



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA

**ESTUDO FITOQUÍMICO DAS CASCAS DAS RAÍZES DE *LONCHOCARPUS*
*ARARIPENSIS***

Almi Freire de Lima

FORTALEZA-CEARÁ

2007

**ESTUDO FITOQUÍMICO DAS CASCAS DAS RAÍZES DE
*LONCHOCARPUS ARARIPENSIS***

ALMI FREIRE LIMA

**Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em
Química Orgânica, como requisito para a obtenção do título de mestre.**

Orientador: Profa. Dra. Otilia Deusdênia Loiola Pessoa

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza, 2007

Este trabalho foi realizado sob a orientação da Profa. Dra. Otília Deusdênia Loiola Pessoa do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELA.....	VIII
LISTA DE ESQUEMAS.....	XI
LISTA DE QUADROS.....	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XV
AGRADECIMENTOS.....	XVI
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1	
1.1. Considerações botânicas sobre a família Leguminosae.....	4
1.2. Descrição botânica de <i>Lonchocarpus araripensis</i> Bentham.....	5
1.2.1. Distribuição.....	7
1.2.2. Habitat.....	7
1.2.3. Nome popular.....	7
1.2.4. Fenologia.....	7
1.2.5. Taxonomia.....	8
CAPÍTULO 2	
2.1 Considerações gerais sobre flavanóides.....	9
2.2 Considerações Estruturais sobre Flavanóides.....	9
2.3 Classificação dos flavanóides.....	10
2.4 Funções atribuídas aos flavanóides nas plantas.....	11

CAPÍTULO 3

3.1 Levantamento bibliográfico sobre as espécies e os metabólitos secundários isolados no gênero <i>Lonchocarpus</i>	12
--	----

CAPÍTULO 4

4.1 Material Botânico.....	21
4.2 Métodos Cromatográficos.....	21
4.3 Métodos Espectrométricos.....	21
4.3.1. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	21
4.3.2. Espectrometria de Massa (EM).....	22
4.3.3. Espectrometria de Infravermelho (IV).....	22
4.5. Ponto de Fusão (PF).....	22

CAPÍTULO 5

5. Estudo dos constituintes químicos.....	23
5.1 Preparação do extrato hexânico (LAEH) e etanólico (LAEEt) das cascas das raízes de <i>L. araripensis</i>	23
5.2 Fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das cascas das raízes de <i>L. araripensis</i>	23
5.3 Isolamento de LA-SU-01 a partir da fração hexano dicloro 1:1 (LAFHD) do extrato hexânico (LAEH).....	24
5.4 Isolamento de LA-SU-02 a partir da fração AcOEt (LAFA) do extrato hexânico (LAEH).....	24
5.5 Isolamento de LA-SU-03 a partir da fração EtOH (LAFEt) do extrato hexânico (LAEH).....	24
5.6. Tratamento cromatográfico da fração hexano/CH ₂ Cl ₂ 1:1(LAFHD).....	25
5.7. Isolamento de LA-SU-04 a partir da fração hexano/CH ₂ Cl ₂ (LAFHD) do extrato hexânico (LAEH).....	25

5.8 Isolamento de LA-SU-05 a partir da fração CH ₂ Cl ₂ (LAFD) do extrato hexânico (LAEH).....	27
5.9 Isolamento de LA-SU-06 a partir da fração CH ₂ Cl ₂ (LAFD) do extrato hexânico (LAEH).....	29
5.10. Isolamento de LA-SU-07 a partir da fração AcOEt (LAFD) do extrato hexânico (LAEH).....	33
5.11. Isolamento de LA-SU-08 a partir da fração hexano dicloro 1:1 (LAFHD) do extrato hexânico (LAEH).....	36
5.12. Isolamento de LA-SU-09 a partir da fração CH ₂ Cl ₂ (LAFD) do extrato hexânico (LAEH).....	38
5.13. Isolamento de LA-SU-10 a partir da fração hexano dicloro 1:1 (LAFHD) do extrato hexânico (LAEH).....	39

CAPÍTULO 06

6. DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL.

6.1 Determinação estrutural de LA-SU-01.....	43
6.2 Determinação estrutural de LA-SU-02.....	55
6.3 Determinação estrutural de LA-SU-03.....	65
6.4 Determinação estrutural de LA-SU-04.....	75
6.5 Determinação estrutural de LA-SU-05.....	85
6.6 Determinação estrutural de LA-SU-06.....	95
6.7 Determinação estrutural de LA-SU-07.....	104
6.8 Determinação estrutural de LA-SU-08.....	113
6.9 Determinação estrutural de LA-SU-09.....	124
6.9 Determinação estrutural de LA-SU-10.....	129

CAPÍTULO 7

7. CONCLUSÃO.....	134
-------------------	-----

CAPÍTULO 8**8. CONSTANTES FÍSICAS E DADOS ESPECTROMÉTRICOS**

8.1 LA-SU-01.....	135
8.2 LA-SU-02.....	136
8.3 LA-SU-03.....	137
8.4 LA-SU-04.....	138
8.5 LA-SU-05.....	139
8.6 LA-SU-06.....	140
8.7 LA-SU-07.....	141
8.8 LA-SU-08.....	142
8.9 LA-SU-09.....	143
8.10 LA-SU-10.....	144

CAPÍTULO 9

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145
------------------------------------	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Relação de espécies de <i>Lonchocarpus</i> já estudadas do ponto de vista químico.....	13
Tabela 02	Resultado do tratamento cromatográfico do extrato hexânico (LAEH), das cascas das raízes do <i>L. araripensis</i>	23
Tabela 03	Descrição das frações resultante do tratamento cromatográfico da fração hexano / CH ₂ Cl ₂ 1:1 (LAFHD).....	25
Tabela 04	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 14-15.	26
Tabela 05	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 86-107	26
Tabela 06	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 85-116	27
Tabela 07	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 66-13	27
Tabela 08	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 31-44	28
Tabela 09	Frações resultantes do tratamento cromatográfico das frações 33-59	28
Tabela 10	Descrição do gradiente de eluição do tratamento cromatográfico de LAFD.....	29
Tabela 11	Descrição das frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração LAFD.....	29
Tabela 12	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 69-100.	30
Tabela 13	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 51-54	30
Tabela 14	Descrição do gradiente de eluição do tratamento cromatográfico da fração 51-54.....	31
Tabela 15	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 29-44.....	31
Tabela 16	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 17-40.....	32
Tabela 17	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 21-44.....	32
Tabela 18	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração LAFA....	33
Tabela 19	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 20-56.....	34
Tabela 20	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 63-75.....	34
Tabela 21	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 101-140	35
Tabela 22	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 74-109	35
Tabela 23	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 1-24.....	36
Tabela 24	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 32-36.....	37
Tabela 25	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 56-68.....	37

Tabela 26	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 69-83	37
Tabela 27	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 01-10	38
Tabela 28	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 21-22	39
Tabela 29	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 13-27	39
Tabela 30	Descrição do gradiente de eluição do tratamento cromatográfico da fração 13-27.....	40
Tabela 31	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 88-116	40
Tabela 32	Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 89-119	41
Tabela 33	Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-01.	44
Tabela 34	Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-01, em CDCl_3	47
Tabela 35	Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-02.....	56
Tabela 36	Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-02, em CDCl_3	58
Tabela 37	Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-03:.....	66
Tabela 38	Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-03, em CDCl_3	68
Tabela 39	Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-04.....	76
Tabela 40	Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-04, em CDCl_3	79
Tabela 41	Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-05.....	86
Tabela 42	Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-05, em CDCl_3	82

