vista do composto, com a numeração utilizada, é mostrada na FIGURA 2.2.2 e as distâncias e ângulos de ligação são apresentados na TABELA 2.2.2.

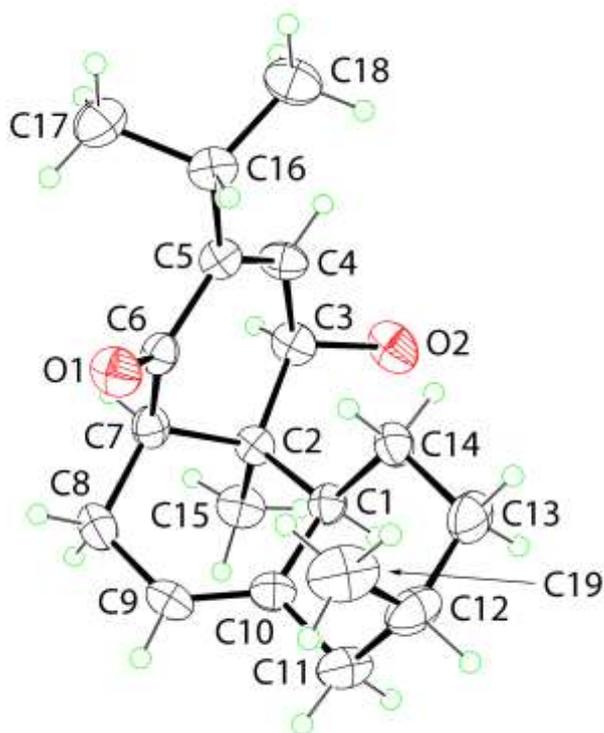


FIGURA 2.2.2 Estrutura molecular do composto 2, mostrando os elipsoides de deslocamento atômico a 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio estão numa escala arbitrária para maior clareza da figura.

TABELA 2.2.2. Distâncias [Å] e ângulos (°) de ligação para o composto 2

C(1)-O(1)	1.223(2)	O(1)-C(1)-C(2)	121.41(18)
C(1)-C(2)	1.479(3)	O(1)-C(1)-C(14)	120.96(18)
C(6)-C(7)	1.548(3)	C(2)-C(1)-C(14)	117.63(16)
C(7)-C(8)	1.526(3)	C(3)-C(2)-C(1)	117.12(18)
C(8)-C(9)	1.522(4)	C(3)-C(2)-C(15)	125.01(18)
C(9)-C(19)	1.520(4)	C(1)-C(2)-C(15)	117.56(16)
C(9)-C(10)	1.533(3)	C(2)-C(3)-C(4)	125.79(19)
C(10)-C(11)	1.498(3)	O(2)-C(4)-C(3)	108.14(17)
C(11)-C(12)	1.322(3)	O(2)-C(4)-C(5)	113.04(17)
C(12)-C(13)	1.498(3)	C(3)-C(4)-C(5)	114.36(16)
C(13)-C(14)	1.519(3)	C(18)-C(5)-C(4)	107.69(16)
C(15)-C(17)	1.512(3)	C(18)-C(5)-C(14)	109.67(16)
C(15)-C(16)	1.514(3)	C(4)-C(5)-C(14)	106.89(15)
C(5)-C(18)	1.537(3)	C(18)-C(5)-C(6)	107.74(16)
C(5)-C(14)	1.544(3)	C(4)-C(5)-C(6)	114.35(16)
C(5)-C(6)	1.553(3)	C(14)-C(5)-C(6)	110.42(15)
C(6)-C(11)	1.512(3)	C(11)-C(6)-C(7)	108.17(16)
C(4)-O(2)	1.423(3)	C(11)-C(6)-C(5)	111.90(16)
C(4)-C(5)	1.541(3)	C(7)-C(6)-C(5)	118.75(16)
C(3)-C(4)	1.499(3)	C(8)-C(7)-C(6)	110.60(17)
C(2)-C(15)	1.516(3)	C(9)-C(8)-C(7)	113.46(19)
C(2)-C(3)	1.334(3)	C(19)-C(9)-C(8)	113.3(2)
C(1)-C(14)	1.512(3)	C(19)-C(9)-C(10)	111.3(2)
		C(8)-C(9)-C(10)	108.3(2)
		C(11)-C(10)-C(9)	111.05(17)
		C(12)-C(11)-C(10)	121.9(2)
		C(12)-C(11)-C(6)	123.31(18)
		C(10)-C(11)-C(6)	114.58(19)
		C(11)-C(12)-C(13)	124.93(18)
		C(12)-C(13)-C(14)	111.25(16)
		C(1)-C(14)-C(13)	112.49(17)
		C(1)-C(14)-C(5)	110.35(15)
		C(13)-C(14)-C(5)	111.88(17)
		C(17)-C(15)-C(16)	111.14(19)
		C(17)-C(15)-C(2)	111.85(18)
		C(16)-C(15)-C(2)	113.08(17)

O anel A encontra-se na conformação cadeira e os anéis B e C apresentam uma conformação de meia cadeira distorcida com o átomo C7, comum aos dois anéis, respectivamente a 0,640(2) e 0,633(2) Å fora dos planos médios definidos pelos outros cinco átomos (rmsd 0,0791 e 0,0901 Å, para os planos B e C respectivamente). Os parâmetros de dobra (CREMER & POPLE, 1975) foram calculados utilizando CONFORMA (IULEK & ZUKERMAN-SCHPECTOR, 1997) e são apresentados na TABELA 2.2.3.

TABELA 2.2.3 Parâmetros de dobra de Cremer & Pople para o composto 2

Parâmetro	Anel A	Anel B	Anel C
q_2 (Å)	0,003 (2)	0,360 (2)	0,363 (2)
q_3 (Å)	0,570 (2)	-0,315 (2)	-0,332 (2)
QT (Å)	0,570 (2)	0,478 (2)	0,492 (2)
θ (°)	1,7 (2)	131,1 (2)	132,5 (4)

No cristal as moléculas estão ligadas por uma ligação de hidrogênio O-H...O cujos parâmetros estão na TABELA 2.2.4.

TABELA 2.2.4. Parâmetros geométricos da ligação O-H...O (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O2-H2o...O1 ⁱ	0,82	2,01	2,805(2)	162

Operação de simetria: (i) $x-1, y, z$.

Estas interações levam à formação de uma cadeia helicoidal paralela ao eixo a , como mostrado na FIGURA 2.2.2.

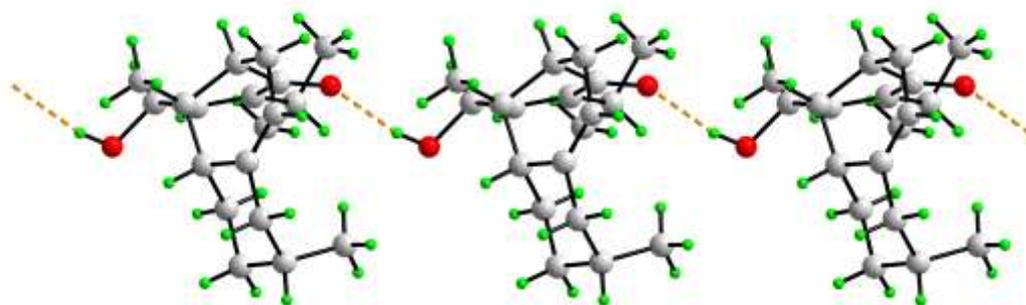


FIGURA 2.2.3 Projeção da cadeia supramolecular helicoidal do composto 2, paralela ao eixo a e sustentada por interações O—H...O, mostradas por linhas tracejadas em cor laranja.

2.3 (4R,4aS,4 bS,5R,10aR)- 4-hidroxi-4a,5-dimetil-2-(propan-2-il)-1,4,4a,4 b,5,6,7,8, 10,10a-decahidrofenantren-1-ona
(Composto 3)

A estrutura do composto 3 está representada na FIGURA 2.3.1 e os dados cristalográficos e de refinamento deste composto são apresentados na TABELA 2.3.1.

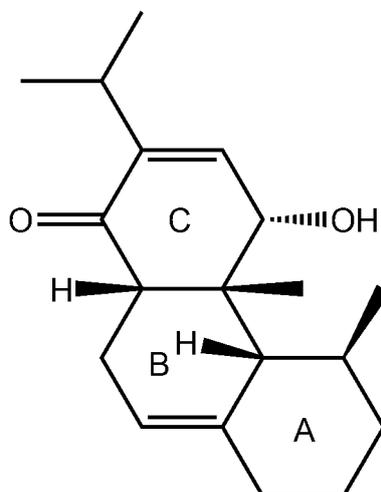


FIGURA 2.3.1 Estrutura do composto 3.

TABELA 2.3.1. Dados Cristalográficos e de refinamento do composto 3

Fórmula Empírica	$C_{19}H_{28}O_2$	
Peso Fórmula	288,41	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema Cristalino	Ortorrômbico	
Grupo Espacial	$P2_12_12_1$	
Dimensões da cela unitária	$a = 6,5507(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11,733(1)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 22,338(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1716,9(4)$ Å ³	
Z	4	
Densidade (calculada)	$1,116$ Mg/m ³	
Coefficiente de Absorção	$0,070$ mm ⁻¹	
F(000)	632	
Tamanho do cristal	0,15 x 0,12 x 0,09 mm	
$\theta_{\min}, \theta_{\max}$	2,0 a 26,0°	
Variação dos índices	$-1 \leq h \leq 8, -14 \leq k \leq 0, -27 \leq l \leq 0$	
Reflexões coletadas	2272	
Reflexões independentes	1945 [R(int) = 0.0513]	
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$	1077	
Dados / restrições / parâmetros	1945 / 0 / 191	
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0372, wR2 = 0,0958	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,1028, wR2 = 0,1219	
GOF (S)	1,015	
Máx. mín. $\Delta\rho$ final	0,154 e -0,113 e.Å ⁻³	

As coordenadas atômicas fracionárias e os fatores de deslocamento atômico isotrópicos equivalentes, bem como os fatores de deslocamento atômico anisotrópicos dos átomos não-H, as coordenadas dos átomos de Hidrogênio e os ângulos de torção encontram-se nos anexos.

Uma vista do composto, com a numeração utilizada, é mostrada na FIGURA 2.3.2 e as distâncias e ângulos de ligação são dados na TABELA 2.3.2.

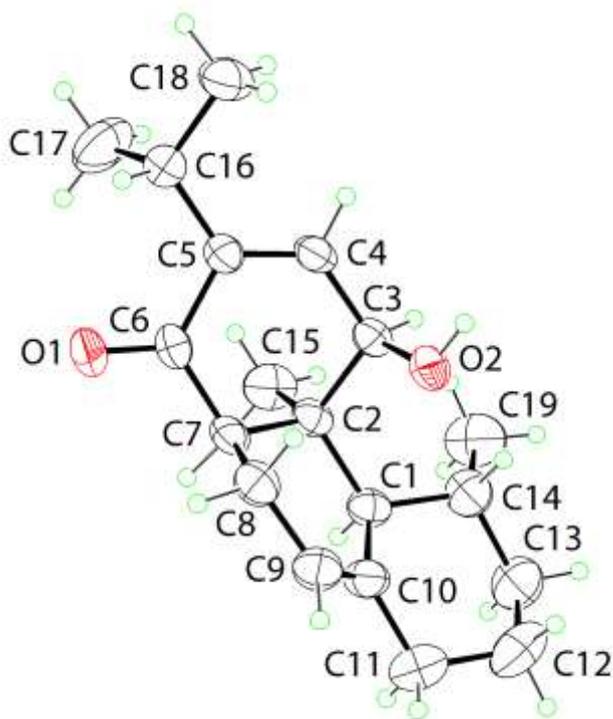


FIGURA 2.3.2 Estrutura molecular do composto 3, mostrando os elipsoides de deslocamento atômico a 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio estão numa escala arbitrária para maior clareza da figura.

TABELA 2.3.2. Distâncias [Å] e ângulos (°) de ligação para o composto 3

C(1)-O(1)	1.224(4)	O(1)-C(1)-C(2)	120.6(3)
C(1)-C(2)	1.485(4)	O(1)-C(1)-C(14)	119.9(3)
C(1)-C(14)	1.512(4)	C(2)-C(1)-C(14)	119.2(3)
C(2)-C(3)	1.329(4)	C(3)-C(2)-C(1)	117.5(3)
C(2)-C(15)	1.503(4)	C(3)-C(2)-C(15)	125.4(3)
C(3)-C(4)	1.487(4)	C(1)-C(2)-C(15)	117.0(3)
C(4)-O(2)	1.426(3)	C(2)-C(3)-C(4)	126.4(3)
C(4)-C(5)	1.541(4)	O(2)-C(4)-C(3)	109.2(2)
C(5)-C(14)	1.537(4)	O(2)-C(4)-C(5)	110.2(2)
C(5)-C(18)	1.543(4)	C(3)-C(4)-C(5)	112.8(2)
C(5)-C(6)	1.572(4)	C(14)-C(5)-C(4)	108.1(2)
C(6)-C(11)	1.515(4)	C(14)-C(5)-C(18)	106.6(3)
C(6)-C(7)	1.549(5)	C(4)-C(5)-C(18)	108.3(2)
C(7)-C(8)	1.535(5)	C(14)-C(5)-C(6)	111.3(2)
C(7)-C(19)	1.536(5)	C(4)-C(5)-C(6)	112.9(2)
C(8)-C(9)	1.499(6)	C(18)-C(5)-C(6)	109.3(2)
C(9)-C(10)	1.506(6)	C(11)-C(6)-C(7)	110.3(3)
C(10)-C(11)	1.493(5)	C(11)-C(6)-C(5)	113.7(2)
C(11)-C(12)	1.320(4)	C(7)-C(6)-C(5)	115.9(3)
C(12)-C(13)	1.478(4)	C(8)-C(7)-C(19)	106.8(3)
C(13)-C(14)	1.521(4)	C(8)-C(7)-C(6)	111.6(3)
C(15)-C(16)	1.509(5)	C(19)-C(7)-C(6)	115.3(4)
C(15)-C(17)	1.513(5)	C(9)-C(8)-C(7)	114.1(3)
		C(8)-C(9)-C(10)	109.5(4)
		C(11)-C(10)-C(9)	112.4(4)
		C(12)-C(11)-C(10)	120.6(3)
		C(12)-C(11)-C(6)	124.0(3)
		C(10)-C(11)-C(6)	115.3(3)
		C(11)-C(12)-C(13)	125.0(3)
		C(12)-C(13)-C(14)	109.8(3)
		C(1)-C(14)-C(13)	107.4(3)
		C(1)-C(14)-C(5)	113.6(2)
		C(13)-C(14)-C(5)	114.5(3)
		C(2)-C(15)-C(16)	112.9(3)
		C(2)-C(15)-C(17)	109.9(3)
		C(16)-C(15)-C(17)	110.9(3)

O anel A encontra-se na conformação cadeira e os anéis B e C apresentam uma conformação de meia cadeira com o átomo C7, comum aos dois anéis, respectivamente a 0,604(3) e 0,634(3) Å fora dos planos médios definidos pelos outros cinco átomos (rmsd 0,0100 e 0,0157 Å, para os planos B e C respectivamente). Os parâmetros de dobra (CREMER & POPLE, 1975) foram calculados utilizando CONFORMA (IULEK & ZUKERMAN-SCHPECTOR, 1997) são apresentados na TABELA 2.3.3.

TABELA 2.3.3 Parâmetros de dobra de Cremer & Pople para o composto 3

Parâmetro	Anel A	Anel B	Anel C
q_2 (Å)	0,040 (4)	0,348 (3)	0,367 (3)
q_3 (Å)	0,530 (4)	0,265 (3)	0,269 (3)
QT (Å)	0,531 (4)	0,438 (3)	0,455 (3)
θ (°)	3,9 (4)	52,7 (4)	53,7 (4)

No cristal as moléculas estão ligadas por uma ligação de hidrogênio O-H...O cujos parâmetros estão na TABELA 2.2.4.

TABELA 2.3.4. Parâmetros geométricos da ligação O-H...O (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O2-H2o...O1 ⁱ	0,82	2,02	2,804(3)	160

Operação de simetria: (i) $x-1, y, z$.

Estas interações levam à formação de uma cadeia linear paralela ao eixo *a*, como mostrado na FIGURA 2.3.3.