Tabela 43	Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-06	95
Tabela 44	Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-06, em CDCl_3	98
Tabela 45	Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-07.....	105
Tabela 46	Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-07, em CDCl_3	107
Tabela 47	Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-08.....	114
Tabela 48	Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-08, em CDCl_3	117
Tabela 49	Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C (δ) para LA-SU-09 e Ácido Betulínico.....	126
Tabela 50	Comparação dos dados de Carbono-13 de LA-SU-10 e os dados de carbono-13 do triterpeno lupeol, encontrado na literatura (Mahato, 1994)	130

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 01	Fluxograma do isolamento das substâncias isoladas em <i>L. araripensis</i>	42
-------------------	--	----

LISTA DE QUADROS

Quadro I	Metabólitos secundários isolados de <i>Lonchocarpus araripensis</i>	3
Quadro II	Núcleo fundamental dos Flavanóides	9
Quadro III	Classes fundamentais dos flavanóides.....	10
Quadro IV	Fórmulas estruturais das substâncias já isoladas na espécie <i>Lonchocarpus</i>	14

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Espectro de Infravermelho LA-SU-01	48
Figura 02	Espectro de Massa de LA-SU-01	48
Figura 03	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-01	49
Figura 04	Espectro de RMN COSY de LA-SU-01	49
Figura 05	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-01	50
Figura 06	Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-01	50
Figura 07	Espectro de RMN HSQC de LA-SU-01	51
Figura 08	Espectro de RMN HMBC de LA-SU-01 (1)	52
Figura 09	Espectro de RMN HMBC de LA-SU-01 (2)	53
Figura 10	Espectro de RMN HMBC de LA-SU-01 (expansão).....	54
Figura 11	Espectro de Infravermelho de LA-SU-02	59
Figura 12	Espectro de Massa de LA-SU-02	59
Figura 13	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-02	60
Figura 14	Espectro RMN COSY de LA-SU-02.....	60
Figura 15	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-02	61
Figura 16	Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-02.....	61
Figura 17	Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-02.....	62
Figura 18	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-02	63
Figura 19	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-02 (expansão).....	64
Figura 20	Espectro de Massa de LA-SU-03	69
Figura 21	Espectro de Infravermelho de LA-SU-03	69
Figura 22	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-03	70
Figura 23	Espectro RMN COSY de LA-SU-03.....	70
Figura 24	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-03	71
Figura 25	Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-03	71
Figura 26	Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-03	72
Figura 27	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-03 (1)	73
Figura 28	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-03 (2)	74
Figura 29	Espectro de Massa de LA-SU-04	80
Figura 30	Espectro de Infravermelho de LA-SU-04	80

Figura 31	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-04	81
Figura 32	Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-04	81
Figura 33	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-04	82
Figura 34	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-04 (expansão).....	82
Figura 35	Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-04	83
Figura 36	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-04	83
Figura 37	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-04 (expansão 01).....	84
Figura 38	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-04 (expansão 02).....	84
Figura 39	Espectro de Infravermelho de LA-SU-05	89
Figura 40	Espectro de Massa de LA-SU-05	89
Figura 41	Espectro de ^1H de LA-SU-05	90
Figura 42	Espectro RMN COSY de LA-SU-05	90
Figura 43	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-05	91
Figura 44	Espectro de RMN ^{13}C - DEPT de LA-SU-05.....	91
Figura 45	Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-05	92
Figura 46	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-05	93
Figura 47	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-05 expansão	94
Figura 48	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-06	99
Figura 49	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-06	100
Figura 50	Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-06.....	100
Figura 51	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-06 (expansão)	101
Figura 52	Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-06	101
Figura 53	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-06 (1)	102
Figura 54	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-06 (2)	103
Figura 55	Espectro de Infravermelho de LA-SU-07	108
Figura 56	Espectro de Massa de LA-SU-07	108
Figura 57	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-07	109
Figura 58	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-07 (expansão)	109
Figura 59	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-07.....	110
Figura 60	Espectro de RMN COSY de LA-SU-07	110
Figura 61	Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-07	111
Figura 62	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-07	111

Figura 63	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-07 (expansão).....	112
Figura 64	Espectro de Massa de LA-SU-08	118
Figura 65	Espectro de Infravermelho de LA-SU-08	118
Figura 66	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-08	119
Figura 67	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-08 (expansão).....	119
Figura 68	Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-08	120
Figura 69	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-08	120
Figura 70	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-08 (expansão).....	121
Figura 71	Espectro RMN COSY de LA-SU-08	121
Figura 72	Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-08	122
Figura 73	Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-08 (expansão)	122
Figura 74	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-08	123
Figura 75	Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-08 (expansão)	123
Figura 76	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-09	127
Figura 77	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-09	127
Figura 78	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-09 (expansão)	128
Figura 79	Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-09	128
Figura 80	Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-10	131
Figura 81	Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-10	131
Figura 82	Espectro de absorção na região do IV de LA-SU-10	132
Figura 83	Espectro de RMN ^1H de LA-SU-10	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CPD: Component Pulse Decoupling.
- CCD: Cromatografia em Camada Delgada.
- CC: Cromatografia em Coluna.
- COSY: Correlation Spectroscopy.
- DEPT: Distortionless Enhancement By Polarization Transfer.
- EM: Espectro de Massa.
- eV: Elétron Volts.
- HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation.
- HMQC: Heteronuclear Multiple Quantum Correlation.
- IV: Infravermelho.
- RMN ¹³C: Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13.
- RMN ¹H: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1.
- DQOI: Departamento de Química Orgânica e Inorgânica.
- UFC: Universidade Federal do Ceará.
- LAEH: *Lonchocarpus araripensis* Extrato Hexânico.
- LAEEt: *Lonchocarpus araripensis* Extrato Etanólico.
- LAFH: *Lonchocarpus araripensis* Fração Hexânica.
- LAFHD: *Lonchocarpus araripensis* Fração Hexano Dicloro metano1:1.
- LAFD: *Lonchocarpus araripensis* Fração Dicloro metano.
- LAFa: *Lonchocarpus araripensis* Fração Acetado.
- LAFEt: *Lonchocarpus araripensis* Fração Etanólica.
- LA-SU-01: *Lonchocarpus Araripensis* Substância -01.
- LA-SU-02: *Lonchocarpus Araripensis* Substância -02.
- LA-SU-03: *Lonchocarpus Araripensis* Substância -03.
- LA-SU-04: *Lonchocarpus Araripensis* Substância -04.
- LA-SU-05: *Lonchocarpus Araripensis* Substância -05.
- LA-SU-06: *Lonchocarpus Araripensis* Substância -06.
- LA-SU-07: *Lonchocarpus Araripensis* Substância -07.
- LA-SU-08: *Lonchocarpus Araripensis* Substância -08.
- LA-SU-09: *Lonchocarpus Araripensis* Substância -09.
- LA-SU-10: *Lonchocarpus Araripensis* Substância -10.

AGRADECIMENTOS

A Deus por permitir que eu chegasse até aqui.

A Prof (a). Dr (a). Otília Loiola Deusdênia Pessoa, pelos ensinamentos e eficiente orientação em todas as etapas deste trabalho.

A meus familiares, em especial as minhas amadas: mãe: Apolônia Freire da Silva, esposa: Armanda Cavalcante Pinheiro Lima e filha: Gabriela Cavalcante Pinheiro Lima; pelo apoio e a compreensão durante todas as etapas deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC.

Ao professor Afrânio Gomes Fernandes do Departamento de Biologia da UFC pela identificação botânica da planta.

A todos os professores do Departamento de Pós-Graduação em Química Orgânica da UFC, pelos conhecimentos ensinados necessários para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edilberto Rocha Silveira do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC pela realização dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear.

Aos colegas de Laboratório de produtos naturais.

Aos funcionários do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC.

A FUNCAP que proporcionou o suporte financeiro para o desenvolvimento do trabalho

RESUMO

Este trabalho descreve a investigação química do extrato hexânico das cascas das raízes de *Lonchocarpus araripeinsis* (sinonímia: *Derris araripensis*), popularmente conhecida como angelim, coção ou sucupira-branca. Empregando métodos clássicos de isolamento, como cromatografia gravitacional em coluna aberta e cromatografia a média pressão (flash), ambas tendo gel de sílica como adsorvente, foram isolados oito flavonóides, cujas estruturas foram determinadas como: 6a,11a-dihidro-3,9-dimetoxi-6H-benzofuro[3,2c](1)benzopirano, 3,4,5,6-tetrametoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavona; 3,6-dimetoxi-1'',1''-dimetilcromeno-[2'',3'':7,8]-flavona; 3',4'-metilenodioxi-5,6-dimetoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavona; 3,5,6-trimetoxi-[2'',3'':7,8]-furanodi-hidroflavona; 3,5,6-trimetoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavona; 2,5,6-trimetoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavanona e 2',6',5'-trimetoxi-[2'',3'':4',3']-furanodihidrochalcona. Os dois últimos estão sendo registrados pela primeira vez na literatura. Em adição aos flavonóides, foram também isolados os triterpenos, ácido betulínico e lupeol. As estruturas de todas as substâncias isoladas neste trabalho foram elucidadas através de métodos espectroscópicos, principalmente RMN, incluindo seqüências de pulsos uni e bidimensionais, além de comparação com dados da literatura, especialmente RMN ¹³C.

ABSTRACT

This work describes the chemical investigation of the hexane extract from root barks of *Lonchocarpus araripensis* (syn.: *Derris araripensis*), popularly known as “angelim”, “cocão” or “sucupira-branca”. Using classic methods of isolation, such as silica gel chromatography and silica gel flash chromatography, eight flavonoids were isolated whose structures were established as: 6a,11a-dihydro-3,9-dimethoxy-6H-benzofuran[3,2c](1)benzopiran; (2,3-*trans*-3,4-*cis*)-3,4,5,6-tetramethoxy-[2'',3'':7,8]-furanflavan; 3,6-dimethoxy-1'',1''-dimethylchromene-[2'',3'':7,8]-flavone; 3',4'-methylenedioxy-5,6-dimethoxy-[2'',3'':7,8]-furanflavone; 3,5,6-trimethoxy-[2'',3'':7,8]-furanodihydroflavan; 3,5,6-trimethoxy-[2'',3'':7,8]-furanflavone; 2,4',5,6-tetramethoxy-[2'',3'':7,8]-furanflavanone e 2',6',5'-trimethoxy-[2'',3'':4',3']-furanodihydrochalcone. The two later compounds are being described for the first time in the literature. In addition, it was also isolated the triterpenes betulinic acid and lupeol. The structures of all isolated compounds were elucidated by spectroscopic methods, particularly NMR, including uni and bidimensional pulse sequences and comparison with literature data.

INTRODUÇÃO

Nascimento e Mors (1980), do Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais, Centro de Ciência da Saúde, Universidade Federal do Rio de Janeiro, isolaram nove flavanóides de *Lonchocarpus araripensis* (sinonímia: *Derris araripensis*) apresentados nos Quadro I na Pág 3.

Popularmente conhecido como angelim, *L. araripensis* é uma espécie endêmica da Região Nordeste do Brasil. É uma árvore de pequeno a médio porte, geralmente de 3-5 m de altura, encontrada em formações vegetais diversas como tabuleiros, nas matas do litoral, em carrascais, cerrados e campos [FERNANDES et al, 1964].

A ausência de dados espectrais de RMN ¹³C dos constituintes previamente isolados aliados aos avanços nos métodos de isolamento motivou a reinvestigação química da referida espécie, uma promissora fonte de flavanóides, que resultou no isolamento de 10 metabólitos.

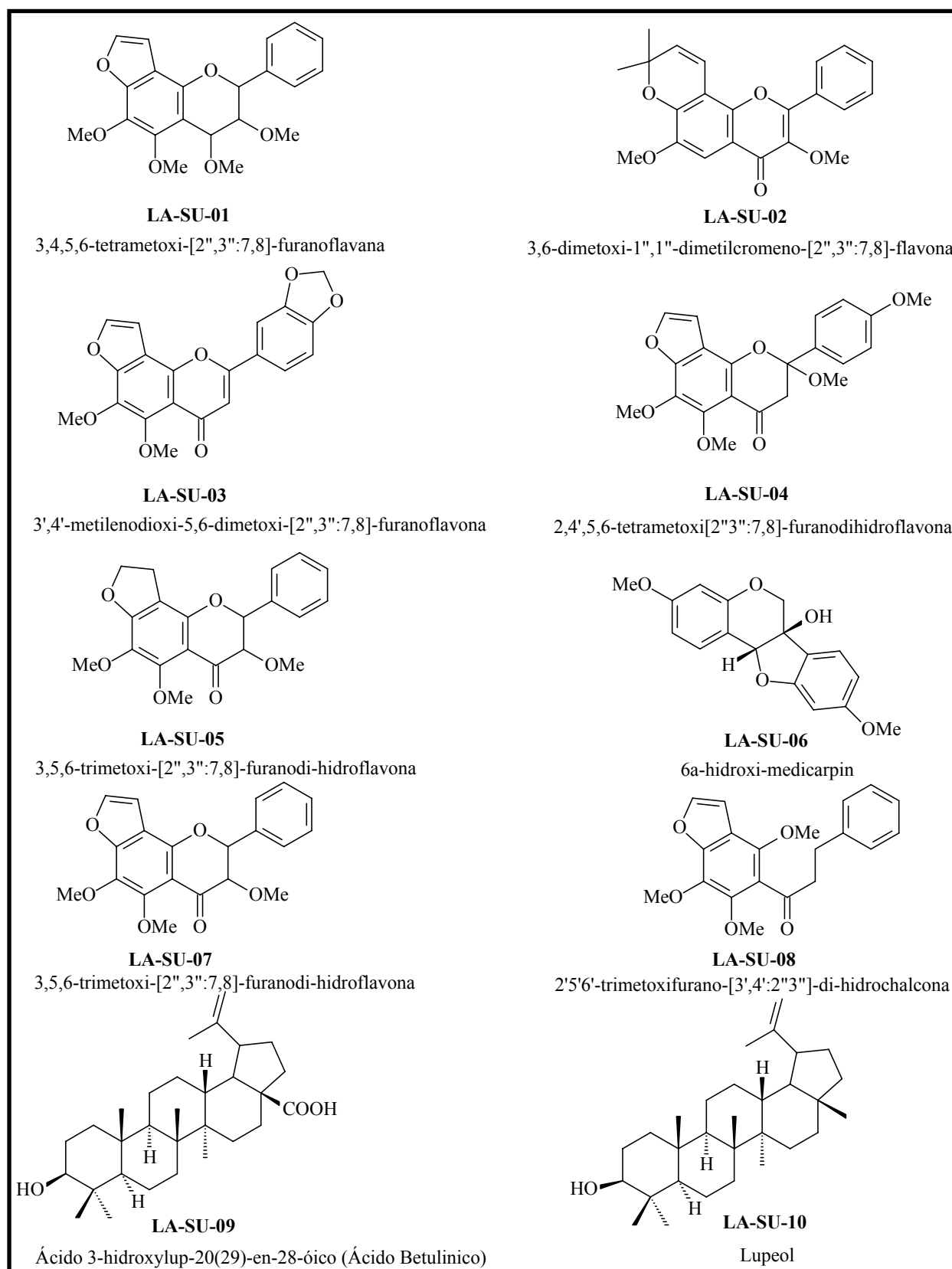
Os flavanóides são metabólitos secundários que exercem um papel fundamental; especialmente na proteção dos vegetais contra a incidência de raios ultravioleta e visível, proteção contra insetos, fungos, vírus e bactérias, atração de animais com finalidade de polinização, antioxidante e controle da ação de hormônios vegetais, entre outras. Em adição, estes compostos apresentam um largo espectro de propriedades biológicas [Simões et al, 2000]