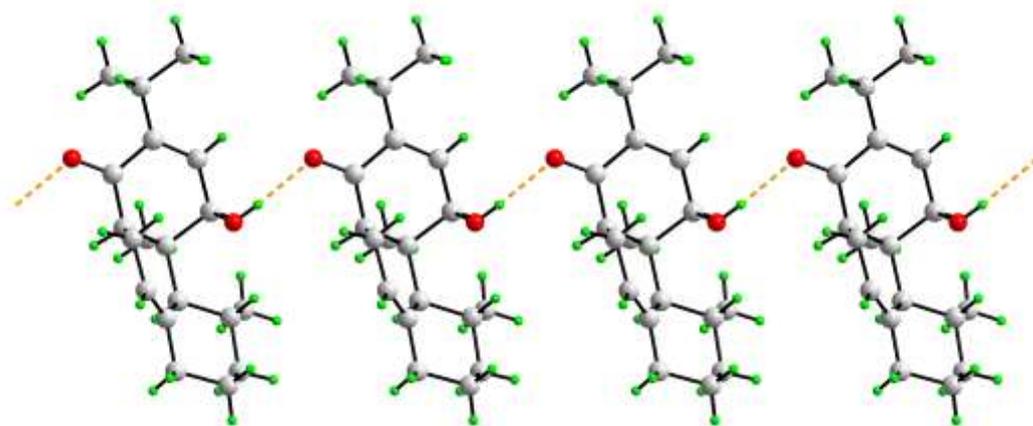


FIGURA 2.3.3 Projeção da cadeia linear supramolecular do composto 3, paralela ao eixo *a* e sustentada por interações O—H...O, mostradas por linhas tracejadas em cor laranja.

A FIGURA 2.3.4, por sua vez, mostra como as cadeias se empacotam no cristal não havendo nenhuma interação específica entre elas.

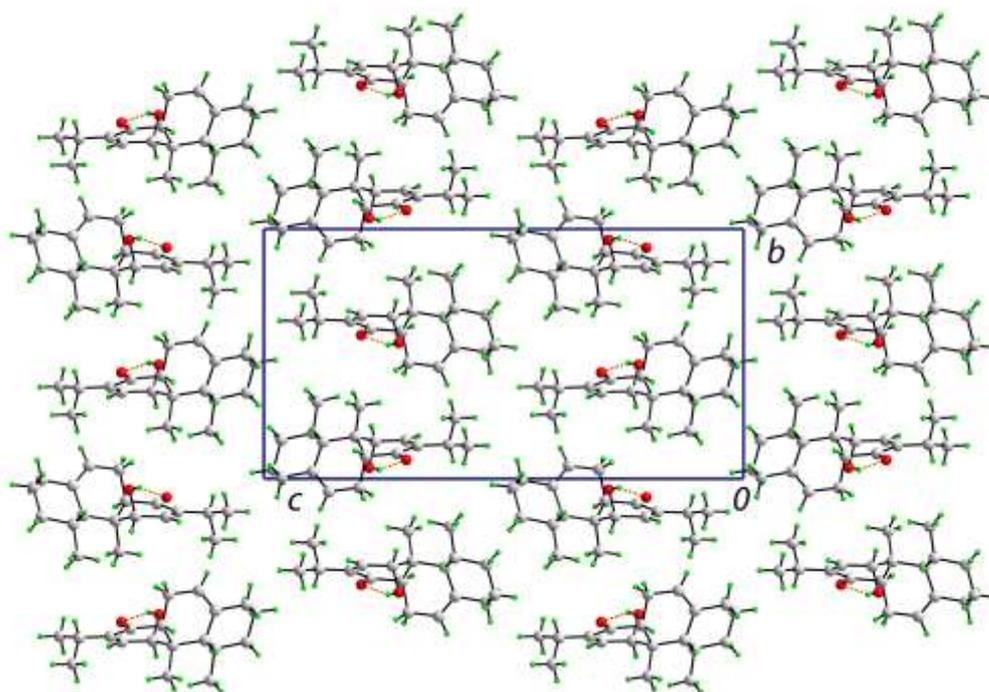


FIGURA 2.3.4. Projeção do conteúdo da cela unitária do composto 3, ao longo do eixo *a*. As ligações de hidrogênio O—H...O estão mostradas por linhas tracejadas em cor laranja.

3 - Estudos Computacionais

Para a realização dos cálculos de otimização estrutural *ab initio* foi utilizado o sistema de softwares PC GAMESS (GRANOVSKY, 2011). As estruturas foram otimizadas pelo método DFT com o funcional híbrido B3LYP, com a função base 6-31G**. O software MacMolPlt (BODE e GORDON, 1998) foi utilizado para criar os arquivos de entrada para os cálculos e para visualizar as estruturas otimizadas.

O método semi empírico RM1 (ROCHA *et al.*, 2006) para otimização estrutural também foi utilizado com o auxílio do software MOPAC (STEWART, 2008).

3.1 Resultados

As estruturas otimizadas pelo método DFT e RM1 são muito similares como mostrado na FIGURA 3.1. Em cor azul é a estrutura otimizada pelo método DFT e a cor verde para a estrutura otimizada pelo método RM1.

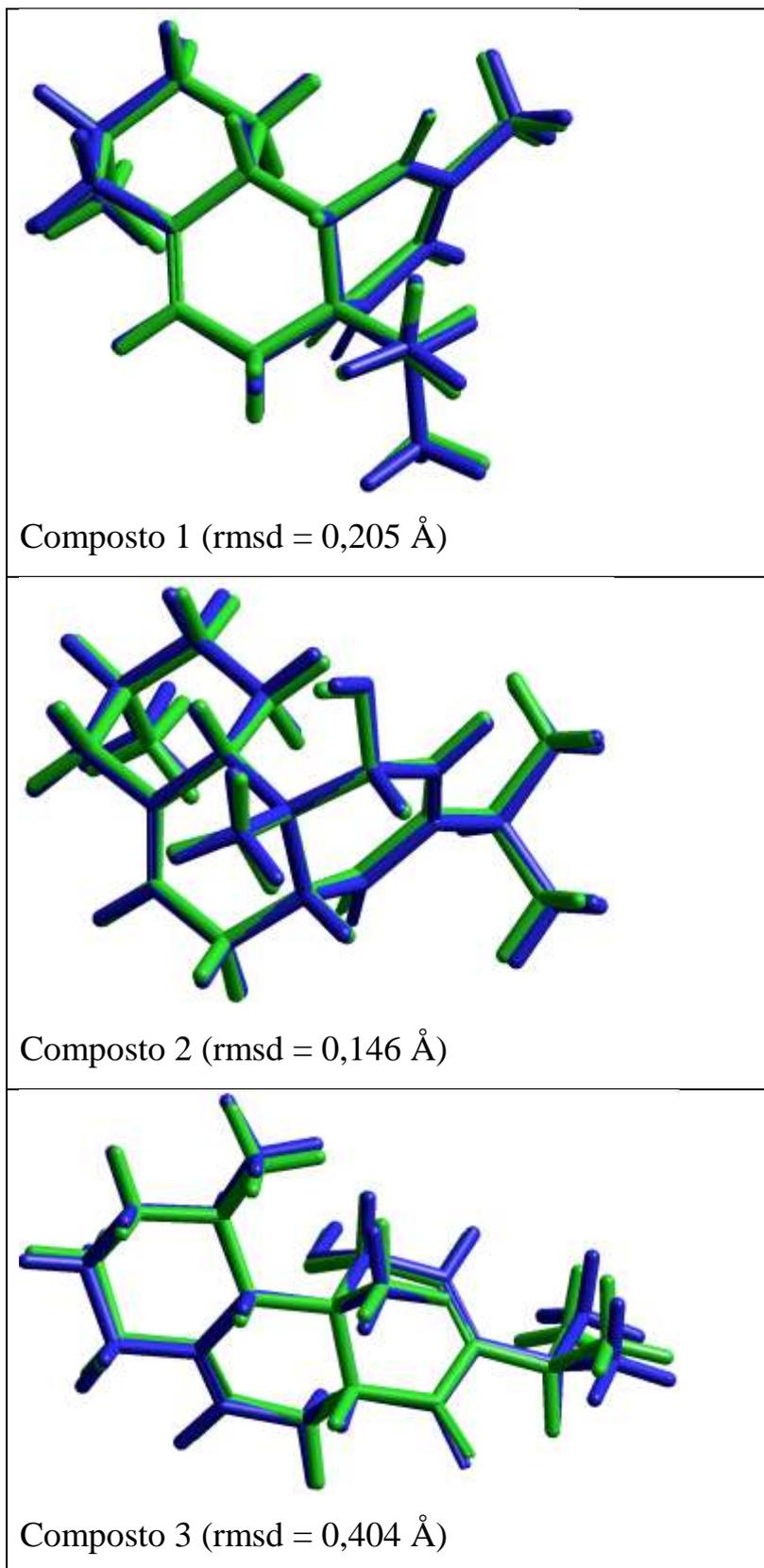


FIGURA 3.1. Sobreposição das conformações encontradas utilizando os métodos RM1 e DFT.

Neste caso os resultados com ambos os métodos são muito similares como pode ser visto pelos rmsd's entre as conformações calculadas. Portanto na FIGURA 3.2 são mostradas as sobreposições das estruturas cristalográficas com as calculadas com o método DFT. Em cor azul é a estrutura otimizada pelo método DFT e a cor vermelha para a estrutura cristalográfica.

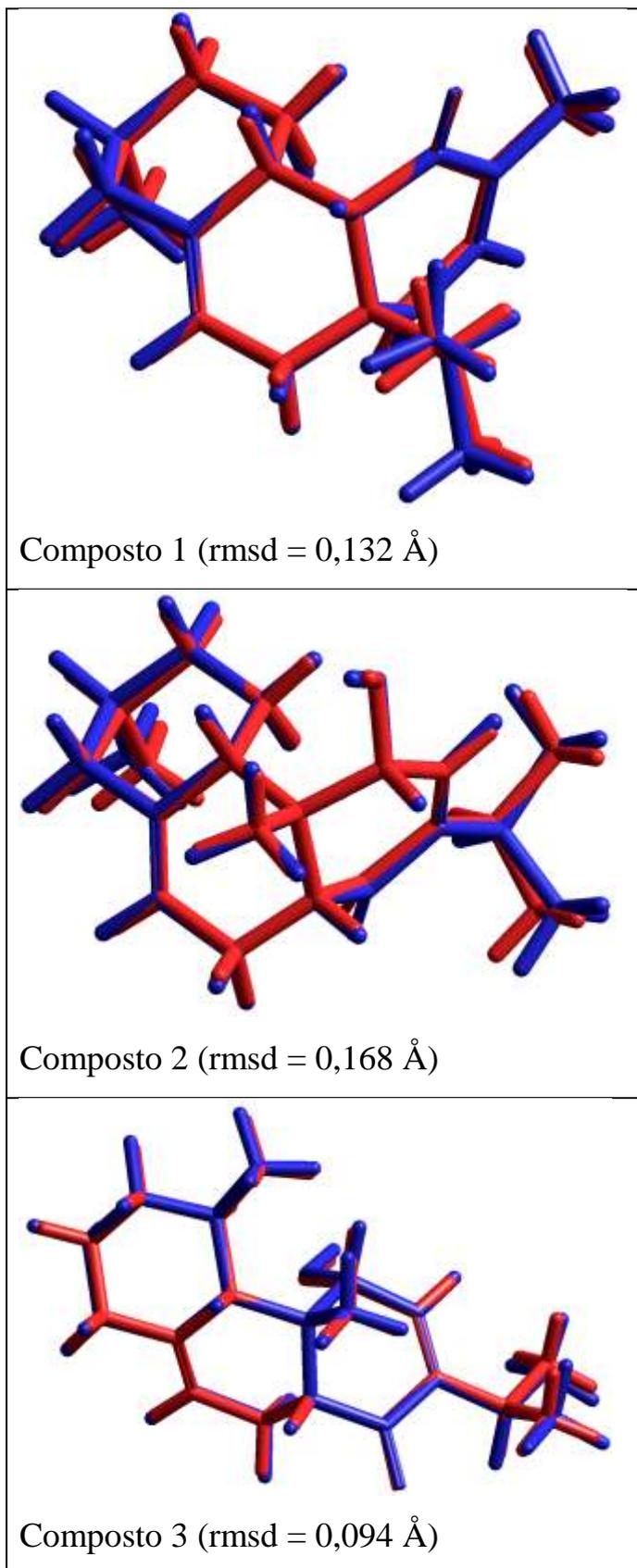


FIGURA 3.2. Sobreposição das conformações encontradas utilizando o método DFT e a cristalográfica.

3.2 Análise crítica dos resultados computacionais

Os valores dos rmsd's entre os átomos em cada uma das estruturas mostra claramente que não há quase diferença entre as estruturas calculadas e as obtidas cristalograficamente. É bem sabido que o estado cristalino é um estado de mínima energia mas isto não significa que necessariamente as moléculas estão numa conformação de mínima energia já que estas podem estar influenciadas pelas interações fracas entre as mesmas, que são responsáveis pelo empacotamento. Neste caso particular as conformações são praticamente iguais, de forma que as interações intermoleculares não têm quase influencia nas conformações das moléculas.

Este resultado é importante como contribuição a um dos objetivos mais importantes na cristalografia do século XXI que é a previsão da estrutura cristalina a partir do conhecimento da configuração 3D de uma molécula. Isto possibilita poder fazer previsões *a priori* e para isso é necessário uma quantidade muito grande de informações sobre as possibilidades que as moléculas têm de se empacotar e de mudar sua conformação.

4 - Conclusões

Os resultados dos estudos comparativos entre as estruturas cristalinas e as calculadas, detalhadas no Capítulo 3, mostram que todas estão bastante próximas, isto significa que nestes casos as interações responsáveis pelo empacotamento cristalino praticamente não influenciam a conformação dos compostos. Isto mostra que não é possível prever a forma em que uma molécula irá se empacotar já que não é possível prever se haverá ou não mudanças conformacionais induzidas pela cristalização. Ainda, a presença de grupos hidroxila e carbonila nos compostos 2 e 3 fariam prever a formação de ligações de hidrogênio e é o que realmente acontece.

5 - Sugestões para trabalhos futuros

Dadas as potenciais atividades biológicas dos compostos estudados (ABDEL-FATTAH, MATSUMOTO e WATANABE 2000) (HOSSEINZADEH e PARVARDEH 2004) as estruturas cristalográficas obtidas poderiam ser utilizadas em estudos de docking.

6. REFERÊNCIAS

- ABDEL-FATTAH, A.M.; MATSUMOTO, K.; WATANABE, H.
"Antinociceptive effects of *Nigella sativa* oil and its major component, thymoquinone, in mice". *European journal of pharmacology* **400** (1): 89, 2000.
- ALTOMARE, A.; CASCARANO, G.; GIACOVAZZO, C.;
GUAGLIARDI, A. J. "Completion and refinement of *crystal* structures with SIR92". *Appl. Cryst.* **26**: 343, 1993.
- BECKE, A. D. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648, 1993.
- BODE, B.M.; GORDON, M.S.; "MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS." *J. Mol. Graphics Mod.*, **16**: 133, 1998.
- CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. *Advanced Organic Chemistry, Parte A*, 5ª ed., Springer, 2007.
- [CARACELLI, I.](#) ; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. ; MACHADO, A.T.L.;
[BROCKSOM, T. J.](#); FERREIRA, M.L.; TIEKINK, E.R.T.
“(4aS,4bR,7R,10aS)-3,7-Dimethyl-10a-(propan-2-yl)-
1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahydrophenanthrene-1,4-dione” *Acta Crystallogr.* **E67**:o3192, 2011.
- [CARACELLI, I.](#) ; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. ; MACHADO, A.T.L.;
[BROCKSOM, T. J.](#) ; FERREIRA, M.L.; TIEKINK, E.R.T.
“(4R,4aS,4bS,7R,10aR)-4-Hydroxy-4a,7-dimethyl-2-(propan-2-yl)-
1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahydrophenanthren-1-one” *Acta Crystallogr.*
E67: o3136, 2011.
- [CARACELLI, I.](#); ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. ; MACHADO, A.T.L.;
[BROCKSOM, T. J.](#) ; FERREIRA, M. L. ; TIEKINK, E.R.T.
“(4R*,4aS*,4bS*,5R*,10aR*)-4-Hydroxy-4a,5-dimethyl-2-(propan-2-yl)-
1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahydrophenanthren-1-one” *Acta Crystallogr.*
E67: o3338, 2011.
- [CARACELLI, I.](#) ; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. ; TIEKINK, E.R.T .
“Supramolecular aggregation patterns based on the bio-inspired Se(lone pair)-pi(aryl) synthon” *Coord. Chem. Rev.* **256**: 412-438, 2012.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. *Advanced Organic Chemistry, Parte A*, 5ª ed., Springer, 2007.

CHEMAXON , *MarvinSketch*. www.chemaxon.com. 2009

CREMER, D.; POPLÉ, J. A. "A General Definition of Ring Puckering Coordinates". *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354, 1975.

DEWAR, M.J.S.E.; ZOEBISCH, G.; HEALY, E.F.; STEWART, J.J.P. "AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model". *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (13): 3902, 1985

DIELS, O.; ALDER, K. "Synthesis in the hydroaromatic series. I. Addition of "diene" hydrocarbons". *Lieb. Ann. Chem.*, **460**: 98, 1928.

ELLIS, C.A.; MILLER, M.A.; SPENCER, J.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; TIEKINK, E.R.T. "Co-crystallization experiments of thiocarbamides with bipyridine-type molecules". *CrystEngComm* **11**:13521, 2009.

FAIR, C. K. *MolEN. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands*, 1990.

FARRUGIA, L.J. "ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI)". *J. Appl. Crystallogr.*, **30**: 568, 1997.

FARRUGIA, L.J. "WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography". *J. Appl. Cryst.*, **32**: 837, 1999.

FERREIRA, M.L. *Cicloadição da Timoquinona com (+)-(R)-5-Metil-1-Vinilcicloexeno: Síntese de Intermediários para Diterpenos Hidrofenantrênicos e Avaliação da Atividade Fitotóxica*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2002. Tese de doutorado, 232 p.

GIACOVAZZO, C.; MONACO, H. L.; VITERBO, D.; SCORDARI, F.; GILLI, G.; ZANOTTI, G.; CATTI, M. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford, Oxford University Press, 1995.

GRANOVSKY, A.A. *Firefly version 7.1.G*, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html) (previous known as PC GAMESS), 2011.

GUO, P.; LI, Y.; XU, J.; GUO, Y.; JIN, D.Q.; GAO, J.; HOU, W.; ZHANG, T. neo-Clerodane diterpenes from *Ajuga ciliata* Bunge and their neuroprotective activities". *Fitoterapia*, **82**: 1123, 2011.

HARIHARAN, P.C.; POPLE, J.A. "Influence of polarization functions on molecular-orbital hydrogenation energies". *Theoret. Chimica Acta.*, **28**: 213, 1973.

HARKER, D.; KASPER, J. S. "Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data". *Acta Crystallographica*, **1**: 70, 1948.

HEHRE, W.J., DITCHFIELD, R.; POPLE, J.A. "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 12. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-molecules". *J. Chem. Phys.*, **56**: 2257, 1972.

HOHENBERG, P., KOHN, W. "Inhomogeneous Electron Gas". *Phys. Rev.*, **136**: B864, 1964.

HOSSEINZADEH, H.; PARVARDEH, S. "Anticonvulsant effects of thymoquinone, the major constituent of *Nigella sativa* seeds, in mice". *Phytomedicine : international journal of phytotherapy and phytopharmacology*, **11** (1): 56, 2004.

HyperChem® 5.01 Computational Chemistry, Waterloo, Ont. N2L 3X2, Canada, Hypercube Inc., 1996.

IULEK, J.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.. "Conforma: A Program For Determining Ring Conformations And Puckering Coordinates". *Química Nova*, **20** (4): 433, 1997.

KARLE, J. HAUPTMAN, H. "The phase and magnitudes of structure factors". *Acta Crystallographica*, **3**: 181, 1950.

KOHN, W.; SHAM, L. J. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Phys. Rev.*, **140**: A1133, 1965.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B*, **37**: 785, 1988.

LEHN, J.-M. "Perspectives in supramolecular chemistry - From molecular recognition towards molecular information processing and self-organization" *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**:89, 1988.

MADUREIRA, L.S., *Influência do empacotamento cristalino nas conformações de N,N'-bis(piridina-n-ilmetil) etanodiamidas e tioamidas análogas*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado. 228p.

MOTLEY, D.M.; WALMSLEY, J.A.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; TIEKINK, E.R.T. "Crystal and Molecular Structure of Dichloro(ethylenediamine)gold(III) Nitrate: [Au(NH₂CH₂CH₂NH₂)Cl₂]NO₃." *J. Chem. Crystallogr.* **39**: 364, 2009.

NARDELLI, M. *PARST95 - an update to PARST: a system of Fortran routines for calculating molecular structure parameters from the results of crystal structure analyses*. *J. Appl. Cryst.* **28**: 659, 1995.

PARR, R. G.; YANG, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford, Oxford Univ. Press, 1989.

PAULING, L. *The Nature of the Chemical Bond*. 3a ed, Ithaca, Cornell University Press, 1960, p. 459.

PC GAMESS, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

PENNINGTON, W. T. "DIAMOND - Visual Crystal Structure Information System". *J. Appl. Cryst.*, **32**: 1028, 1999.

ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. P. "RM1: A Reparametrization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I". *J. Comput. Chem.*, **27**: 1101, 2006.

SANTOS, C.O.P. *Determinação da simetria de coordenação de alguns complexos de Lantanídeos por difração de raios X*. São Carlos, Universidade de São Paulo, USP. 1983. Dissertação de Mestrado.

dos SANTOS, E. V. M., CARNEIRO, J. W. D. M., FERREIRA, V. F. "Quantitative structure–activity relationship in aziridinyl-1,4-naphthoquinone antimalarials: study of theoretical correlations by the PM3 method". *Bioorg. Med. Chem.*, **12**: 87, 2004.

SCHMIDT, G. M. J. "Photodimerization in solid state". *Pure Appl. Chem.*, **27**: 647, 1971.

SHELDRICK, G.M. SHELXL-97, University of Göttingen, (1997).

SLUSARCZYK,S.; ZIMMERMANN,S.; KAISER,M.; MATKOWSKI,A.; HAMBURGER,M.; ADAMS, M. "Antiplasmodial and Antitrypanosom Activity of Tanshinone-Type Diterpenoids from *Salvia miltiorrhiza*". *Planta Med.* **77**: 1594, 2011.

SPECK, A.L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr.* **D65**:148, 2009.

STEFANI, H. A.; SILVA, N.C.S.; MANARIN, F.; LÜDTKE, D.S.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. ; MADUREIRA, L. S.; TIEKINK, E.R.T. "Synthesis of 1,2,3-Triazolylpyranosides through click chemistry reaction. *Tetrahedron Lett*, **53**:1742, 2012.

STEWART, J. J. P. MOPAC2009, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2008).

TAYLOR, R.; KENNARD, O. "Crystallographic Evidence for the Existence of C-H \cdots O, C-H \cdots N, and C-H \cdots Cl Hydrogen Bonds". *J. Am. Chem. Soc.*, **104**: 5063, 1982.

TIEKINK, E.R.T.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. (Org) *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering.*: J. Wiley, 2012.

TIEKINK, E.R.T.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. "Stereochemical activity of lone pairs of electrons and supramolecular aggregation patterns based on secondary interactions involving tellurium in its 1,1-dithiolate structures." *Coord. Chem. Rev.* **254**: 46, 2010.

TIEKINK, E.R.T.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. . Gold...pi aryl interactions as supramolecular synthons. *CrystEngComm*, 11:1176, 2009.

TIEKINK, E.R.T.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. “A structural survey of metal- heteroaromatic supramolecular synthons for metal = tellurium, tin, and gold”. *CrystEngComm* **11**: 2701, 2009.

ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. *Determinação das Estruturas Cristalinas e Moleculares da 4-Hidroxi-4-Fenil Hexanamida e do Nitrato de 1-Fenil-3,5- Dimetil-Pirazolio Por Difração de Raios-X*. São Carlos, Universidade de São Paulo, USP. 1982. Dissertação de Mestrado. 146p.

ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; HAIDUC, I. “Diorganotellurium(IV) Dihalides and Secondary Bonding: Revisiting the Coordination Polyhedra”. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **171**: 73, 2001.

ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; HAIDUC, I. “Tellurium ... pi-aryl interactions: a new bonding motif for supramolecular self-assembly and crystal engineering. *CrystEngComm*, **4**:178, 2002.

ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. ; OTERO-DE-LA-ROZA, A. ; LUAÑA, V. ; TIEKINK, E.R.T. “Supramolecular architectures based on As(lone pair) π (aryl) interactions” *Chem. Comm.* **47**:7608, 2011.

ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. ; [DE SIMONE, C. A.](#) ; [OLIVATO, P.R.](#) ; [CERQUEIRA JR, C. R.](#) ; TIEKINK, E.R.T. “1-(4-Bromophenyl)-2-ethylsulfinyl-2-(phenylselanyl)ethanone monohydrate.” *Acta Crystallogr.* **E67**: o1099, 2011.

ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. ; HAIDUC, I.; TIEKINK, E.R.T. “The metal carbonyl (aryl) interaction as a supramolecular synthon for the stabilisation of transition metal carbonyl crystal structures” *Chem Comm.***47**:12682, 2011.

ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; [VIEIRA, A. S.](#) ; STEFANI, H. A. ; TIEKINK, E.R.T. “5-(4-Fluorophenyl)-2,2,6-trimethyl-4H-1,3-dioxin-4-one” *Acta Crystallogr.* **E65**: o1694, 2009.

ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. ; SOUSA MADUREIRA, L.; RODRIGUES, A.; [VINHATO, E.](#); [OLIVATO, P.R.](#) “4-Methyl-3-(2-

phenoxyacetyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazinan-2-one” *Acta Crystallogr. E* **65**:
o1468, 2009.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

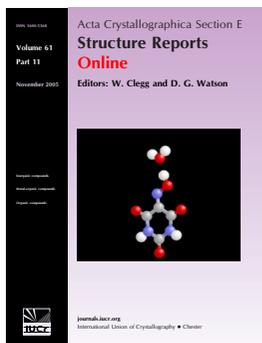
Editors: W. T. A. Harrison, H. Stoeckli-Evans,
E. R. T. Tiekink and M. Weil

(4*R*,4*aS*,4*bS*,7*R*,10*aR*)-4-Hydroxy-4*a*,7-dimethyl-2-(propan-2-yl)-1,4,4*a*,4*b*,5,6,7,8,10,10*a*-decahydrophenanthren-1-one

Ignez Caracelli, Julio Zukerman-Schpector, André T. Lousada Machado,
Timothy J. Brocksom, M. Lúcia Ferreira and Edward R. T. Tiekink

Acta Cryst. (2011). **E67**, o3136

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

(4*R*,4*aS*,4*bS*,7*R*,10*aR*)-4-Hydroxy-4*a*,7-dimethyl-2-(propan-2-yl)-1,4,4*a*,4*b*,5,6-,7,8,10,10*a*-decahydrophenanthren-1-one

Ignez Caracelli,^{a*} Julio Zukerman-Schpector,^b André T. Lousada Machado,^b Timothy J. Brocksom,^c M. Lúcia Ferreira^c and Edward R. T. Tiekink^d

^aBioMat-Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil, ^bLaboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, CP 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil, ^cDepartment of Chemistry, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil, and ^dDepartment of Chemistry, University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia
Correspondence e-mail: ignez@ufscar.br

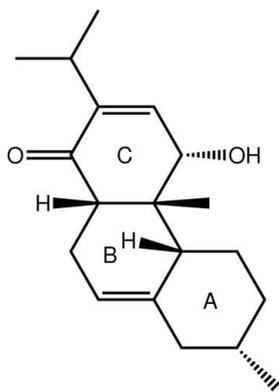
Received 24 October 2011; accepted 25 October 2011

Key indicators: single-crystal X-ray study; *T* = 290 K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003 \text{ \AA}$; *R* factor = 0.037; *wR* factor = 0.113; data-to-parameter ratio = 16.6.

In the title compound, $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$, the *A* ring adopts a chair conformation, and each of the *B* and *C* rings adopts a distorted half-chair conformation with the methine C atom in the $\text{CH}_2\text{C}(\text{H})\text{C}(=\text{O})$ residue, common to both rings, lying 0.6397 (19) and 0.6328 (18) \AA out of the approximate plane defined by the remaining five C atoms (r.m.s. deviations = 0.0791 and 0.0901 \AA for rings *B* and *C*, respectively). Helical supramolecular chains along the *a* axis mediated by hydroxy-carbonyl $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds feature in the crystal packing.

Related literature

For background to the biological activity of some diterpene compounds, see: Guo *et al.* (2011); Slusarczyk *et al.* (2011). For the synthesis, see: Ferreira (2002). For conformational analysis, see: Cremer & Pople (1975).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$
M_r = 288.41
Orthorhombic, $P2_12_12_1$
a = 7.3029 (9) \AA
b = 13.211 (2) \AA
c = 17.224 (3) \AA
V = 1661.8 (4) \AA^3
Z = 4
Mo *K* α radiation
 $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$
T = 290 K
0.12 \times 0.08 \times 0.07 mm

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 MACH 3 diffractometer
3684 measured reflections
3243 independent reflections
2253 reflections with $I > 2\sigma(I)$
*R*_{int} = 0.031
3 standard reflections every 30 min
intensity decay: 1.1%

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$
 $wR(F^2) = 0.113$
S = 1.04
3243 reflections
195 parameters
H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.15 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.13 \text{ e \AA}^{-3}$

Table 1

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$).

<i>D</i> — <i>H</i> ⋯ <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i>	<i>H</i> ⋯ <i>A</i>	<i>D</i> ⋯ <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i> ⋯ <i>A</i>
$\text{O2}-\text{H2}o\cdots\text{O1}^i$	0.82	2.01	2.805 (2)	162

Symmetry code: (i) *x* − 1, *y*, *z*.

Data collection: *CAD-4 Software* (Enraf–Nonius, 1989); cell refinement: *CAD-4 Software*; data reduction: *MolEN* (Fair, 1990); program(s) used to solve structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997), *DIAMOND* (Brandenburg, 2006) and *MarvinSketch* (Chemaxon, 2009); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

We thank FAPESP, CNPq (306532/2009–3 to JZ-S; 308116/2010–0 to IC) and CAPES (808/2009 to JZ-S and IC) for financial support.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: HG5120).

References

Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. Chemaxon (2009). *MarvinSketch*. www.chemaxon.com.
Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
Enraf–Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
Fair, C. K. (1990). *MolEN*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
Ferreira, M. L. (2002). PhD thesis, Universidade Federal de São Carlos, Brazil.
Guo, P., Li, Y., Xu, J., Guo, Y., Jin, D.-Q., Gao, J., Hou, W. & Zhang, T. (2011). *Fitoterapia*, **82**, 1123–1127.
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
Slusarczyk, S., Zimmermann, S., Kaiser, M., Matkowski, A., Hamburger, M. & Adams, M. (2011). *Planta Med.* **77**, 1594–1596.
Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

supplementary materials

Acta Cryst. (2011). E67, o3136 [doi:10.1107/S1600536811044540]

(4*R*,4*aS*,4*bS*,7*R*,10*aR*)-4-Hydroxy-4*a*,7-dimethyl-2-(propan-2-yl)-1,4,4*a*,4*b*,5,6,7,8,10,10*a*-decahydrophenanthren-1-one

I. Caracelli, J. Zukerman-Schpector, A. T. L. Machado, T. J. Brocksom, M. L. Ferreira and E. R. T. Tiekink

Comment

Natural diterpenes exhibit a wide range of biological activities such as neuroprotectives (Guo *et al.* 2011) and as antiplasmodials and antitrypanocidals (Slusarczyk *et al.* 2011). While aiming at the synthesis of some hydrophenanthrene diterpenes, a series of new intermediates were obtained and among them, was the title compound (Ferreira, 2002), (I), which has been characterized crystallographically.

The A ring has a chair conformation. Each of the B and C rings presents a distorted half-chair conformation with atom C7, common to both rings, lying 0.6397 (19) and 0.6328 (18) Å, for B and C, respectively, out of the approximate plane defined by the remaining five C atoms (r.m.s. deviations = 0.0791 and 0.0901, respectively). The ring puckering parameters are: $q_2 = 0.003$ (2), 0.360 (2), 0.363 (2) Å; $q_3 = 0.570$ (2), -0.315 (2), -0.332 (2) Å; QT = 0.570 (2), 0.478 (2), 0.492 (2) Å; and $\theta = 1.7$ (2), 131.1 (2), 132.5 (2)°, for rings A, B and C, respectively (Cremer & Pople, 1975).

In the crystal packing, the molecules are linked through O—H...O hydrogen bonds to form supramolecular helical chains along the *a* axis, Fig. 2 and Table 1.

Experimental

The detailed synthesis of the title compound is described in a Ph.D. thesis (Ferreira, 2002). Crystals were grown by slow evaporation from its hexane solution held at 293 K; *M*_{pt}: 466.2–468.1 K. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (p.p.m.): 6.44 (d, 1H, J = 3.8 Hz); 5.26 (s, 1H); 4.58 (s, 1H); 2.81–2.87 (m, 1H); 2.86–2.92 (m, 1H); 2.24 (d, 1H, J = 6.4 Hz); 2.10–2.26 (m, 2H); 1.90–2.10 (m, 2H); 1.82–2.10 (m, 1H); 1.37–1.54 (m, 4H); 1.27 (s, 3H); 1.04 (d, 3H, J = 6.8 Hz); 1.01 (d, 3H, J = 6.8 Hz); 0.73 (d, 3H, J = 6.8 Hz); δ (OH) not obs. ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (p.p.m.): 197.9; 144.4; 142.7; 135.5; 117.2; 76.1; 49.6; 49.5; 45.9; 44.6; 35.7; 35.6; 33.6; 23.6; 22.3; 21.7; 21.5; 20.2; 20.0. Analysis found: C 78.99, H 9.77%. C₁₉H₂₈O₂ requires: C 79.12, H 9.79%.