Este trabalho descreve o isolamento e a caracterização de dez metabólitos secundários do extrato hexânico das cascas das raízes de *L. araripensis* apresentado na seguinte forma:

- Introdução;
- Capítulo 1. Considerações gerais sobre a família Leguminosae, o táxon *Lonchocarpus* e a espécie *Lonchocarpus araripensis*;
- Capítulo 2. Considerações gerais sobre flavanóides;
- Capítulo 3. Levantamento bibliográfico sobre as espécies e os metabólitos secundário isolados no gênero *Lonchocarpus*;
- Capítulo 4. Experimental, detalhando materiais, equipamentos e procedimentos experimentais;

- Capítulo 5. Estudos dos constituintes químicos das cascas das raízes de *L. araripensis*.
- Capítulo 6. Determinação estrutural dos metabólitos isoladas de *L. araripensis*;
- Capítulo 7. Conclusão acerca do desenvolvimento deste trabalho;
- Capítulo 8. Constantes físicas e dados espectrométricos;
- Capítulo 9. Referências bibliográficas utilizadas, as quais foram citadas conforme as normas da ABNT.

Quadro I: Metabólitos secundários isolados de *Lonchocarpus araripensis*.



CAPITULO 1

1.1. Considerações botânicas sobre a família Leguminosae.

Das Angiospermas, as Leguminosas constituem um dos maiores e mais importantes grupos, amplamente distribuídos, com aproximadamente 650 (seiscentos e cinquenta) táxons genéricos e 18.000 (dezoito mil) espécies [Queiroz et al, 1999].

As plantas que formam esta família têm hábitos muito variados, podendo ser desde grandes árvores das matas tropicais a arbustos, subarbustos, ervas anuais ou perenes e ainda trepadeiras. Podem ser encontradas em diferentes ambientes, inclusive com variações de altitude e latitude. As folhas são sempre de disposição alternada, compostas, pari ou imparipinadas. Suas flores são variadas, sempre cíclicas, de simetria radial até fortemente zigomorfa, com androceu formado de 4 a 10 estames, livres ou soldados entre si e óvulo sempre súpero, unicarpelar e unicolor. Assim como as folhas, os folíolos são sempre pulvinos, o que permite movimento diurno. Apresenta fruto variado, em geral legume. As sementes são algumas vezes envoltas em mucilagem ou polpa doce [JOLY, 1977].

Ainda segundo JOLY (1977).

“A família *Leguminosae* pode ser dividida em 3 importantes subfamílias: *Mimosoideae*, *Caesalpinoideae* e a *Papilionoideae*.

1. *Mimosoideae*: é a menor dentre as leguminosas; compreendendo cerca de 40 gêneros. Dentre os gêneros que se encontram no Brasil, destacam-se pelo número de espécies: *Mimosa*, *Calliandra*, *Ingá*, *Pithecellobium*, *Parkia* e *Piptadenia*.

2. *Caesalpinoideae*: esta subfamília contém cerca de 150 gêneros. O gênero com maior número de espécie é *Cássia*. Outros gêneros freqüentemente são *Caesalpinia*, *Dimorphandra*, *Bauhinia*, *Copaifera*, *Hymenaea* e *Swartzia*.

3. *Papilionoideae*: também conhecida por *Faboideae*, compreende cerca de 400 gêneros sendo, portanto a maior subfamília dentre as leguminosas. Além de *Harpalyce*, estão incluídos nesta categoria todos os nossos legumes: *Phaseolus* (feijão), *Pisum* (ervilha), *Lens* (lentilha), *Vicia* (fava), *Cicer* (grão de bico), etc. Os gêneros nativos que mais se destacam são: *Phaseolus*, *Crotalaria*, *Erythrina*, *Andira*, *Sophora*, *Dalbergia*, *Plastymicum*, *Indigofera*, *Desmodium*, *Clitoria* e *Mucuna*”.

O táxon *Lonchocarpus* pertence as *Papilionoidae*, considerada a subdivisão mais evoluída das Leguminosas. Compreende árvores ou arbustos; estípulas rudimentares, geralmente caducas, folhas alternas imparipinadas, com 2-7 (-10) jugos, raramente 1 ou 3-folioladas; Inflorescência pseudo-racemosa geralmente axilar, com eixo de segunda ordem 2(-3) flores ou às vezes geminadas, raras solitárias, as vezes raras pseudo-racemos agrupados verticiladamente, ou combinados em pseudo- panículas ou pseudo-corimbos terminais; Flores dispostas mais ou menos alternadamente ao longo do eixo, brácteas pequenas orbiculares, ovais ou lineares em número equivalente ao das flores nos eixos de segunda e terceira ordens, geralmente caducas, duas bractéolas para cada flor, pequenas de forma variada; Fruto oblongo-lanceolado, geralmente alongado [Queiroz et al, 2000].

1.2. Descrição botânica de *Lonchocarpus araripensis* Bentham.

Segundo Fernandes, A. G. et al (1964).

“Arvore de pequeno a médio porte, geralmente de 3-5 m de altura, caducifólia, com ramos lenhosos, estriados, glabros, geralmente sem lenticelas, com muitas gemas laterais alternas, quando novos angulares, ferrugíneo-tomentosos e às vezes com lenticelas obscuras e quando velhos mais ou menos suberosos e escamosos; estípulas deltóides, ferrugíneo-tomentosas, pequenas, ca. 1 mm comprimento, presente nos ramos jovens . Folhas 7 ou 9 (raro 5 ou 11) folioladas, alterno-espinaladas; pecíolo delgado, cilíndrico a angular, com pilosidade canescente e esparsa, puberulento a glabro, de 3-4 (-5) cm comprimento com pulvínulo rugoso, enegrecido, tomentelo; raquis delgada, estriada, monossulcada, pebérula a glabrescente, de 5-7 cm comprimento nas folhas 7-folioladas e 6-8,5 cm comprimento nas folhas 9- folioladas, no mínimo igual a 1,3 vezes o comprimento do pecíolo; peciólulo rugoso, enegrecido, monossulcado, angular, canescente-tomentoso a glabro, de 3-5 (-6) mm comprimento, folíolos opostos, oblongos a oblongo-ovais, às vezes espatuliformes, nos materiais frutíferos também elípticos a obovais, com ápice agudo, tornando-se arredondado a retuso e base cuneada a arredondada, às vezes levemente assimétrica, margem ligeiramente revoluta e espessada, membranáceos e com venação inconspícua, coriáceos e glabrescentes quando em frutificação, pelúcido-punctados, discolores, face superior com venação conspícua, esparso tomentosa a glabrescente e a inferior com nervuras pouco