Refinement

The H atoms were geometrically placed (C—H = 0.93–0.98 Å; O—H = 0.82 Å) and refined as riding with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ and $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(\text{methyl-C}, O)$. The absolute structure was based on that of a starting material used in the synthesis (Ferreira, 2002).

Figures

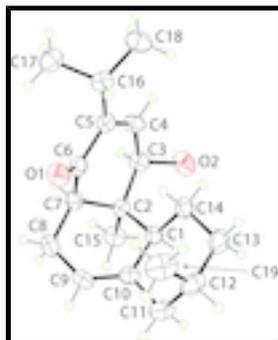


Fig. 1. The molecular structure of compound (I) showing atom labelling scheme and displacement ellipsoids at the 30% probability level (arbitrary spheres for the H atoms).

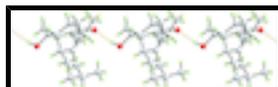


Fig. 2. A view of the helical supramolecular chain along the *a* axis in (I). The hydroxy-O—H...O(carbonyl) hydrogen bonds are represented by orange dashed lines.

(4*R*,4*aS*,4*bS*,7*R*,10*aR*)- 4-Hydroxy-4*a*,7-dimethyl-2-(propan-2-yl)-1,4,4*a*,4*b*,5,6,7,8,10,10*a*- decahydrophenanthren-1-one

Crystal data

$C_{19}H_{28}O_2$

$M_r = 288.41$

Orthorhombic, $P2_12_12_1$

Hall symbol: P 2ac 2ab

$a = 7.3029$ (9) Å

$b = 13.211$ (2) Å

$c = 17.224$ (3) Å

$V = 1661.8$ (4) Å³

$Z = 4$

$F(000) = 632$

$D_x = 1.153$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å

Cell parameters from 25 reflections

$\theta = 9.2\text{--}14.3^\circ$

$\mu = 0.07$ mm⁻¹

$T = 290$ K

Irregular, colourless

$0.12 \times 0.08 \times 0.07$ mm

Data collection

Enraf-Nonius CAD-4 MACH 3 diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube graphite

$\omega/2\theta$ scans

3684 measured reflections

3243 independent reflections

2253 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0.031$

$\theta_{max} = 26.0^\circ$, $\theta_{min} = 1.9^\circ$

$h = 0 \rightarrow 8$

$k = 0 \rightarrow 16$

$l = -21 \rightarrow 21$

3 standard reflections every 30 min

intensity decay: 1.1%

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

Primary atom site location: structure-invariant direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier map

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$$

$$wR(F^2) = 0.113$$

$$S = 1.04$$

3243 reflections

195 parameters

0 restraints

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

H-atom parameters constrained

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0653P)^2 + 0.0421P]$$

$$\text{where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.15 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.13 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

Special details

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.6835 (3)	0.92045 (14)	0.83208 (11)	0.0386 (4)
H1	0.5721	0.9042	0.8613	0.046*
C2	0.6251 (2)	0.99993 (14)	0.77072 (11)	0.0378 (4)
C3	0.5391 (2)	0.95441 (16)	0.69613 (12)	0.0457 (5)
H3	0.4762	1.0096	0.6691	0.055*
C4	0.6752 (3)	0.91091 (16)	0.64072 (11)	0.0448 (5)
H4	0.6311	0.8659	0.6036	0.054*
C5	0.8545 (2)	0.93064 (15)	0.63955 (10)	0.0387 (4)
C6	0.9268 (2)	0.99737 (15)	0.70073 (11)	0.0382 (4)
C7	0.7918 (3)	1.06323 (13)	0.74402 (11)	0.0417 (5)
H7	0.7468	1.1144	0.7075	0.050*
C8	0.8794 (3)	1.11916 (16)	0.81222 (12)	0.0498 (5)
H8A	0.9985	1.1447	0.7967	0.060*
H8B	0.8036	1.1766	0.8263	0.060*
C9	0.9011 (3)	1.05182 (15)	0.88050 (12)	0.0471 (5)
H9	0.9814	1.0725	0.9193	0.056*
C10	0.8151 (3)	0.96451 (16)	0.89061 (11)	0.0415 (4)
C11	0.8553 (3)	0.89695 (17)	0.95906 (12)	0.0571 (6)
H11A	0.7435	0.8853	0.9881	0.068*
H11B	0.9424	0.9300	0.9932	0.068*
C12	0.9340 (4)	0.79528 (18)	0.93174 (14)	0.0613 (7)
H12	0.9403	0.7499	0.9767	0.074*
C13	0.8019 (4)	0.74886 (17)	0.87258 (13)	0.0626 (7)
H13A	0.8539	0.6862	0.8532	0.075*

supplementary materials

H13B	0.6878	0.7324	0.8985	0.075*
C14	0.7615 (3)	0.81779 (14)	0.80467 (12)	0.0462 (5)
H14A	0.6739	0.7852	0.7705	0.055*
H14B	0.8731	0.8292	0.7755	0.055*
C15	0.4816 (3)	1.06970 (16)	0.80839 (13)	0.0520 (5)
H15A	0.4561	1.1254	0.7743	0.078*
H15B	0.5282	1.0950	0.8568	0.078*
H15C	0.3711	1.0322	0.8176	0.078*
C16	0.9912 (3)	0.88187 (16)	0.58484 (11)	0.0439 (5)
H16	1.0830	0.8479	0.6172	0.053*
C17	1.0923 (3)	0.95967 (18)	0.53606 (13)	0.0618 (6)
H17A	1.1538	1.0067	0.5696	0.093*
H17B	1.0064	0.9954	0.5040	0.093*
H17C	1.1806	0.9260	0.5038	0.093*
C18	0.9070 (3)	0.80139 (17)	0.53282 (14)	0.0597 (6)
H18A	0.8167	0.8319	0.4998	0.090*
H18B	0.8501	0.7503	0.5643	0.090*
H18C	1.0009	0.7711	0.5015	0.090*
C19	1.1271 (4)	0.8076 (2)	0.89947 (16)	0.0762 (8)
H19A	1.1246	0.8534	0.8562	0.114*
H19B	1.1724	0.7430	0.8827	0.114*
H19C	1.2058	0.8343	0.9392	0.114*
O1	1.09041 (18)	1.00004 (12)	0.71585 (9)	0.0548 (4)
O2	0.4059 (2)	0.87899 (12)	0.71243 (11)	0.0637 (5)
H2o	0.3032	0.9036	0.7089	0.096*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0338 (9)	0.0390 (10)	0.0431 (10)	0.0005 (8)	0.0042 (8)	0.0009 (8)
C2	0.0291 (9)	0.0410 (10)	0.0433 (10)	0.0040 (8)	-0.0015 (8)	-0.0020 (9)
C3	0.0289 (9)	0.0551 (12)	0.0531 (11)	0.0041 (8)	-0.0081 (8)	-0.0028 (10)
C4	0.0362 (10)	0.0579 (13)	0.0403 (10)	0.0065 (9)	-0.0090 (8)	-0.0087 (10)
C5	0.0311 (10)	0.0456 (10)	0.0395 (10)	0.0037 (8)	-0.0032 (7)	0.0031 (9)
C6	0.0313 (9)	0.0415 (10)	0.0419 (10)	-0.0020 (8)	-0.0019 (8)	0.0072 (9)
C7	0.0419 (11)	0.0357 (10)	0.0476 (11)	0.0007 (9)	-0.0046 (8)	0.0046 (9)
C8	0.0495 (12)	0.0389 (10)	0.0611 (13)	-0.0058 (10)	-0.0002 (10)	-0.0079 (10)
C9	0.0450 (11)	0.0497 (12)	0.0465 (11)	0.0010 (10)	-0.0085 (9)	-0.0142 (9)
C10	0.0393 (10)	0.0458 (11)	0.0393 (10)	0.0087 (9)	0.0003 (8)	-0.0045 (9)
C11	0.0652 (15)	0.0656 (14)	0.0404 (11)	0.0150 (12)	0.0001 (10)	0.0004 (10)
C12	0.0764 (16)	0.0607 (14)	0.0467 (12)	0.0222 (13)	0.0046 (11)	0.0148 (11)
C13	0.0857 (18)	0.0395 (12)	0.0626 (14)	0.0097 (12)	0.0142 (13)	0.0084 (11)
C14	0.0527 (11)	0.0352 (10)	0.0507 (11)	-0.0007 (9)	-0.0008 (10)	-0.0012 (9)
C15	0.0426 (11)	0.0572 (12)	0.0563 (12)	0.0147 (10)	-0.0011 (10)	-0.0066 (11)
C16	0.0340 (10)	0.0536 (12)	0.0440 (11)	0.0109 (10)	-0.0015 (9)	-0.0001 (9)
C17	0.0585 (14)	0.0705 (15)	0.0565 (13)	0.0026 (13)	0.0138 (12)	0.0031 (12)
C18	0.0542 (13)	0.0635 (14)	0.0615 (14)	0.0150 (12)	-0.0001 (12)	-0.0155 (11)
C19	0.0692 (17)	0.0917 (19)	0.0677 (15)	0.0340 (16)	-0.0017 (13)	0.0006 (15)

O1	0.0310 (7)	0.0714 (10)	0.0622 (10)	-0.0043 (7)	-0.0035 (7)	-0.0086 (8)
O2	0.0282 (7)	0.0769 (11)	0.0861 (12)	-0.0086 (8)	-0.0018 (8)	-0.0182 (9)

Geometric parameters (Å, °)

C1—C10	1.510 (3)	C11—H11B	0.9700
C1—C14	1.545 (3)	C12—C19	1.524 (4)
C1—C2	1.550 (3)	C12—C13	1.532 (4)
C1—H1	0.9800	C12—H12	0.9800
C2—C15	1.539 (3)	C13—C14	1.511 (3)
C2—C7	1.547 (3)	C13—H13A	0.9700
C2—C3	1.551 (3)	C13—H13B	0.9700
C3—O2	1.421 (3)	C14—H14A	0.9700
C3—C4	1.493 (3)	C14—H14B	0.9700
C3—H3	0.9800	C15—H15A	0.9600
C4—C5	1.335 (3)	C15—H15B	0.9600
C4—H4	0.9300	C15—H15C	0.9600
C5—C6	1.472 (3)	C16—C17	1.519 (3)
C5—C16	1.517 (3)	C16—C18	1.520 (3)
C6—O1	1.223 (2)	C16—H16	0.9800
C6—C7	1.512 (3)	C17—H17A	0.9600
C7—C8	1.528 (3)	C17—H17B	0.9600
C7—H7	0.9800	C17—H17C	0.9600
C8—C9	1.483 (3)	C18—H18A	0.9600
C8—H8A	0.9700	C18—H18B	0.9600
C8—H8B	0.9700	C18—H18C	0.9600
C9—C10	1.325 (3)	C19—H19A	0.9600
C9—H9	0.9300	C19—H19B	0.9600
C10—C11	1.507 (3)	C19—H19C	0.9600
C11—C12	1.535 (3)	O2—H2o	0.8200
C11—H11A	0.9700		
C10—C1—C14	107.93 (16)	H11A—C11—H11B	108.1
C10—C1—C2	111.68 (15)	C19—C12—C13	112.5 (2)
C14—C1—C2	119.21 (15)	C19—C12—C11	111.4 (2)
C10—C1—H1	105.7	C13—C12—C11	108.6 (2)
C14—C1—H1	105.7	C19—C12—H12	108.1
C2—C1—H1	105.7	C13—C12—H12	108.1
C15—C2—C7	109.71 (16)	C11—C12—H12	108.1
C15—C2—C1	107.80 (15)	C14—C13—C12	113.36 (19)
C7—C2—C1	110.64 (15)	C14—C13—H13A	108.9
C15—C2—C3	107.81 (15)	C12—C13—H13A	108.9
C7—C2—C3	106.38 (15)	C14—C13—H13B	108.9
C1—C2—C3	114.42 (16)	C12—C13—H13B	108.9
O2—C3—C4	108.20 (17)	H13A—C13—H13B	107.7
O2—C3—C2	112.67 (17)	C13—C14—C1	111.38 (16)
C4—C3—C2	114.15 (15)	C13—C14—H14A	109.4
O2—C3—H3	107.1	C1—C14—H14A	109.4
C4—C3—H3	107.1	C13—C14—H14B	109.4
C2—C3—H3	107.1	C1—C14—H14B	109.4

supplementary materials

C5—C4—C3	125.97 (18)	H14A—C14—H14B	108.0
C5—C4—H4	117.0	C2—C15—H15A	109.5
C3—C4—H4	117.0	C2—C15—H15B	109.5
C4—C5—C6	117.27 (17)	H15A—C15—H15B	109.5
C4—C5—C16	124.90 (18)	C2—C15—H15C	109.5
C6—C5—C16	117.57 (16)	H15A—C15—H15C	109.5
O1—C6—C5	121.36 (18)	H15B—C15—H15C	109.5
O1—C6—C7	121.03 (18)	C5—C16—C17	112.10 (17)
C5—C6—C7	117.61 (15)	C5—C16—C18	113.38 (17)
C6—C7—C8	112.58 (17)	C17—C16—C18	110.12 (18)
C6—C7—C2	110.42 (15)	C5—C16—H16	107.0
C8—C7—C2	111.26 (16)	C17—C16—H16	107.0
C6—C7—H7	107.4	C18—C16—H16	107.0
C8—C7—H7	107.4	C16—C17—H17A	109.5
C2—C7—H7	107.4	C16—C17—H17B	109.5
C9—C8—C7	111.36 (16)	H17A—C17—H17B	109.5
C9—C8—H8A	109.4	C16—C17—H17C	109.5
C7—C8—H8A	109.4	H17A—C17—H17C	109.5
C9—C8—H8B	109.4	H17B—C17—H17C	109.5
C7—C8—H8B	109.4	C16—C18—H18A	109.5
H8A—C8—H8B	108.0	C16—C18—H18B	109.5
C10—C9—C8	125.16 (18)	H18A—C18—H18B	109.5
C10—C9—H9	117.4	C16—C18—H18C	109.5
C8—C9—H9	117.4	H18A—C18—H18C	109.5
C9—C10—C11	121.7 (2)	H18B—C18—H18C	109.5
C9—C10—C1	123.35 (18)	C12—C19—H19A	109.5
C11—C10—C1	114.70 (18)	C12—C19—H19B	109.5
C10—C11—C12	110.57 (17)	H19A—C19—H19B	109.5
C10—C11—H11A	109.5	C12—C19—H19C	109.5
C12—C11—H11A	109.5	H19A—C19—H19C	109.5
C10—C11—H11B	109.5	H19B—C19—H19C	109.5
C12—C11—H11B	109.5	C3—O2—H2o	109.5
C10—C1—C2—C15	-77.5 (2)	C3—C2—C7—C6	-58.80 (19)
C14—C1—C2—C15	155.54 (17)	C15—C2—C7—C8	59.1 (2)
C10—C1—C2—C7	42.5 (2)	C1—C2—C7—C8	-59.7 (2)
C14—C1—C2—C7	-84.5 (2)	C3—C2—C7—C8	175.44 (16)
C10—C1—C2—C3	162.63 (15)	C6—C7—C8—C9	-79.0 (2)
C14—C1—C2—C3	35.6 (2)	C2—C7—C8—C9	45.5 (2)
C15—C2—C3—O2	-73.6 (2)	C7—C8—C9—C10	-17.0 (3)
C7—C2—C3—O2	168.73 (15)	C8—C9—C10—C11	175.48 (19)
C1—C2—C3—O2	46.3 (2)	C8—C9—C10—C1	1.1 (3)
C15—C2—C3—C4	162.42 (17)	C14—C1—C10—C9	118.6 (2)
C7—C2—C3—C4	44.8 (2)	C2—C1—C10—C9	-14.3 (3)
C1—C2—C3—C4	-77.7 (2)	C14—C1—C10—C11	-56.2 (2)
O2—C3—C4—C5	-144.8 (2)	C2—C1—C10—C11	170.94 (16)
C2—C3—C4—C5	-18.5 (3)	C9—C10—C11—C12	-116.8 (2)
C3—C4—C5—C6	3.3 (3)	C1—C10—C11—C12	58.0 (3)
C3—C4—C5—C16	177.17 (19)	C10—C11—C12—C19	70.1 (3)
C4—C5—C6—O1	162.0 (2)	C10—C11—C12—C13	-54.3 (3)

C16—C5—C6—O1	-12.4 (3)	C19—C12—C13—C14	-68.0 (3)
C4—C5—C6—C7	-18.4 (3)	C11—C12—C13—C14	55.8 (3)
C16—C5—C6—C7	167.19 (17)	C12—C13—C14—C1	-56.9 (3)
O1—C6—C7—C8	-7.3 (3)	C10—C1—C14—C13	54.0 (2)
C5—C6—C7—C8	173.06 (16)	C2—C1—C14—C13	-177.28 (19)
O1—C6—C7—C2	-132.3 (2)	C4—C5—C16—C17	121.9 (2)
C5—C6—C7—C2	48.0 (2)	C6—C5—C16—C17	-64.2 (2)
C15—C2—C7—C6	-175.15 (16)	C4—C5—C16—C18	-3.5 (3)
C1—C2—C7—C6	66.04 (19)	C6—C5—C16—C18	170.39 (18)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O2—H2o...O1 ⁱ	0.82	2.01	2.805 (2)	162

Symmetry codes: (i) $x-1, y, z$.

Fig. 1

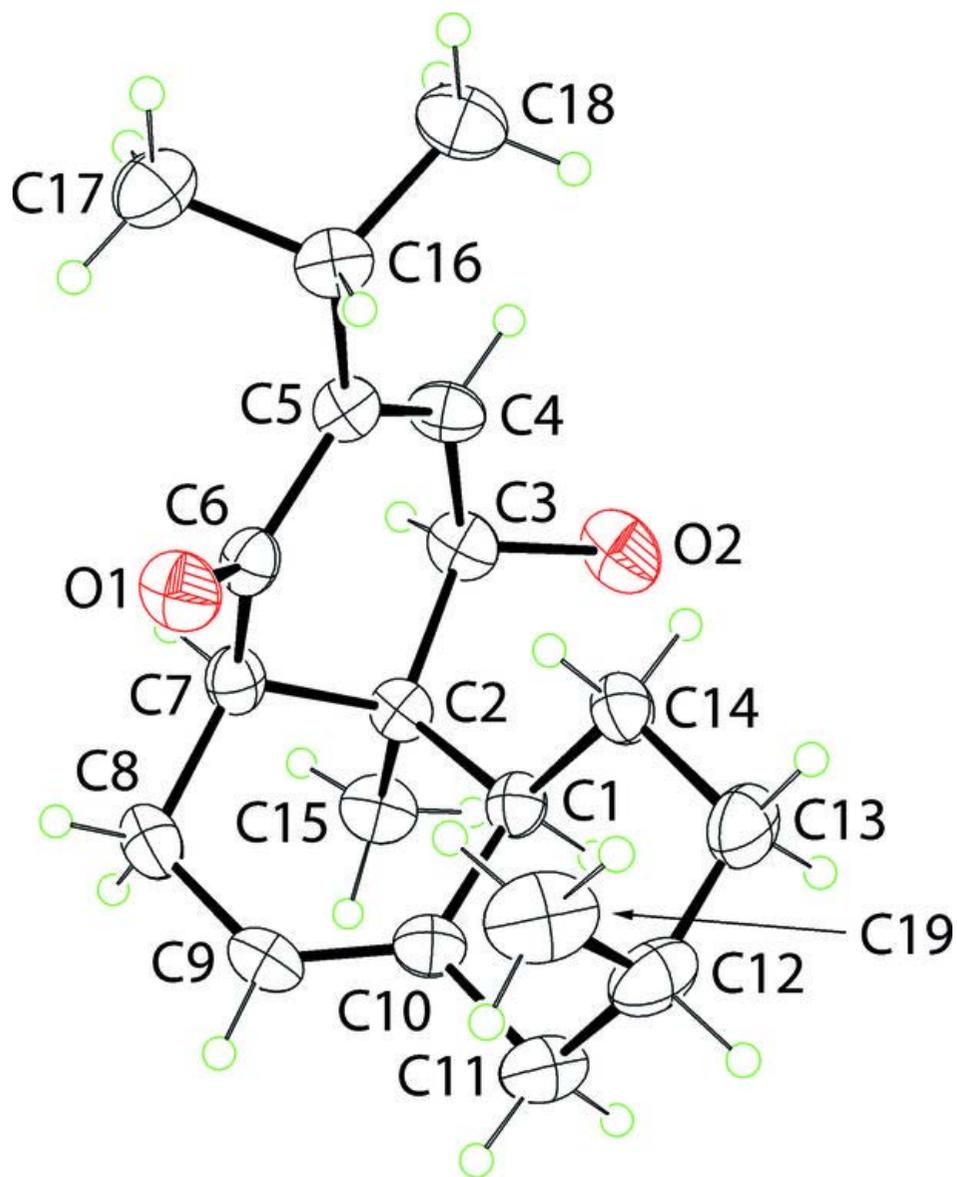
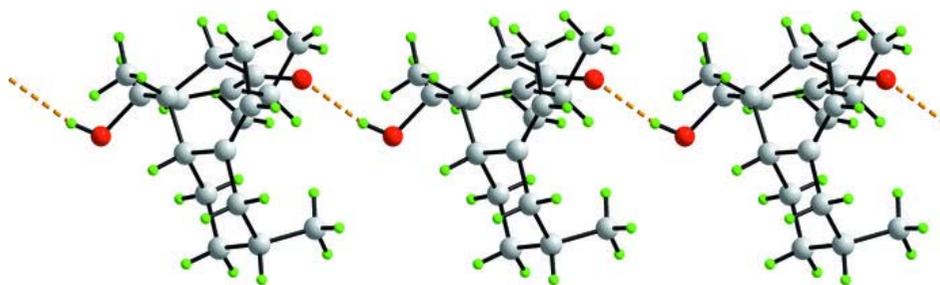


Fig. 2



Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

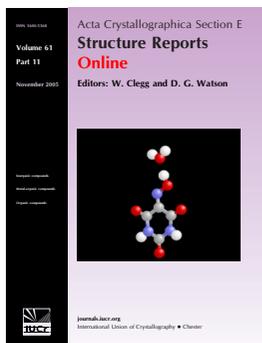
Editors: W. T. A. Harrison, H. Stoeckli-Evans,
E. R. T. Tiekink and M. Weil

(4a*S*,4b*R*,7*R*,10a*S*)-3,7-Dimethyl-10a-(propan-2-yl)- 1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahydrophenanthrene-1,4-dione

Ignez Caracelli, Julio Zukerman-Schpector, André T. Lousada Machado,
Timothy J. Brocksom, M. Lúcia Ferreira and Edward R. T. Tiekink

Acta Cryst. (2011). **E67**, o3192

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

(4*a*S,4*b*R,7*R*,10*a*S)-3,7-Dimethyl-10a-(propan-2-yl)-1,4,4*a*,4*b*,5,6,7,8,10,10*a*-decahydrophenanthrene-1,4-dione

Ignez Caracelli,^{a*} Julio Zukerman-Schpector,^b André T. Lousada Machado,^b Timothy J. Brocksom,^c M. Lúcia Ferreira^c and Edward R. T. Tiekink^d

^aBioMat-Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil, ^bLaboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, CP 676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil, ^cUniversidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, CP 676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil, and ^dDepartment of Chemistry, University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia
Correspondence e-mail: ignez@ufscar.br

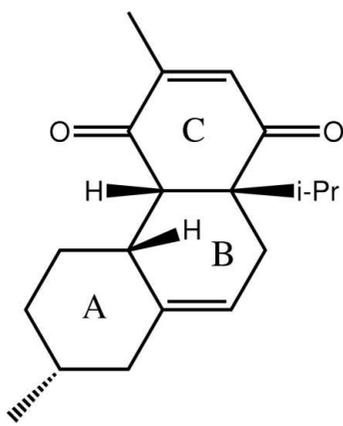
Received 24 October 2011; accepted 27 October 2011

Key indicators: single-crystal X-ray study; *T* = 290 K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004 \text{ \AA}$; *R* factor = 0.037; *wR* factor = 0.122; data-to-parameter ratio = 12.2.

In the title compound, $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$, the *A* ring adopts a chair conformation, whereas the *B* and *C* rings both adopt distorted half-chair conformations with the quaternary C atom common to both rings lying 0.577 (3) and 0.648 (3) Å out of the approximate plane defined by the remaining five C atoms (r.m.s. deviations = 0.1386 and 0.1156 Å) for the *B* and *C* rings, respectively. Molecules are assembled in the crystal through C—H...O interactions involving both carbonyl O atoms, which lead to supramolecular chains aligned along the *b* axis.

Related literature

For background to the biological activity of some diterpene compounds, see: Guo *et al.* (2011); Slusarczyk *et al.* (2011). For the synthesis, see: Ferreira (2002). For conformational analysis, see: Cremer & Pople (1975).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$
M_r = 286.40
Monoclinic, *P*2₁
a = 10.882 (1) Å
b = 6.6015 (9) Å
c = 11.656 (1) Å
 β = 102.53 (2)°
V = 817.40 (16) Å³
Z = 2
Mo *K*α radiation
 μ = 0.07 mm⁻¹
T = 290 K
0.15 × 0.10 × 0.08 mm

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 Mach 3 diffractometer
2470 measured reflections
2334 independent reflections
1100 reflections with *I* > 2σ(*I*)
*R*_{int} = 0.045
3 standard reflections every 30 min
intensity decay: 1.4%

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$
 $wR(F^2) = 0.122$
S = 0.98
2334 reflections
191 parameters
1 restraint
H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.18 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.18 \text{ e \AA}^{-3}$

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C2—H2...O2 ⁱ	0.98	2.50	3.443 (3)	161
C5—H5...O1 ⁱⁱ	0.93	2.52	3.438 (4)	171

Symmetry codes: (i) *x*, *y* − 1, *z*; (ii) *x*, *y* + 1, *z*.

Data collection: *CAD-4 Software* (Enraf–Nonius, 1989); cell refinement: *CAD-4 Software*; data reduction: *MolEN* (Fair, 1990); program(s) used to solve structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997), *DIAMOND* (Brandenburg, 2006) and *MarvinSketch* (Chemaxon, 2009); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

We thank FAPESP, CNPq (306532/2009–3 to JZ-S; 308116/2010–0 to IC) and CAPES (808/2009 to JZ-S and IC) for financial support.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: HG5119).

References

Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
Chemaxon (2009). *MarvinSketch*. www.chemaxon.com.
Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
Enraf–Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
Fair, C. K. (1990). *MolEN*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
Ferreira, M. L. (2002). PhD thesis, Universidade Federal de São Carlos, Brazil.
Guo, P., Li, Y., Xu, J., Guo, Y., Jin, D.-Q., Gao, J., Hou, W. & Zhang, T. (2011). *Fitoterapia*, **82**, 1123–1127.
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
Slusarczyk, S., Zimmermann, S., Kaiser, M., Matkowski, A., Hamburger, M. & Adams, M. (2011). *Planta Med.* **77**, 1594–1596.
Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

supplementary materials

Acta Cryst. (2011). E67, o3192 [doi:10.1107/S160053681104517X]

(4a*S*,4b*R*,7*R*,10a*S*)-3,7-Dimethyl-10a-(propan-2-yl)-1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-decahydrophenanthrene-1,4-dione

I. Caracelli, J. Zukerman-Schpector, A. T. L. Machado, T. J. Brocksom, M. L. Ferreira and E. R. T. Tiekink

Comment

Natural diterpenes exhibit a wide range of biological activities such as neuroprotectives (Guo *et al.* 2011) and as antiplasmodials and antitrypanocidals (Slusarczyk *et al.* 2011). While aiming at the synthesis of some hydrophenanthrene diterpenes, a series of new intermediates were obtained and among them, was the title compound (Ferreira, 2002), (I), which has been characterized crystallographically.

In (I), Fig. 1, a chair conformation is found for ring A. Each of the B and C rings presents a distorted half-chair conformation, with the C7 atom, common to both rings, lying 0.5769 (26) and 0.6480 (28) Å, respectively, out of the approximate plane defined by the remaining five C atoms (r.m.s. deviation = 0.1386 and 0.1156 Å for B and C, respectively). The ring puckering parameters for the three rings are: $q_2 = 0.022$ (3), 0.315 (3), 0.384 (3) Å, $q_3 = 0.563$ (3), -0.273 (3), -0.282 (3) Å, $QT = 0.563$ (3), 0.417 (3), 0.477 (3) Å, and $\theta = 2.3$ (3), 130.9 (4), 126.3 (4)°, for rings A, B and C, respectively (Cremer & Pople, 1975).

In the crystal packing, the molecules are linked through C–H···O interactions, Table 1, involving both carbonyl-O atoms. This results in the formation of a supramolecular chain along the *b* axis, Fig. 2. The chains pack in the crystal structure with no specific interactions between them, Fig. 3.

Experimental

The detailed synthesis of the title compound is described in a Ph.D. thesis (Ferreira, 2002). Crystals were grown by slow evaporation from its methanol solution held at 293 K; *M*_{pt}: 429.6–432.2 K. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (p.p.m.) 6.52 (q, 1H, J = 1.5 Hz); 5.35 (d, 1H, J = 3.9 Hz); 3.36 (d, 1H, J = 7.7 Hz); 2.65 (m, 1H); 2.35–2.38 (m, 2H); 2.18–2.19 (m, 2H); 2.01–2.06 (m, 1H); 1.96 (d, 3H, J = 1.5 Hz); 1.90–1.20 (m, 1H); 1.42–1.51 (m, 2H); 1.17–1.27 (m, 2H); 0.94 (d, 3H, J = 6.8 Hz); 0.75 (d, 3H, J = 5.8 Hz); 0.69 (d, 3H, J = 6.8 Hz); ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (p.p.m.) 203.2; 202.6; 149.4; 136.5; 134.3; 118.7; 54.5; 54.2; 42.4; 41.2; 35.9; 32.9; 29.5; 28.0; 21.5; 17.6; 17.4; 16.9; 15.5. Analysis found: C 79.42, H 9.17%. C₁₉H₂₆O₂ requires: C 79.68, H 9.15%.

Refinement

The H atoms were geometrically placed (C–H = 0.93–0.98 Å) and refined as riding with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ and $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(\text{methyl-C})$. The absolute structure was based on that of a starting material used in the synthesis (Ferreira, 2002).

Figures

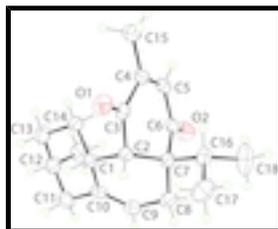


Fig. 1. The molecular structure of compound (I) showing atom labelling scheme and displacement ellipsoids at the 30% probability level (arbitrary spheres for the H atoms).

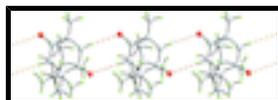


Fig. 2. A view of the supramolecular chain in (I) aligned along the *b* axis and sustained by C—H...O interactions shown as orange dashed lines.

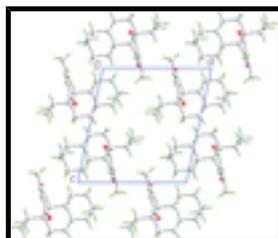


Fig. 3. A view in projection down the *b* axis of the unit-cell contents of (I).