proeminentes, pubérula, totalmente lilases a avermelhados e com pelos adpressos e prateados nos primórdios foliares, de 3-5,5 cm x 1,5-2 cm, atingindo até 7,5 cm x 4 cm nos materiais frutíferos. Inflorescências paniculadas, laxas, subterminais, dispostas alterno-espiraladamente em torno do ramo que é terminado por gemas vegetativas e/ou ramos folhosos; eixo de 1ª ordem. Orlado, estriado, quadrangular, acinzentado, tomentelo, com pubescência adpressa, tênue e rala, a glabrescente, de 10 a 15 (-20) cm comprimento sendo no Máximo até os 6 cm basais desprovidos de eixo pubérulas, ca. 2 mm comprimento, muito adpressas na base; eixo de 2ª ordem com 2 brácteas largo-elípticas de ápice apiculado, pubérulas, ca. 2 mm comprimento, muito adpressas na base; eixo de 2ª ordem, ca. 15 por panícula, irregularmente dispostos ao longo do eixo de 1ª ordem e semelhante a este, o primeiro par geralmente suboposto, de 1-2 (-3,5) cm comprimento, com 3-11 flores, sendo o primeiro par de flores geralmente oposto, depois de disposição alterno-espiralada; bráctea de 2ª ordem oblonga, castanha, subserícea, ca. 3 mm comprimento, caduca, pedicelos solitários, estriados, pubescentes, acinzentados, de 1-3 mm comprimento, com 1 bráctea deltóide e caduca, ca. 1 mm comprimento na base, bractéolas oblongo-lineares, pilosas, ca. 1 mm comprimento, caducas, situadas no ápice do pedicelo; cálice com 4 lacínios, o superior mais largo e curto, com poucas pontuações no ápice, os 3 inferiores largo-triangulares e pouco mais longos, tomentelo, com pubescência canescente, translúcida, tênue e rala, cinza-pardacento (cor 7-3e), ca. 4 mm comprimento, corola roxa, violácea ou lilás, no material herborizado, castanho-alaranjado (cor 7-4 c), ca. 1 cm comprimento; estandarte oval, ápice retuso, base truncada terminando em unguícula curta, seríceo na face externa e esparsa subseríceo no ápice da interna, sem apêndices calosos; asas levemente falcadas, auriculadas, longo-unguiculadas, serícea na região central e apical da face externa e na apical da face interna, ligeiramente plicadas; guilha fundida até no ápice com indumento semelhante ao das asas; filetes com pêlos retos, translúcidos e esparsos e antera pilosa; ovário esparsopubescente, com 5-8 óvulos, estilete piloso. Fruto 1 (-2) por eixo de 2ª ordem, que pode chegar até 5 cm compr., estipitado (estipe de 5-13 mm comprimento), compresso, oblongo a semi-elíptico, ápice mucronado com estilete geralmente persistente e base cuneada com cálice também persistente, às vezes com constrições entre as sementes, formando um istmo de até 1,5 cm de largura, com margem inferior espessada e margem superior com 2 nervuras, cariáceo e cartáceo, lenhoso, reticulado, lustroso, glabrescente e seríceo na base, com pontuações imersas, verde, tornando-se marrom-avermelhado, geralmente com 1 (-5) semente(s), com 6-7,5 (-14) cm x 2-2,5

cm; pedúnculo de 3-4 mm comprimento; semente reniforme, marrom-avermelhada com algumas manchas negras, ca. 2 mm em espessura, de até 1,5 cm x 1 cm”.

1.2.1. Distribuição.

L. araripensis é uma espécie de distribuição restrita a região Nordeste do Brasil. Tendo sido encontradas nos Estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Piauí e Maranhão [FERNANDES et al, 1964].

1.2.2. Habitat.

Encontrada em formações vegetais diversas, tendo sido encontrada em tabuleiro, nas matas do litoral, em carrascal, cerrado e campo sujo. Ocorre desde as regiões litorâneas: solos arenosos, pedregosos, terrenos baixos e úmidos, até chapadas e serras [FERNANDES et al, 1964].

1.2.3. Nome popular.

A espécie é conhecida no Ceará por angelim, coção ou sucupira-branca. Em Pernambuco por rabo-de-cavalo, no Piauí por pau-de-formiga e na Paraíba por sucupira-de-concha [FERNANDES et al, 1964].

1.2.4. Fenologia.

O período de floração estende-se do final de setembro a dezembro, quando já se pode observar o início da frutificação, abundante até o mês de março, embora material frutífero tenha sido coletado até no mês de Julho. O período de floração corresponde ao da primavera, que na região Nordeste é precedida pelas chuvas, quando então a planta reinicia seu desenvolvimento vegetativo, com o aparecimento das folhas, e inicia seu processo reprodutivo [FERNANDES et al, 1964].

1.2.5. Taxonomia.

A inflorescência paniculada subterminal é a característica básica utilizada na identificação desta espécie. Em associação, a forma e textura do folíolo também podem ser satisfatoriamente utilizadas, bem como forma, indumento e coloração do cálice e peça da corola, além da pilosidade nas anteras e filetes dos estames [FERNANDES et al, 1964].

CAPÍTULO 2

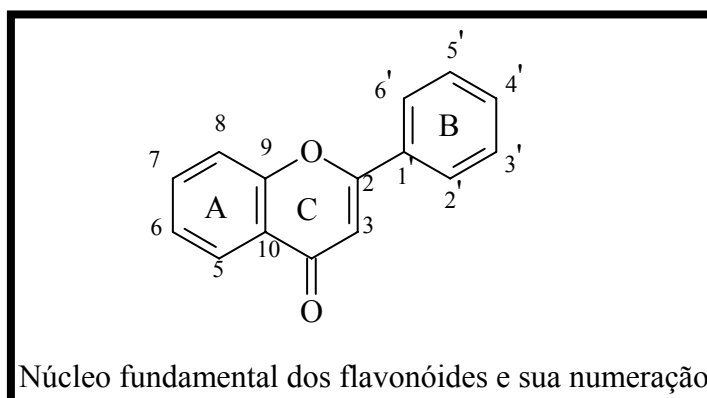
2.1. Considerações gerais sobre flavanóides.

Segundo Simões (2000), os flavanóides representam um dos grupos fenólicos mais importantes e diversificados entre os produtos de origem natural. Essa classe de compostos é amplamente distribuída no reino vegetal. Raramente encontrados em algas, alguns representantes foram identificados em briófitas, existindo somente um relato de ocorrência em fungos. Em pteridófitas, também foram encontrados, mas sua variedade estrutural é bastante pequena. Toda via, os flavanóides estão presentes em abundância em angiospermas apresentando nesse grupo enorme diversidade estrutural.