(4*a*S,4*b*R,7*R*,10*a*S)-3,7-Dimethyl- 10a-(propan-2-yl)-1,4,4*a*,4*b*,5,6,7,8,10,10*a*-decahydrophenanthrene-1,4-dione

Crystal data

$C_{19}H_{26}O_2$

$M_r = 286.40$

Monoclinic, $P2_1$

Hall symbol: P 2yb

$a = 10.882$ (1) Å

$b = 6.6015$ (9) Å

$c = 11.656$ (1) Å

$\beta = 102.53$ (2)°

$V = 817.40$ (16) Å³

$Z = 2$

$F(000) = 312$

$D_x = 1.164$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å

Cell parameters from 25 reflections

$\theta = 10.3$ – 18.3 °

$\mu = 0.07$ mm⁻¹

$T = 290$ K

Irregular, colourless

$0.15 \times 0.10 \times 0.08$ mm

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 Mach 3 diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube graphite

ω /– 2θ scans

2470 measured reflections

2334 independent reflections

1100 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0.045$

$\theta_{max} = 29.0$ °, $\theta_{min} = 1.8$ °

$h = -14$ → 14

$k = 0$ → 8

$l = 0$ → 15

3 standard reflections every 30 min

intensity decay: 1.4%

Refinement

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.122$	H-atom parameters constrained
$S = 0.98$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.058P)^2]$
2334 reflections	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
191 parameters	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
1 restraint	$\Delta\rho_{\max} = 0.18 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
	$\Delta\rho_{\min} = -0.18 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.0639 (2)	0.5986 (4)	0.7953 (2)	0.0384 (6)
H1	0.0437	0.4610	0.8167	0.046*
C2	0.2045 (2)	0.5917 (4)	0.7858 (2)	0.0343 (6)
H2	0.2203	0.4553	0.7591	0.041*
C3	0.2885 (2)	0.6188 (4)	0.9059 (2)	0.0370 (6)
C4	0.3242 (2)	0.8281 (5)	0.9474 (3)	0.0410 (7)
C5	0.2941 (3)	0.9818 (5)	0.8724 (2)	0.0432 (7)
H5	0.3120	1.1128	0.9005	0.052*
C6	0.2337 (3)	0.9551 (4)	0.7467 (2)	0.0415 (7)
C7	0.2397 (3)	0.7433 (4)	0.6959 (2)	0.0372 (7)
C8	0.1491 (3)	0.7223 (5)	0.5767 (2)	0.0471 (7)
H8A	0.1565	0.8416	0.5300	0.057*
H8B	0.1741	0.6062	0.5361	0.057*
C9	0.0148 (3)	0.6975 (5)	0.5837 (2)	0.0467 (7)
H9	-0.0461	0.7233	0.5159	0.056*
C10	-0.0248 (2)	0.6416 (4)	0.6784 (2)	0.0422 (7)
C11	-0.1614 (3)	0.6269 (6)	0.6815 (3)	0.0566 (8)
H11A	-0.1813	0.4878	0.6972	0.068*

supplementary materials

H11B	-0.2119	0.6641	0.6052	0.068*
C12	-0.1952 (3)	0.7642 (6)	0.7752 (3)	0.0559 (9)
H12	-0.2815	0.7323	0.7813	0.067*
C13	-0.1084 (3)	0.7170 (6)	0.8930 (3)	0.0537 (8)
H13A	-0.1243	0.5799	0.9159	0.064*
H13B	-0.1274	0.8083	0.9520	0.064*
C14	0.0305 (2)	0.7376 (5)	0.8899 (2)	0.0437 (7)
H14A	0.0819	0.7022	0.9661	0.052*
H14B	0.0485	0.8771	0.8733	0.052*
C15	0.3875 (3)	0.8537 (6)	1.0739 (2)	0.0571 (9)
H15A	0.4098	0.9934	1.0890	0.086*
H15B	0.4621	0.7718	1.0914	0.086*
H15C	0.3311	0.8124	1.1225	0.086*
C16	0.3807 (3)	0.7097 (5)	0.6859 (2)	0.0479 (7)
H16	0.4338	0.7277	0.7647	0.057*
C17	0.4060 (3)	0.4981 (6)	0.6445 (3)	0.0711 (11)
H17A	0.3798	0.3992	0.6947	0.107*
H17B	0.4943	0.4827	0.6475	0.107*
H17C	0.3597	0.4788	0.5653	0.107*
C18	0.4232 (4)	0.8654 (8)	0.6055 (4)	0.0969 (16)
H18A	0.4079	0.9995	0.6311	0.145*
H18B	0.3769	0.8457	0.5263	0.145*
H18C	0.5115	0.8488	0.6086	0.145*
C19	-0.1910 (4)	0.9882 (7)	0.7419 (3)	0.0748 (11)
H19A	-0.2468	1.0110	0.6671	0.112*
H19B	-0.1068	1.0240	0.7372	0.112*
H19C	-0.2169	1.0700	0.8005	0.112*
O1	0.32371 (19)	0.4746 (3)	0.96994 (17)	0.0523 (6)
O2	0.1854 (2)	1.0979 (3)	0.6885 (2)	0.0685 (7)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0447 (15)	0.0296 (14)	0.0405 (14)	-0.0061 (13)	0.0087 (11)	0.0004 (13)
C2	0.0455 (15)	0.0231 (14)	0.0352 (13)	0.0008 (13)	0.0106 (12)	-0.0005 (12)
C3	0.0402 (15)	0.0341 (16)	0.0387 (14)	0.0034 (13)	0.0130 (12)	0.0045 (14)
C4	0.0362 (13)	0.0428 (18)	0.0443 (16)	-0.0067 (13)	0.0093 (12)	-0.0088 (15)
C5	0.0481 (16)	0.0291 (15)	0.0515 (16)	-0.0075 (15)	0.0089 (13)	-0.0057 (16)
C6	0.0456 (15)	0.0309 (16)	0.0481 (17)	-0.0071 (14)	0.0100 (13)	0.0028 (15)
C7	0.0477 (15)	0.0298 (16)	0.0355 (14)	-0.0007 (13)	0.0121 (12)	0.0008 (12)
C8	0.0636 (19)	0.0435 (18)	0.0357 (14)	0.0031 (16)	0.0135 (13)	0.0008 (14)
C9	0.0567 (18)	0.0395 (17)	0.0395 (15)	-0.0014 (14)	0.0005 (14)	-0.0069 (14)
C10	0.0456 (16)	0.0366 (17)	0.0421 (15)	-0.0070 (13)	0.0041 (12)	-0.0100 (13)
C11	0.0468 (17)	0.061 (2)	0.0570 (18)	-0.0093 (17)	0.0007 (14)	0.0006 (18)
C12	0.0418 (15)	0.069 (2)	0.0583 (19)	-0.0028 (16)	0.0130 (14)	0.0004 (18)
C13	0.0484 (17)	0.064 (2)	0.0515 (17)	0.0008 (17)	0.0178 (13)	0.0047 (17)
C14	0.0427 (15)	0.0497 (19)	0.0393 (15)	-0.0011 (14)	0.0103 (12)	-0.0004 (14)
C15	0.0494 (17)	0.070 (2)	0.0501 (18)	-0.0090 (18)	0.0060 (14)	-0.0125 (18)

C16	0.0486 (17)	0.0531 (19)	0.0451 (15)	0.0001 (16)	0.0170 (13)	0.0074 (16)
C17	0.076 (2)	0.073 (3)	0.070 (2)	0.021 (2)	0.0293 (18)	-0.007 (2)
C18	0.081 (3)	0.098 (4)	0.127 (4)	0.004 (3)	0.058 (3)	0.046 (3)
C19	0.079 (2)	0.073 (3)	0.075 (2)	0.020 (2)	0.0200 (19)	0.003 (2)
O1	0.0620 (13)	0.0425 (13)	0.0506 (12)	0.0052 (11)	0.0081 (10)	0.0102 (11)
O2	0.0952 (18)	0.0276 (12)	0.0723 (15)	0.0052 (13)	-0.0047 (13)	0.0091 (12)

Geometric parameters (Å, °)

C1—C10	1.515 (4)	C11—H11B	0.9700
C1—C14	1.538 (4)	C12—C13	1.521 (4)
C1—C2	1.559 (3)	C12—C19	1.532 (6)
C1—H1	0.9800	C12—H12	0.9800
C2—C3	1.507 (4)	C13—C14	1.526 (4)
C2—C7	1.556 (3)	C13—H13A	0.9700
C2—H2	0.9800	C13—H13B	0.9700
C3—O1	1.219 (3)	C14—H14A	0.9700
C3—C4	1.488 (4)	C14—H14B	0.9700
C4—C5	1.333 (4)	C15—H15A	0.9600
C4—C15	1.495 (4)	C15—H15B	0.9600
C5—C6	1.480 (4)	C15—H15C	0.9600
C5—H5	0.9300	C16—C17	1.522 (5)
C6—O2	1.213 (4)	C16—C18	1.528 (5)
C6—C7	1.526 (4)	C16—H16	0.9800
C7—C8	1.525 (4)	C17—H17A	0.9600
C7—C16	1.580 (4)	C17—H17B	0.9600
C8—C9	1.491 (4)	C17—H17C	0.9600
C8—H8A	0.9700	C18—H18A	0.9600
C8—H8B	0.9700	C18—H18B	0.9600
C9—C10	1.322 (4)	C18—H18C	0.9600
C9—H9	0.9300	C19—H19A	0.9600
C10—C11	1.498 (4)	C19—H19B	0.9600
C11—C12	1.524 (5)	C19—H19C	0.9600
C11—H11A	0.9700		
C10—C1—C14	109.2 (2)	C13—C12—C11	109.0 (3)
C10—C1—C2	112.7 (2)	C13—C12—C19	112.3 (3)
C14—C1—C2	117.2 (2)	C11—C12—C19	111.6 (3)
C10—C1—H1	105.6	C13—C12—H12	107.9
C14—C1—H1	105.6	C11—C12—H12	107.9
C2—C1—H1	105.6	C19—C12—H12	107.9
C3—C2—C7	111.2 (2)	C12—C13—C14	112.6 (2)
C3—C2—C1	109.7 (2)	C12—C13—H13A	109.1
C7—C2—C1	114.7 (2)	C14—C13—H13A	109.1
C3—C2—H2	106.9	C12—C13—H13B	109.1
C7—C2—H2	106.9	C14—C13—H13B	109.1
C1—C2—H2	106.9	H13A—C13—H13B	107.8
O1—C3—C4	120.0 (2)	C13—C14—C1	110.7 (2)
O1—C3—C2	121.5 (3)	C13—C14—H14A	109.5
C4—C3—C2	118.4 (2)	C1—C14—H14A	109.5

supplementary materials

C5—C4—C3	118.9 (2)	C13—C14—H14B	109.5
C5—C4—C15	123.8 (3)	C1—C14—H14B	109.5
C3—C4—C15	117.2 (3)	H14A—C14—H14B	108.1
C4—C5—C6	123.5 (3)	C4—C15—H15A	109.5
C4—C5—H5	118.3	C4—C15—H15B	109.5
C6—C5—H5	118.3	H15A—C15—H15B	109.5
O2—C6—C5	120.4 (3)	C4—C15—H15C	109.5
O2—C6—C7	123.0 (2)	H15A—C15—H15C	109.5
C5—C6—C7	116.5 (2)	H15B—C15—H15C	109.5
C8—C7—C6	111.3 (2)	C17—C16—C18	108.9 (3)
C8—C7—C2	110.5 (2)	C17—C16—C7	113.4 (3)
C6—C7—C2	106.9 (2)	C18—C16—C7	112.3 (3)
C8—C7—C16	111.5 (2)	C17—C16—H16	107.3
C6—C7—C16	106.3 (2)	C18—C16—H16	107.3
C2—C7—C16	110.1 (2)	C7—C16—H16	107.3
C9—C8—C7	114.1 (2)	C16—C17—H17A	109.5
C9—C8—H8A	108.7	C16—C17—H17B	109.5
C7—C8—H8A	108.7	H17A—C17—H17B	109.5
C9—C8—H8B	108.7	C16—C17—H17C	109.5
C7—C8—H8B	108.7	H17A—C17—H17C	109.5
H8A—C8—H8B	107.6	H17B—C17—H17C	109.5
C10—C9—C8	125.3 (3)	C16—C18—H18A	109.5
C10—C9—H9	117.4	C16—C18—H18B	109.5
C8—C9—H9	117.4	H18A—C18—H18B	109.5
C9—C10—C11	122.9 (3)	C16—C18—H18C	109.5
C9—C10—C1	122.9 (2)	H18A—C18—H18C	109.5
C11—C10—C1	114.1 (2)	H18B—C18—H18C	109.5
C10—C11—C12	111.9 (3)	C12—C19—H19A	109.5
C10—C11—H11A	109.2	C12—C19—H19B	109.5
C12—C11—H11A	109.2	H19A—C19—H19B	109.5
C10—C11—H11B	109.2	C12—C19—H19C	109.5
C12—C11—H11B	109.2	H19A—C19—H19C	109.5
H11A—C11—H11B	107.9	H19B—C19—H19C	109.5
C10—C1—C2—C3	161.1 (2)	C1—C2—C7—C16	-175.1 (2)
C14—C1—C2—C3	33.1 (3)	C6—C7—C8—C9	-76.9 (3)
C10—C1—C2—C7	35.2 (3)	C2—C7—C8—C9	41.7 (3)
C14—C1—C2—C7	-92.8 (3)	C16—C7—C8—C9	164.6 (2)
C7—C2—C3—O1	-143.0 (3)	C7—C8—C9—C10	-18.3 (4)
C1—C2—C3—O1	89.0 (3)	C8—C9—C10—C11	177.6 (3)
C7—C2—C3—C4	39.3 (3)	C8—C9—C10—C1	1.2 (5)
C1—C2—C3—C4	-88.6 (3)	C14—C1—C10—C9	122.4 (3)
O1—C3—C4—C5	174.1 (3)	C2—C1—C10—C9	-9.7 (4)
C2—C3—C4—C5	-8.2 (4)	C14—C1—C10—C11	-54.3 (3)
O1—C3—C4—C15	-8.5 (4)	C2—C1—C10—C11	173.6 (2)
C2—C3—C4—C15	169.2 (2)	C9—C10—C11—C12	-121.1 (3)
C3—C4—C5—C6	-4.0 (4)	C1—C10—C11—C12	55.6 (4)
C15—C4—C5—C6	178.8 (3)	C10—C11—C12—C13	-54.3 (4)
C4—C5—C6—O2	164.9 (3)	C10—C11—C12—C19	70.3 (4)
C4—C5—C6—C7	-16.9 (4)	C11—C12—C13—C14	56.3 (4)

O2—C6—C7—C8	-15.4 (4)	C19—C12—C13—C14	-67.8 (4)
C5—C6—C7—C8	166.5 (2)	C12—C13—C14—C1	-57.5 (4)
O2—C6—C7—C2	-136.2 (3)	C10—C1—C14—C13	54.0 (3)
C5—C6—C7—C2	45.7 (3)	C2—C1—C14—C13	-176.3 (2)
O2—C6—C7—C16	106.2 (3)	C8—C7—C16—C17	-62.7 (3)
C5—C6—C7—C16	-72.0 (3)	C6—C7—C16—C17	175.8 (2)
C3—C2—C7—C8	-176.7 (2)	C2—C7—C16—C17	60.4 (3)
C1—C2—C7—C8	-51.5 (3)	C8—C7—C16—C18	61.2 (4)
C3—C2—C7—C6	-55.4 (3)	C6—C7—C16—C18	-60.3 (3)
C1—C2—C7—C6	69.8 (3)	C2—C7—C16—C18	-175.7 (3)
C3—C2—C7—C16	59.6 (3)		

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C2—H2 \cdots O2 ⁱ	0.98	2.50	3.443 (3)	161
C5—H5 \cdots O1 ⁱⁱ	0.93	2.52	3.438 (4)	171

Symmetry codes: (i) $x, y-1, z$; (ii) $x, y+1, z$.

Fig. 1

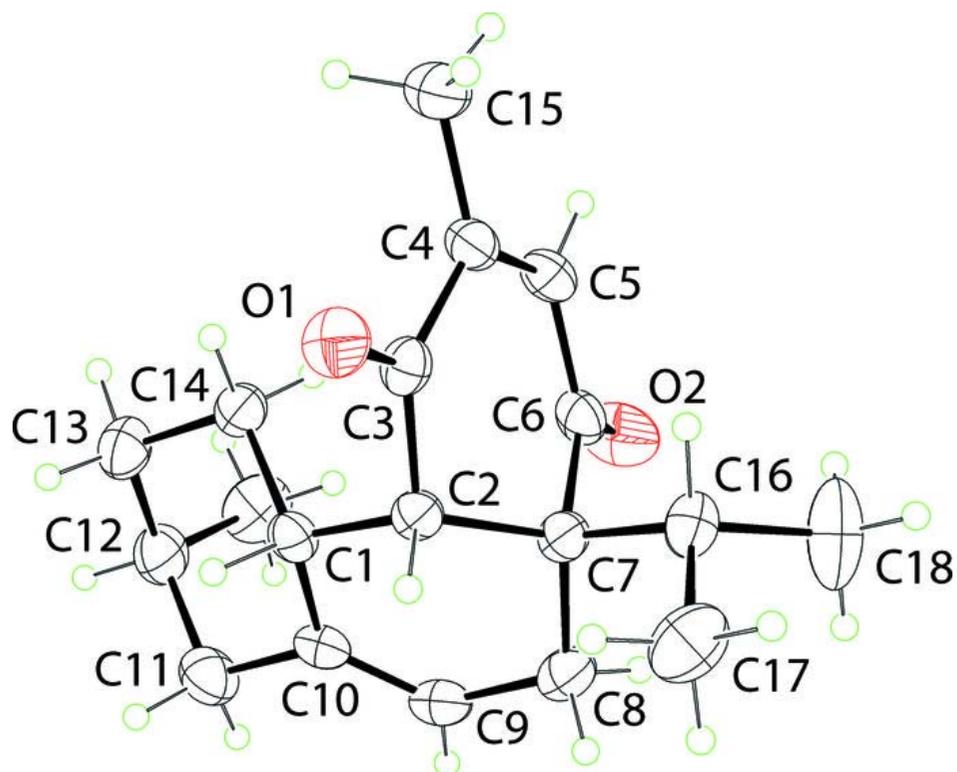


Fig. 2

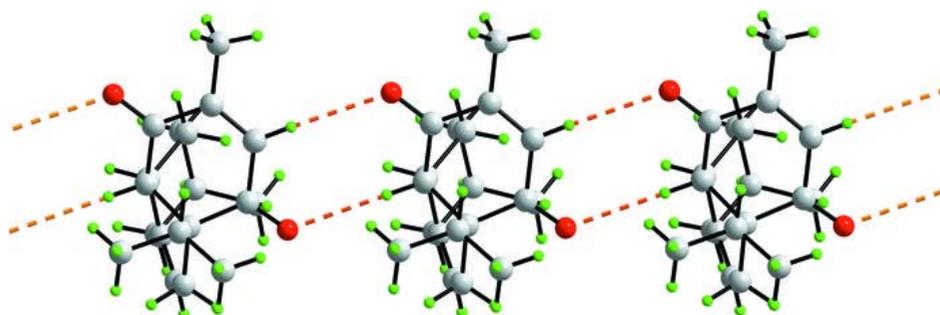
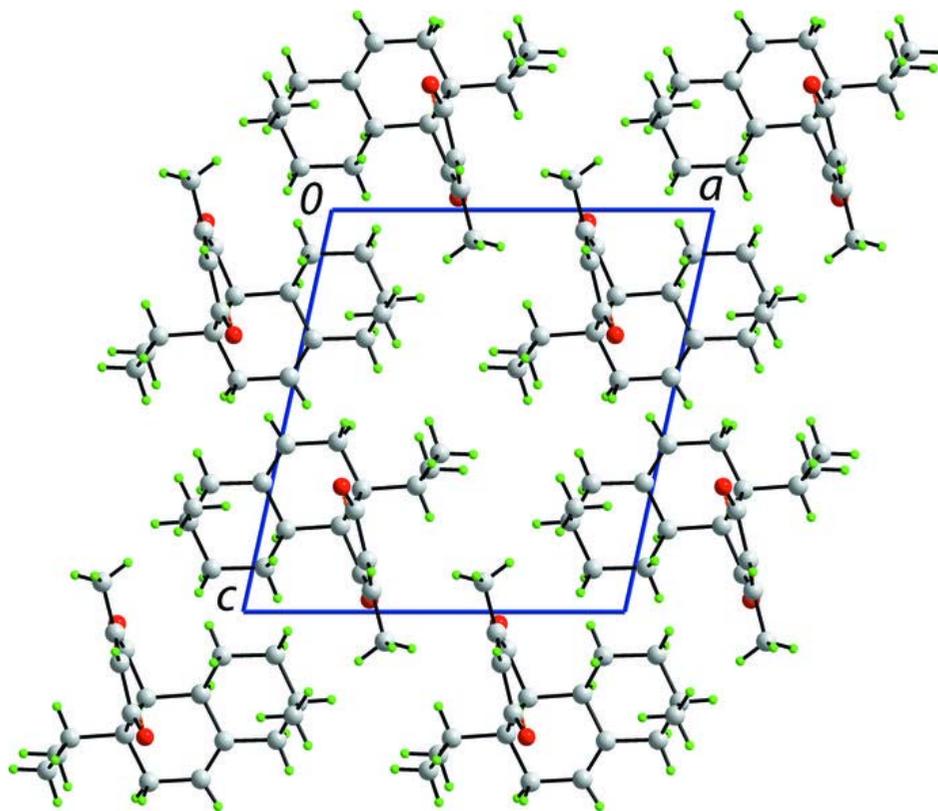


Fig. 3



Acta Crystallographica Section E

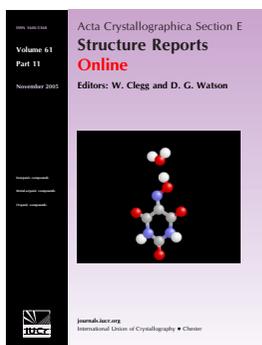
Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. T. A. Harrison, H. Stoeckli-Evans,
E. R. T. Tiekink and M. Weil**(4*R**,4*aS**,4*bS**,5*R**,10*aR**)-4-Hydroxy-4*a*,5-dimethyl-2-(propan-2-yl)-1,4,4*a*,4*b*,5,6,7,8,10,10*a*-decahydrophenanthren-1-one**Ignez Caracelli, Julio Zukerman-Schpector, André T. Lousada Machado,
Timothy J. Brocksom, M. Lúcia Ferreira and Edward R. T. Tiekink*Acta Cryst.* (2011). **E67**, o3338

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. The journal publishes over 4000 structures per year. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

(4*R,4*aS**,4*bS**,5*R**,10*aR**)-4-Hydroxy-4*a*,5-dimethyl-2-(propan-2-yl)-1,4,4*a*,-4*b*,5,6,7,8,10,10*a*-decahydrophenanthren-1-one**

Ignez Caracelli,^{a*} Julio Zukerman-Schpector,^b André T. Lousada Machado,^b Timothy J. Brocksom,^c M. Lúcia Ferreira^c and Edward R. T. Tiekink^d

^aBioMat-Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil, ^bLaboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil, ^cDepartamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil, and ^dDepartment of Chemistry, University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia
Correspondence e-mail: ignez@ufscar.br

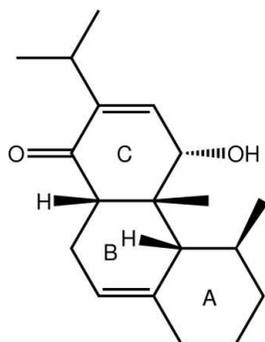
Received 26 October 2011; accepted 11 November 2011

Key indicators: single-crystal X-ray study; *T* = 290 K; mean σ (C–C) = 0.005 Å; *R* factor = 0.037; *wR* factor = 0.122; data-to-parameter ratio = 10.2.

In the title compound, C₁₉H₂₈O₂, the A ring adopts a chair conformation. Both the B and C rings adopt envelope conformations with the C atoms common to both rings and adjacent to the carbonyl and hydroxyl groups, respectively, lying 0.604 (3) and 0.634 (3) Å out of the mean planes defined by the remaining five C atoms of rings B and C, respectively (r.m.s. deviations = 0.0100 and 0.0157 Å, respectively). The formation of linear supramolecular *C*(7) chains along the *a* axis mediated by hydroxy-O—H···O(carbonyl) hydrogen bonds is the most prominent feature of the crystal packing.

Related literature

For background to the biological activity of some diterpene compounds, see: Guo *et al.* (2011); Slusarczyk *et al.* (2011). For the synthesis, see: Ferreira (2002). For conformational analysis, see: Cremer & Pople (1975).



Experimental

Crystal data

C₁₉H₂₈O₂
M_r = 288.41
 Orthorhombic, *P*2₁2₁2₁
a = 6.5507 (9) Å
b = 11.733 (1) Å
c = 22.338 (3) Å
V = 1716.9 (4) Å³
Z = 4
 Mo *K*α radiation
 μ = 0.07 mm⁻¹
T = 290 K
 0.15 × 0.12 × 0.09 mm

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 Mach 3 diffractometer
 2272 measured reflections
 1945 independent reflections
 1077 reflections with *I* > 2σ(*I*)
*R*_{int} = 0.038
 3 standard reflections every 30 min
 intensity decay: 2.0%

Refinement

R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.037
wR(*F*²) = 0.122
S = 1.02
 1945 reflections
 191 parameters
 H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\max}$ = 0.15 e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min}$ = -0.11 e Å⁻³

Table 1
 Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O2—H2 <i>o</i> ···O1 ¹	0.82	2.02	2.804 (3)	160

Symmetry code: (i) *x* - 1, *y*, *z*.

Data collection: *CAD-4 Software* (Enraf–Nonius, 1989); cell refinement: *CAD-4 Software*; data reduction: *MolEN* (Fair, 1990); program(s) used to solve structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997), *DIAMOND* (Brandenburg, 2006) and *MarvinSketch* (Chemaxon, 2009); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

We thank FAPESP, CNPq (306532/2009–3 to JZ-S; 308116/2010–0 to IC) and CAPES (808/2009 to JZ-S and IC) for financial support.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: HB6477).

References

Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
 Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. Chemaxon (2009). *MarvinSketch*. www.chemaxon.com.
 Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 Enraf–Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
 Fair, C. K. (1990). *MolEN*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
 Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
 Ferreira, M. L. (2002). PhD Thesis, Universidade Federal de São Carlos, Brazil.
 Guo, P., Li, Y., Xu, J., Guo, Y., Jin, D.-Q., Gao, J., Hou, W. & Zhang, T. (2011). *Fitoterapia*, **82**, 1123–1127.
 Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
 Slusarczyk, S., Zimmermann, S., Kaiser, M., Matkowski, A., Hamburger, M. & Adams, M. (2011). *Planta Med.* **77**, 1594–1596.
 Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

supplementary materials

Acta Cryst. (2011). E67, o3338 [doi:10.1107/S1600536811048008]

(4*R,4*aS**,4*bS**,5*R**,10*aR**)-4-Hydroxy-4*a*,5-dimethyl-2-(propan-2-yl)-1,4,4*a*,4*b*,5,6,7,8,10,10*a*-decahydrophenanthren-1-one**

I. Caracelli, J. Zukerman-Schpector, A. T. L. Machado, T. J. Brocksom, M. L. Ferreira and E. R. T. Tiekink

Comment

Natural diterpenes exhibit a wide range of biological activities such as neuroprotectives (Guo *et al.*, 2011) and as anti-plasmodials and anti-trypanocidals (Slusarczyk *et al.*, 2011). While aiming at the synthesis of some hydrophenanthrene diterpenes, a series of new intermediates were obtained and among them was the title compound (Ferreira, 2002), (I), which has been characterized crystallographically.

The A ring in (I), Fig. 1, has a chair conformation. Each of the B and C rings presents a half-chair conformation with atom C7 lying 0.604 (3) Å and C2 lying 0.634 (3) Å out of the approximate plane defined by the remaining five C atoms of rings B and C, respectively (r.m.s. deviation 0.0100 and 0.0157 Å for rings B and C, respectively). The ring puckering parameters are: $q_2 = 0.040$ (4), 0.348 (3), 0.367 (3) Å; $q_3 = 0.530$ (4), 0.265 (3), 0.269 (3) Å; QT = 0.531 (4), 0.438 (3), 0.455 (3) Å; and $\theta = 3.9$ (4), 52.7 (4), 53.7 (4)°, for rings A, B and C, respectively (Cremer & Pople, 1975).

In the crystal packing, the molecules are linked through O—H...O hydrogen bonds to form linear supramolecular chains along the *a* axis, Fig. 2 and Table 1. Chains pack in the crystal structure with no specific intermolecular interactions operating between them, Fig. 3.

Experimental

The detailed synthesis of the title compound is described in a Ph.D. thesis (Ferreira, 2002). Crystals were grown by slow evaporation from its hexane solution held at 293 K. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (p.p.m.): 6.47 (d, 1H, J = 5.4 Hz); 5.50 (d, 1H, J = 4.5 Hz); 4.4 (d, 1H, J = 5.4 Hz); 2.87 (heptet, 1H, J = 6.8 Hz); 2.39 (d, 1H, J = 3.7 Hz); 2.29–2.33 (m, 1H); 2.08–2.13 (m, 2H); 1.98–2.03 (m, 2H); 1.68–1.78 (m, 1H); 1.68–1.78 (m, 2H); 1.35 (dt, 2H, J₁ = 12.8 and J₂ = 3.6 Hz); 1.21 (d, 3H, J = 6.5 Hz); 1.16 (s, 3H); 1.06 (d, 3H, J = 6.9 Hz); 1.02 (d, 3H, J = 6.9 Hz); δ (OH) not obs. ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (p.p.m.): 202.5; 142.2; 141.8; 136.0; 118.3; 71.0; 53.9; 53.1; 37.6; 36.7; 36.7; 33.6; 29.0; 27.5; 26.1; 26.0; 25.2; 21.4; 21.4 Analysis found: C 78.98, H 9.79%. C₁₉H₂₈O₂ requires: C 79.12, H 9.79%.

Refinement

The H atoms were geometrically placed (C—H = 0.93–0.98 Å; O—H = 0.82 Å) and refined as riding with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ and $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(\text{methyl-C}, O)$. The absolute structure was based on that of a starting material used in the synthesis (Ferreira, 2002). In the absence of significant anomalous dispersion effects, 287 Friedel pairs were merged in the final refinement cycles.

Figures

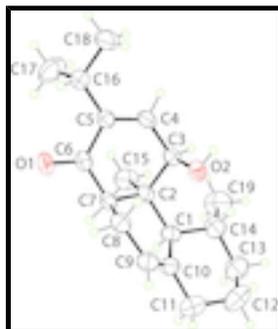


Fig. 1. The molecular structure of compound (I) showing displacement ellipsoids at the 30% probability level (arbitrary spheres for the H atoms).

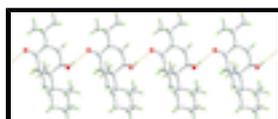


Fig. 2. A view of the linear supramolecular chain along the *a* axis in (I). The hydroxy-*O—H*...*O*(carbonyl) hydrogen bonds are represented by orange dashed lines.

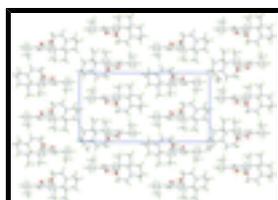


Fig. 3. A view in projection down the *a* axis of the unit-cell contents of (I). The hydroxy-*O—H*...*O*(carbonyl) hydrogen bonds are represented by orange dashed lines.

(4*R,4*aS**,4*bS**,5*R**,10*aR**)-4-Hydroxy-4*a*,5-\ dimethyl-2-(propan-2-yl)-1,4,4*a*,4*b*,5,6,7,8,10,10*a*-decahydrophenanthren-1-one**

Crystal data

$C_{19}H_{28}O_2$	$F(000) = 632$
$M_r = 288.41$	$D_x = 1.116 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Hall symbol: P 2ac 2ab	Cell parameters from 23 reflections
$a = 6.5507 (9) \text{ \AA}$	$\theta = 9.1\text{--}16.5^\circ$
$b = 11.733 (1) \text{ \AA}$	$\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$
$c = 22.338 (3) \text{ \AA}$	$T = 290 \text{ K}$
$V = 1716.9 (4) \text{ \AA}^3$	Irregular, colourless
$Z = 4$	$0.15 \times 0.12 \times 0.09 \text{ mm}$

Data collection

Enraf–Nonius CAD-4 Mach 3 diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.038$
Radiation source: fine-focus sealed tube graphite	$\theta_{\text{max}} = 26.0^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.0^\circ$
$\omega/2\theta$ scans	$h = -1 \rightarrow 8$
2272 measured reflections	$k = -14 \rightarrow 0$
1945 independent reflections	$l = -27 \rightarrow 0$
1077 reflections with $I > 2\sigma(I)$	3 standard reflections every 30 min
	intensity decay: 2.0%

Refinement

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.122$	H-atom parameters constrained
$S = 1.02$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0557P)^2 + 0.0441P]$
1945 reflections	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
191 parameters	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
0 restraints	$\Delta\rho_{\max} = 0.15 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
	$\Delta\rho_{\min} = -0.11 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.5700 (5)	0.1474 (3)	0.87731 (12)	0.0536 (8)
H1	0.6626	0.1974	0.8996	0.064*
C2	0.6209 (4)	0.1683 (2)	0.80946 (13)	0.0488 (8)
C3	0.4355 (4)	0.1501 (3)	0.76804 (12)	0.0478 (7)
H3	0.3371	0.2113	0.7758	0.057*
C4	0.4904 (5)	0.1535 (3)	0.70352 (13)	0.0527 (8)
H4	0.3867	0.1723	0.6769	0.063*
C5	0.6731 (5)	0.1322 (3)	0.68010 (13)	0.0508 (7)
C6	0.8399 (5)	0.1005 (3)	0.72195 (15)	0.0559 (8)
C7	0.7936 (4)	0.0895 (2)	0.78799 (14)	0.0526 (8)
H7	0.9173	0.1121	0.8096	0.063*
C8	0.7588 (5)	-0.0363 (3)	0.80105 (14)	0.0616 (9)
H8A	0.6508	-0.0653	0.7755	0.074*
H8B	0.8823	-0.0789	0.7925	0.074*
C9	0.7016 (6)	-0.0514 (3)	0.86456 (15)	0.0656 (9)
H9	0.7258	-0.1223	0.8818	0.079*
C10	0.6191 (5)	0.0279 (3)	0.89854 (14)	0.0592 (8)
C11	0.5787 (7)	0.0058 (4)	0.96343 (16)	0.0875 (13)