2.2. Considerações estruturais sobre flavanóides.

Ainda segundo Simões (2000), os flavanóides são encontrados em diversas formas estruturais. Entretanto, a maioria dos representantes dessa classe possui 15 átomos de carbono em seu núcleo fundamental (Quadro II Pág. 9), constituído de duas fenilas ligadas por uma cadeia de três carbonos entre elas como mostrado no Quadro I. Nos compostos tricíclicos, as unidades são chamadas de núcleos A, B, e C e os átomos de carbono recebem a numeração com números ordinários para os núcleos A e C e os mesmos números seguidos de uma linha (') para o núcleo B. Alguns autores substituem a numeração 9 e 10 nos flavonóides por 8a e 4a , respectivamente:

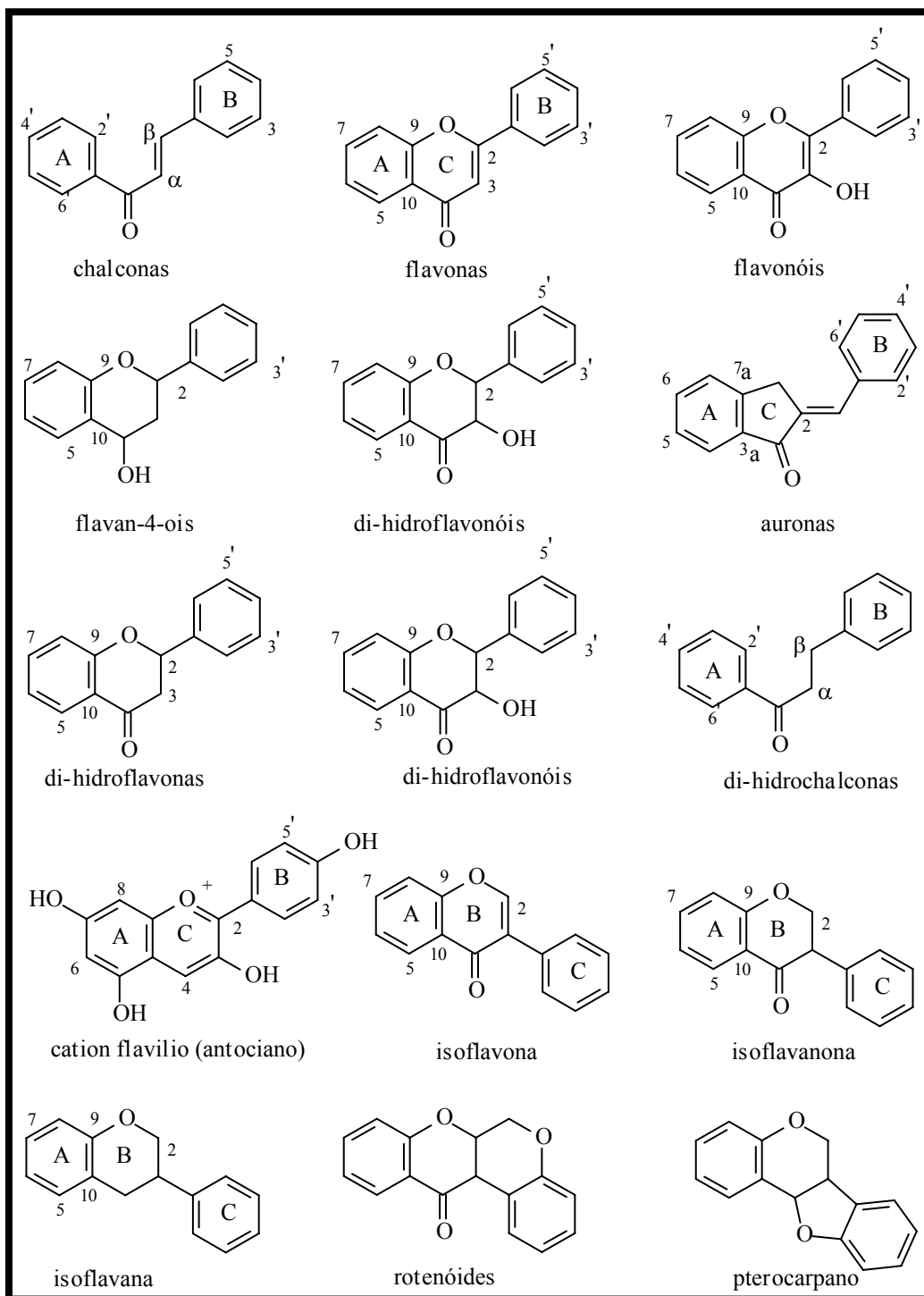
Quadro II: Núcleo fundamental dos Flavanóides.

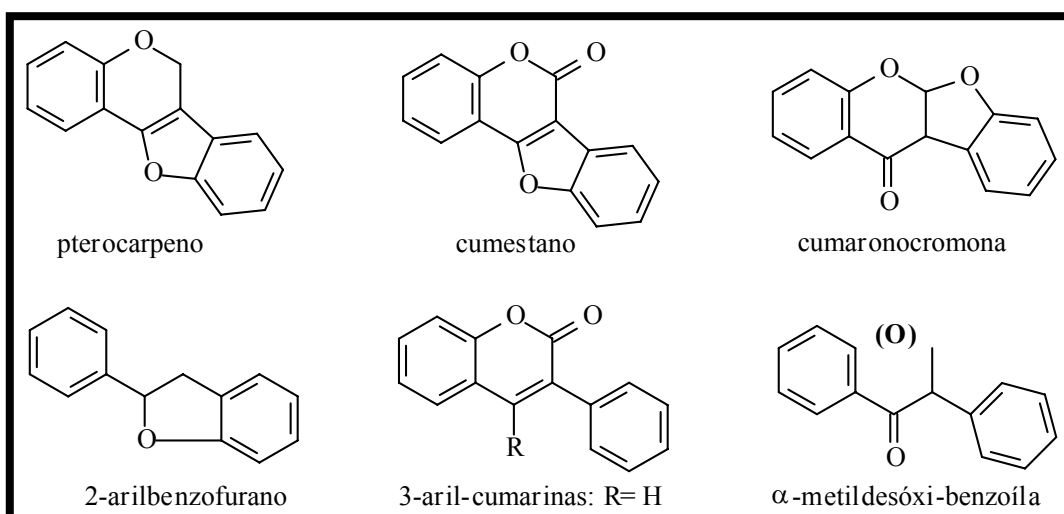


2.3. Classificação dos flavanóides.

De acordo com as características químicas e biossintéticas, os flavanóides são classificados em diversas classes como chalconas, flavonóis, flavonas, flavanas, flavanol, flavonol, antocianidinas, entre outros, conforme ilustrados no Quadro III (Pág. 10-11) a seguir.

Quadro III: Classes fundamentais dos flavanóides.



Quadro III: Continuação.

2.4. Funções atribuídas aos flavanóides nas plantas.

São atribuídas diversas funções aos flavanóides nas plantas. Dentre as quais cita-se: (a) proteção dos vegetais contra a incidência de raios ultravioleta e visível, além de proteção contra insetos, fungos, vírus e bactérias; (b) atração de animais com finalidade de polinização; (c) antioxidante; (d) controle da ação de hormônios vegetais; (e) agente alelopáticos; e (f) inibidores de enzimas. Os flavanóides podem ser ainda utilizados como marcadores taxonômicos. Isto é devido, sobretudo, a: (a) sua substância relativa em quase todo reino vegetal; (b) sua relativa estabilidade e (c) seu acúmulo com menor influência do meio ambiente. Como extensão dessas aplicações, os flavanóides podem ser ainda utilizados na determinação de parentesco de híbridos e em determinação de novos cultivares. Mais recentemente, o estudo de flavanóides tem constituído um novo capítulo onde as interações entre plantas e microorganismos, sobretudo entre leguminosas e rizóbios tem sido investigado. Os flavanóides encontrados nas folhas podem ser diferentes daqueles presentes nas flores, nos caules ou ramos, raízes ou frutos. O mesmo composto ainda pode ocorrer em diferentes concentrações, dependendo do órgão vegetal em que se encontra [SIMÕES, 2000].

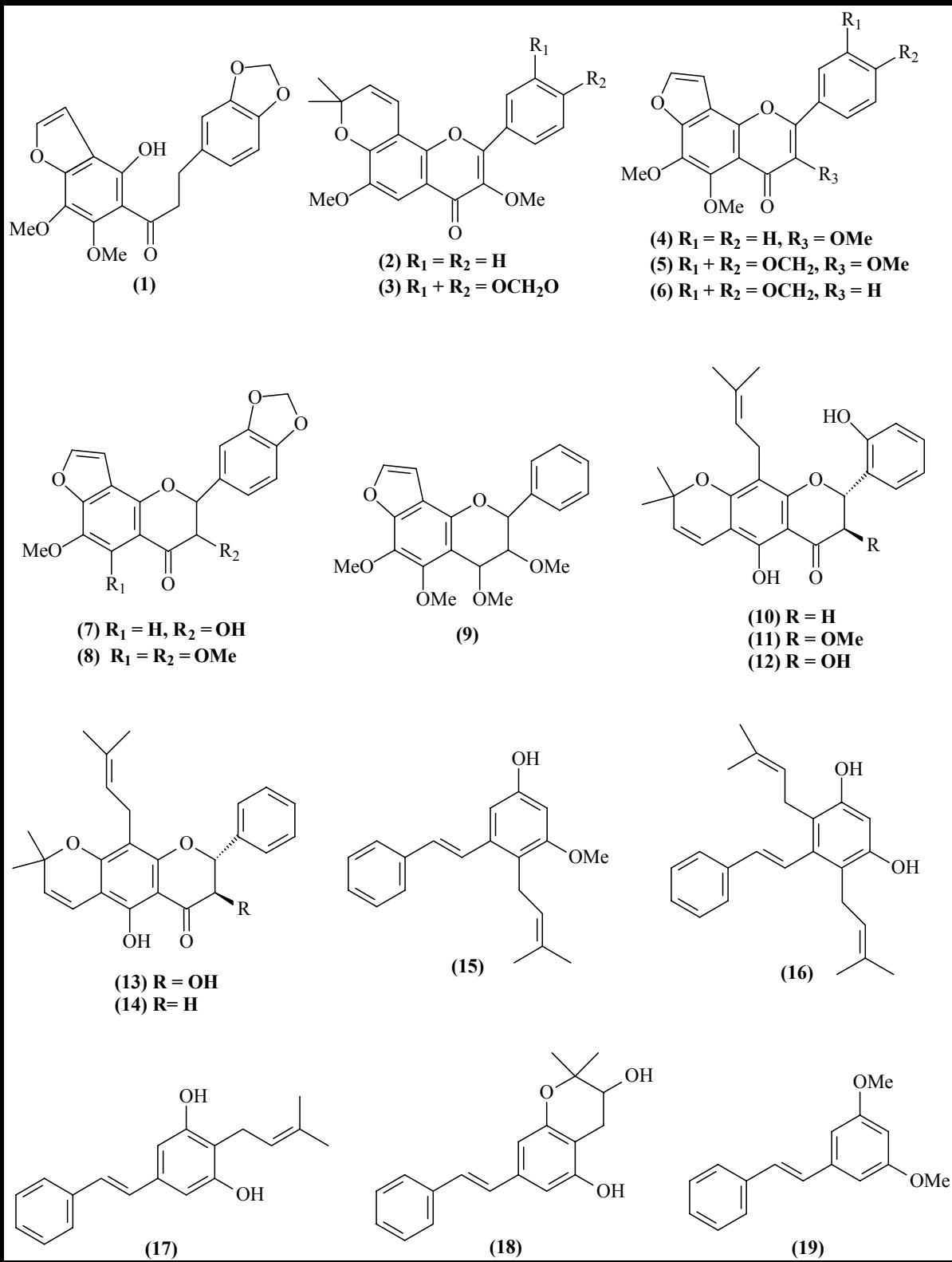
CAPÍTULO 3

3.1 Levantamento bibliográfico sobre as espécies e os metabólitos secundários isolados no gênero *Lonchocarpus*.

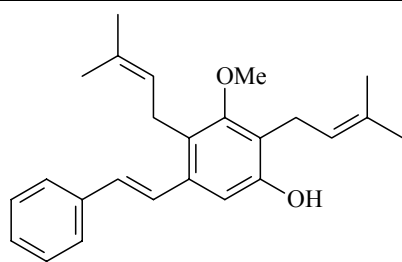
A investigação fitoquímica das raízes de *L. araripensis* culminou no isolamento de vários flavanóides. O isolamento destes compostos despertou-nos a realizar um levantamento sobre as espécies de *Lonchocarpus* estudados e seus compostos isolados. A exemplo dos nossos resultados os flavanóides são os constituintes químicos característicos do gênero. O levantamento bibliográfico foi realizado no *SciFinder Scholar* e no site de pesquisa científica <http://www.sciencedirect.com>. Conforme levantamento foram investigadas cerca de 21 espécies resultando no isolamento de 136 compostos. Na Tabela 1 (Pág.13) a seguir, encontra-se a relação de espécies de *Lonchocarpus* já estudadas do ponto de vista químico; e no Quadro IV (Pág. 14) encontram-se as fórmulas estruturais das substâncias isoladas.

Tabela 1: Relação de espécies de *Lonchocarpus* já estudadas do ponto de vista químico.

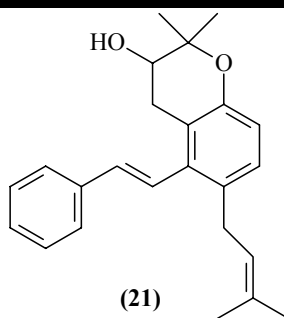
Espécies	Parte Estudada	Constituintes Químicos	Referências
* <i>D. araripenses</i>	Raiz	1-9	Nascimento and Morhs, 1980
<i>L. atropurpureus</i>	Raiz	10-14	Magalhães et al., 1999
<i>L. chiricanus</i>	Casca da raiz	15-22	Ioset et al., 2001
<i>L. costaricensis</i>	Semente	23-30	Waterman and Mahmoud, 1985 Fellows et al., 1979
<i>L. guatemalensis</i>	Raiz	31-32	Mesia-Vela et al., 2001
<i>L. indica</i>	Caule e Raiz	33-46	Koysomboon et al, 2006
<i>L. latifolius.</i>	Raiz	47-56	Magalhães et al., 2000 Magalhães et a., 1997
<i>L. minimiflorus</i>	Folhas e sementes	57-63	Mahmoud and Waterman, 1985 Roussis et al., 1987
<i>L. muehlbergianus</i>	Raiz	64-72	Magalhães et al., 2004
<i>L. nicou</i>	Raiz	73-77	Lawson et al., 2006
<i>L. oaxacensis</i>	Raiz	10, 14	Alavez-Solano et al., 2000
* <i>D. obtusa</i>	Casca da raiz	2, 78-85	Nascimento et al., 1976
<i>l. orotinus</i>	Semente	86-88	Waterman and Mahmoud, 1986
<i>L. salvadorensis</i>	Semente	89-90	Birch et al., 1985
* <i>D. sericea</i>	Raiz	91-96	Nascimento and Morhs, 1972
<i>L. subglaucescens</i>	Raiz	97-115	Magalhães et al., 1996
<i>L. trifoliata</i>	Raiz	116-119	Yenesew et al, 2005
<i>L. urucu</i>	Raiz	120-131	Fang and Casida, 1999
<i>L. utilis</i>	Raiz	120-131	Fang and Casida, 1999
<i>L. xuul</i>	Folhas e casca da raiz	132-136	Borges-Arágez et al., 2002 Borges-Arágez et al., 2000
<i>L. yucatenensis</i>	Folhas	137-142	Borges-Arágez et al., 2002

Quadro IV: Fórmulas estruturais das substâncias já isoladas na espécie *Lonchocarpus*.