supplementary materials

H11A	0.6721	0.0509	0.9874	0.105*
H11B	0.6046	-0.0739	0.9720	0.105*
C12	0.3627 (8)	0.0344 (4)	0.98085 (18)	0.1012 (15)
H12A	0.2688	-0.0165	0.9606	0.121*
H12B	0.3454	0.0245	1.0237	0.121*
C13	0.3167 (8)	0.1551 (3)	0.96402 (16)	0.0900 (12)
H13A	0.4014	0.2053	0.9880	0.108*
H13B	0.1753	0.1712	0.9738	0.108*
C14	0.3521 (6)	0.1821 (3)	0.89755 (16)	0.0699 (10)
H14	0.2546	0.1368	0.8743	0.084*
C15	0.6977 (6)	0.2914 (3)	0.80117 (15)	0.0750 (11)
H15A	0.5933	0.3438	0.8135	0.113*
H15B	0.7300	0.3041	0.7598	0.113*
H15C	0.8177	0.3030	0.8251	0.113*
C16	0.7253 (5)	0.1371 (3)	0.61470 (13)	0.0627 (9)
H16	0.8109	0.0708	0.6056	0.075*
C17	0.8497 (8)	0.2431 (4)	0.60174 (17)	0.1106 (16)
H17A	0.8863	0.2445	0.5601	0.166*
H17B	0.9713	0.2425	0.6257	0.166*
H17C	0.7704	0.3095	0.6111	0.166*
C18	0.5396 (6)	0.1315 (4)	0.57472 (15)	0.0879 (13)
H18A	0.5818	0.1327	0.5336	0.132*
H18B	0.4530	0.1958	0.5826	0.132*
H18C	0.4659	0.0624	0.5826	0.132*
C19	0.2980 (9)	0.3082 (3)	0.88848 (17)	0.1022 (16)
H19A	0.1605	0.3215	0.9015	0.153*
H19B	0.3100	0.3272	0.8468	0.153*
H19C	0.3898	0.3547	0.9114	0.153*
O1	1.0090 (3)	0.0749 (2)	0.70292 (10)	0.0824 (8)
O2	0.3390 (3)	0.04403 (17)	0.78121 (9)	0.0563 (6)
H2o	0.2390	0.0359	0.7595	0.085*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0577 (17)	0.0556 (18)	0.0474 (17)	-0.0035 (17)	-0.0097 (15)	-0.0039 (15)
C2	0.0480 (18)	0.0450 (17)	0.0533 (17)	-0.0047 (15)	-0.0104 (15)	0.0007 (13)
C3	0.0434 (16)	0.0470 (17)	0.0529 (17)	0.0061 (15)	-0.0055 (13)	0.0023 (14)
C4	0.0456 (16)	0.0577 (19)	0.0546 (18)	0.0020 (16)	-0.0140 (15)	0.0068 (15)
C5	0.0432 (16)	0.0584 (19)	0.0509 (16)	-0.0044 (16)	-0.0060 (15)	0.0036 (15)
C6	0.0357 (15)	0.068 (2)	0.064 (2)	-0.0068 (16)	-0.0025 (16)	0.0015 (16)
C7	0.0381 (16)	0.0631 (19)	0.0566 (19)	-0.0061 (15)	-0.0127 (15)	0.0056 (16)
C8	0.0565 (18)	0.060 (2)	0.068 (2)	0.0132 (17)	-0.0010 (17)	0.0056 (17)
C9	0.069 (2)	0.057 (2)	0.071 (2)	0.0115 (19)	-0.0020 (18)	0.0172 (17)
C10	0.0614 (19)	0.062 (2)	0.0543 (19)	0.0002 (18)	-0.0080 (17)	0.0110 (17)
C11	0.112 (3)	0.089 (3)	0.062 (2)	-0.001 (3)	0.001 (2)	0.012 (2)
C12	0.127 (4)	0.109 (3)	0.068 (2)	-0.018 (3)	0.028 (3)	0.005 (2)
C13	0.094 (3)	0.108 (3)	0.068 (2)	0.009 (3)	0.014 (2)	-0.017 (2)

C14	0.072 (2)	0.074 (2)	0.064 (2)	0.007 (2)	0.002 (2)	-0.0152 (17)
C15	0.092 (3)	0.054 (2)	0.079 (2)	-0.018 (2)	-0.014 (2)	0.0031 (17)
C16	0.0524 (18)	0.082 (2)	0.0536 (19)	-0.0020 (19)	-0.0015 (16)	0.0041 (17)
C17	0.129 (4)	0.126 (4)	0.077 (3)	-0.042 (4)	0.018 (3)	0.021 (3)
C18	0.077 (2)	0.130 (3)	0.057 (2)	0.019 (3)	-0.017 (2)	-0.009 (2)
C19	0.129 (4)	0.091 (3)	0.087 (3)	0.044 (3)	0.007 (3)	-0.018 (2)
O1	0.0360 (11)	0.143 (2)	0.0685 (15)	0.0035 (15)	0.0004 (12)	0.0002 (15)
O2	0.0438 (11)	0.0629 (13)	0.0623 (13)	-0.0109 (12)	-0.0077 (11)	-0.0014 (11)

Geometric parameters (Å, °)

C1—C10	1.514 (4)	C11—H11B	0.9700
C1—C14	1.552 (5)	C12—C13	1.495 (6)
C1—C2	1.571 (4)	C12—H12A	0.9700
C1—H1	0.9800	C12—H12B	0.9700
C2—C7	1.538 (4)	C13—C14	1.536 (5)
C2—C15	1.541 (4)	C13—H13A	0.9700
C2—C3	1.542 (4)	C13—H13B	0.9700
C3—O2	1.427 (3)	C14—C19	1.535 (5)
C3—C4	1.486 (4)	C14—H14	0.9800
C3—H3	0.9800	C15—H15A	0.9600
C4—C5	1.330 (4)	C15—H15B	0.9600
C4—H4	0.9300	C15—H15C	0.9600
C5—C6	1.485 (4)	C16—C18	1.511 (5)
C5—C16	1.501 (4)	C16—C17	1.515 (5)
C6—O1	1.224 (4)	C16—H16	0.9800
C6—C7	1.512 (5)	C17—H17A	0.9600
C7—C8	1.522 (4)	C17—H17B	0.9600
C7—H7	0.9800	C17—H17C	0.9600
C8—C9	1.478 (4)	C18—H18A	0.9600
C8—H8A	0.9700	C18—H18B	0.9600
C8—H8B	0.9700	C18—H18C	0.9600
C9—C10	1.317 (4)	C19—H19A	0.9600
C9—H9	0.9300	C19—H19B	0.9600
C10—C11	1.496 (5)	C19—H19C	0.9600
C11—C12	1.505 (6)	O2—H2o	0.8200
C11—H11A	0.9700		
C10—C1—C14	110.3 (3)	H11A—C11—H11B	107.9
C10—C1—C2	113.7 (2)	C13—C12—C11	109.6 (4)
C14—C1—C2	115.8 (3)	C13—C12—H12A	109.7
C10—C1—H1	105.3	C11—C12—H12A	109.7
C14—C1—H1	105.3	C13—C12—H12B	109.7
C2—C1—H1	105.3	C11—C12—H12B	109.7
C7—C2—C15	106.6 (3)	H12A—C12—H12B	108.2
C7—C2—C3	108.0 (2)	C12—C13—C14	114.1 (3)
C15—C2—C3	108.3 (2)	C12—C13—H13A	108.7
C7—C2—C1	111.3 (2)	C14—C13—H13A	108.7
C15—C2—C1	109.4 (2)	C12—C13—H13B	108.7
C3—C2—C1	113.0 (2)	C14—C13—H13B	108.7

supplementary materials

O2—C3—C4	109.3 (2)	H13A—C13—H13B	107.6
O2—C3—C2	110.2 (2)	C19—C14—C13	106.9 (3)
C4—C3—C2	112.8 (2)	C19—C14—C1	115.2 (4)
O2—C3—H3	108.1	C13—C14—C1	111.5 (3)
C4—C3—H3	108.1	C19—C14—H14	107.6
C2—C3—H3	108.1	C13—C14—H14	107.6
C5—C4—C3	126.5 (3)	C1—C14—H14	107.6
C5—C4—H4	116.8	C2—C15—H15A	109.5
C3—C4—H4	116.8	C2—C15—H15B	109.5
C4—C5—C6	117.5 (3)	H15A—C15—H15B	109.5
C4—C5—C16	125.5 (3)	C2—C15—H15C	109.5
C6—C5—C16	117.0 (3)	H15A—C15—H15C	109.5
O1—C6—C5	120.6 (3)	H15B—C15—H15C	109.5
O1—C6—C7	120.0 (3)	C5—C16—C18	113.0 (3)
C5—C6—C7	119.2 (3)	C5—C16—C17	109.8 (3)
C6—C7—C8	107.5 (3)	C18—C16—C17	110.9 (3)
C6—C7—C2	113.6 (2)	C5—C16—H16	107.6
C8—C7—C2	114.4 (3)	C18—C16—H16	107.6
C6—C7—H7	107.0	C17—C16—H16	107.6
C8—C7—H7	107.0	C16—C17—H17A	109.5
C2—C7—H7	107.0	C16—C17—H17B	109.5
C9—C8—C7	109.8 (3)	H17A—C17—H17B	109.5
C9—C8—H8A	109.7	C16—C17—H17C	109.5
C7—C8—H8A	109.7	H17A—C17—H17C	109.5
C9—C8—H8B	109.7	H17B—C17—H17C	109.5
C7—C8—H8B	109.7	C16—C18—H18A	109.5
H8A—C8—H8B	108.2	C16—C18—H18B	109.5
C10—C9—C8	124.9 (3)	H18A—C18—H18B	109.5
C10—C9—H9	117.6	C16—C18—H18C	109.5
C8—C9—H9	117.6	H18A—C18—H18C	109.5
C9—C10—C11	120.5 (3)	H18B—C18—H18C	109.5
C9—C10—C1	124.1 (3)	C14—C19—H19A	109.5
C11—C10—C1	115.2 (3)	C14—C19—H19B	109.5
C10—C11—C12	112.2 (4)	H19A—C19—H19B	109.5
C10—C11—H11A	109.2	C14—C19—H19C	109.5
C12—C11—H11A	109.2	H19A—C19—H19C	109.5
C10—C11—H11B	109.2	H19B—C19—H19C	109.5
C12—C11—H11B	109.2	C3—O2—H2o	109.5
C10—C1—C2—C7	-26.9 (3)	C15—C2—C7—C8	171.6 (3)
C14—C1—C2—C7	-156.1 (3)	C3—C2—C7—C8	-72.2 (3)
C10—C1—C2—C15	-144.5 (3)	C1—C2—C7—C8	52.4 (3)
C14—C1—C2—C15	86.3 (4)	C6—C7—C8—C9	-176.9 (3)
C10—C1—C2—C3	94.8 (3)	C2—C7—C8—C9	-49.8 (4)
C14—C1—C2—C3	-34.5 (4)	C7—C8—C9—C10	23.6 (5)
C7—C2—C3—O2	74.3 (3)	C8—C9—C10—C11	-176.3 (3)
C15—C2—C3—O2	-170.6 (3)	C8—C9—C10—C1	0.0 (6)
C1—C2—C3—O2	-49.2 (3)	C14—C1—C10—C9	133.7 (4)
C7—C2—C3—C4	-48.2 (3)	C2—C1—C10—C9	1.7 (5)
C15—C2—C3—C4	67.0 (3)	C14—C1—C10—C11	-49.8 (4)

C1—C2—C3—C4	-171.7 (3)	C2—C1—C10—C11	178.2 (3)
O2—C3—C4—C5	-99.1 (4)	C9—C10—C11—C12	-128.9 (4)
C2—C3—C4—C5	23.9 (4)	C1—C10—C11—C12	54.5 (5)
C3—C4—C5—C6	0.8 (5)	C10—C11—C12—C13	-55.1 (5)
C3—C4—C5—C16	-179.5 (3)	C11—C12—C13—C14	55.9 (5)
C4—C5—C6—O1	176.7 (3)	C12—C13—C14—C19	-179.9 (4)
C16—C5—C6—O1	-3.1 (5)	C12—C13—C14—C1	-53.1 (5)
C4—C5—C6—C7	2.3 (4)	C10—C1—C14—C19	169.7 (3)
C16—C5—C6—C7	-177.4 (3)	C2—C1—C14—C19	-59.4 (4)
O1—C6—C7—C8	-77.0 (4)	C10—C1—C14—C13	47.6 (4)
C5—C6—C7—C8	97.4 (3)	C2—C1—C14—C13	178.5 (3)
O1—C6—C7—C2	155.4 (3)	C4—C5—C16—C18	-18.6 (5)
C5—C6—C7—C2	-30.2 (4)	C6—C5—C16—C18	161.2 (3)
C15—C2—C7—C6	-64.5 (3)	C4—C5—C16—C17	105.8 (4)
C3—C2—C7—C6	51.7 (3)	C6—C5—C16—C17	-74.5 (4)
C1—C2—C7—C6	176.3 (2)		

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O2-H2o\cdots O1^i$	0.82	2.02	2.804 (3)	160

Symmetry codes: (i) $x-1, y, z$.

Fig. 1

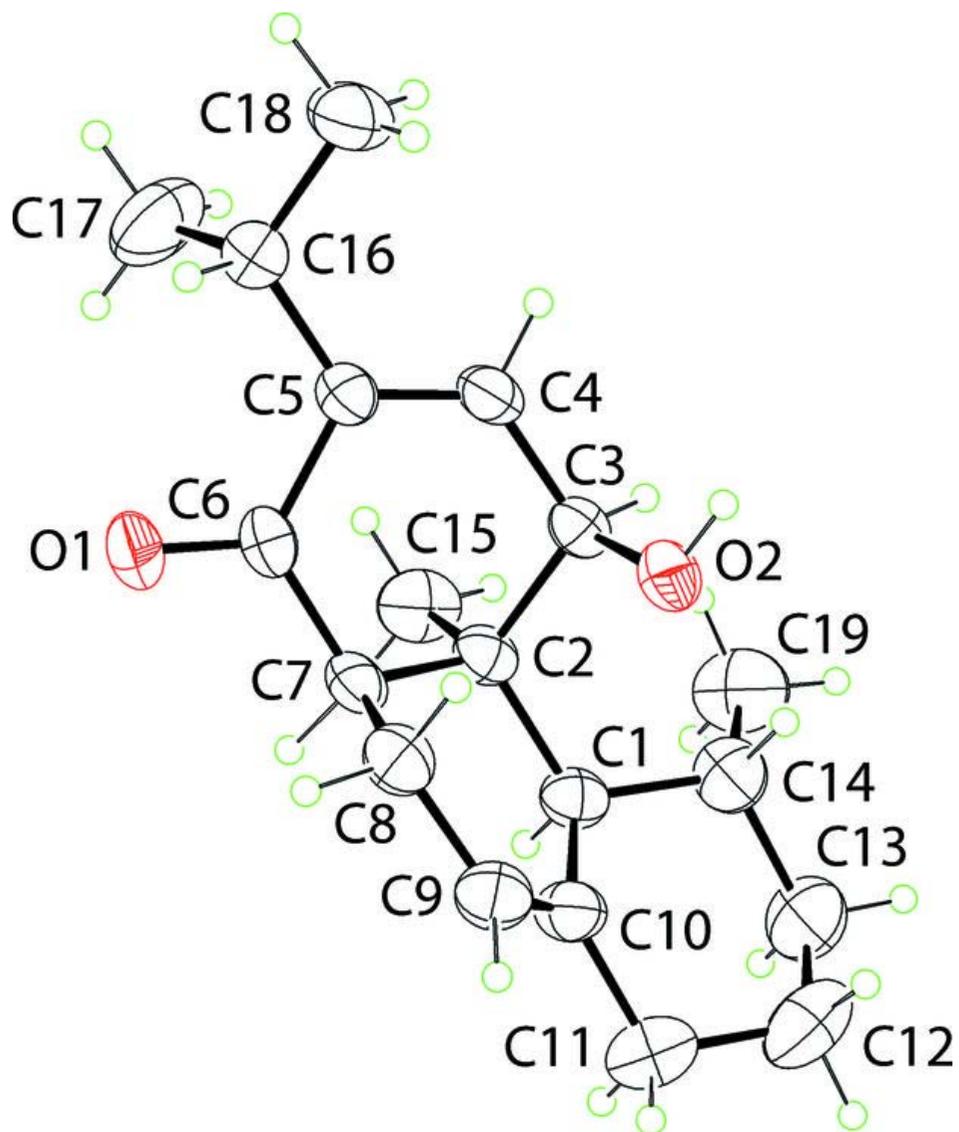


Fig. 2

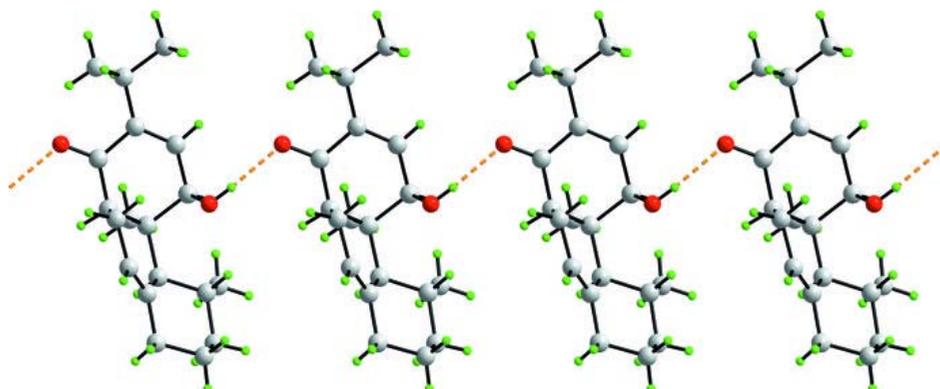


Fig. 3