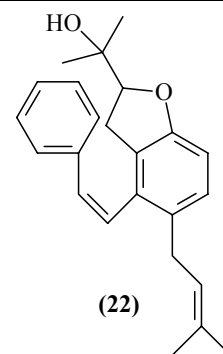
Quadro IV: Continuação.



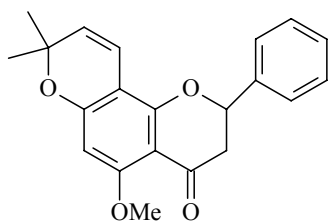
(20)



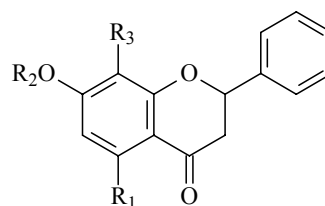
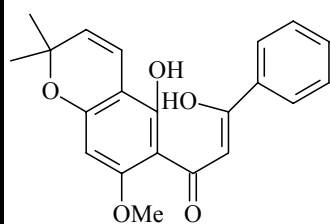
(21)



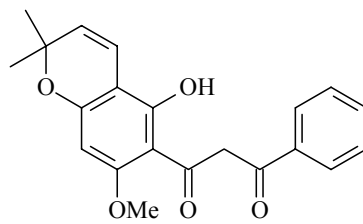
(22)



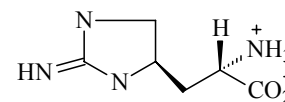
(23)

(24) Δ^{23} (25) $R_1 = H, R_2 = CH_2CH=C(Me)_2, R_3 = CH=CHC(OH)Me_2$ (26) $R_1 = OMe, R_2 = CH_2CH=C(Me)_2, R_3 = CH_2CH=C(Me)_2$ (27) $R_1 = OMe, R_2 = Me, R_3 = CH_2CH=C(Me)_2$ 

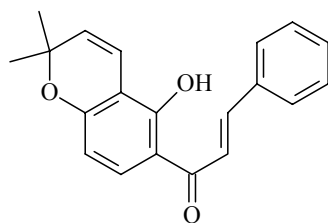
(28)



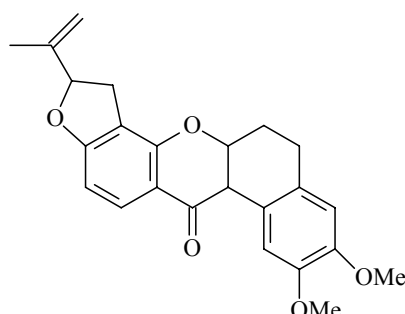
(29)



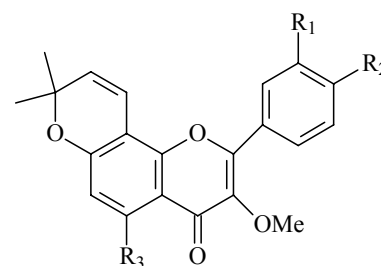
(30)



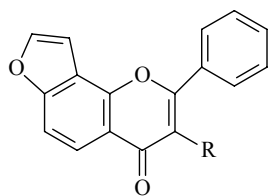
(31)



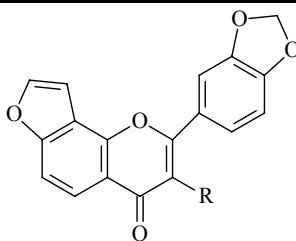
(32)

(33) $R_1 = R_2 = R_3 = H$ (34) $R_1 + R_2 = OCH_2O, R_3 = H$ (35) $R_1 = R_2 = H, R_3 = OMe$

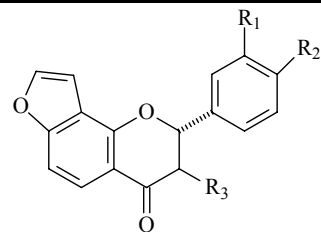
Quadro IV: Continuação.



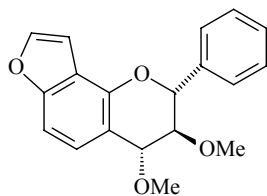
(36) R = H
(37) R = OMe



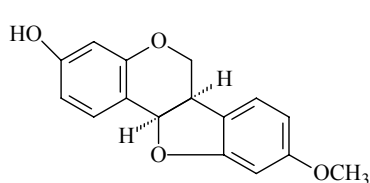
(38) R = H
(39) R = OMe



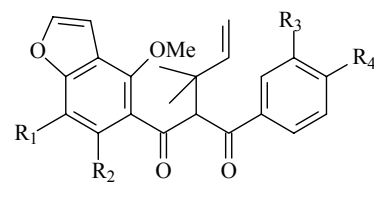
(40) R₁ = R₂ = H, R₃ = OMe
(41) R₁ + R₂ = OCH₂O, R₃ = H



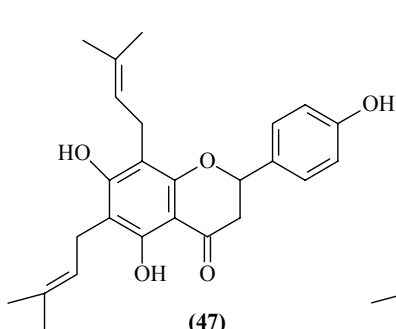
(42)



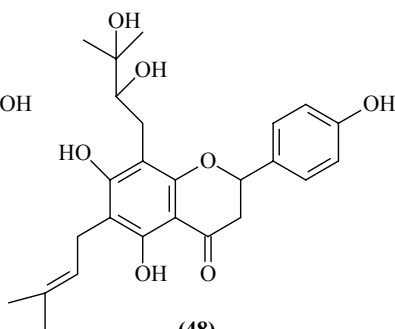
(43)



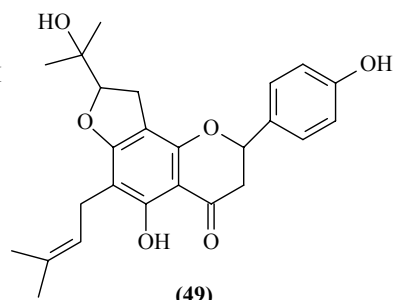
(44) R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = H
(45) R₁ + R₂ = OCH₂O, R₃ = R₄ = H
(46) R₁ = R₂ = OMe, R₃ = R₄ = H



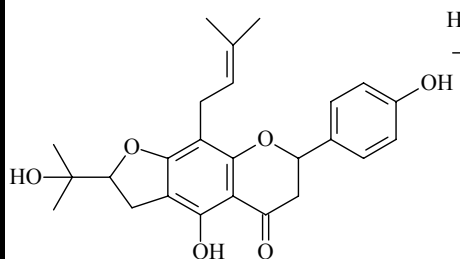
(47)



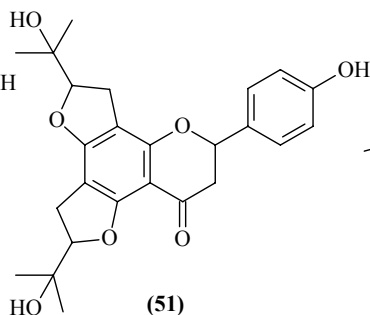
(48)



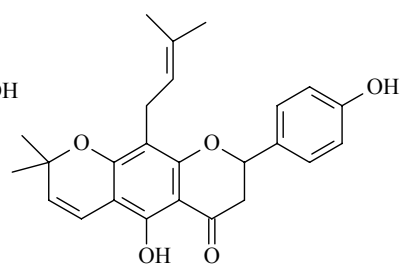
(49)



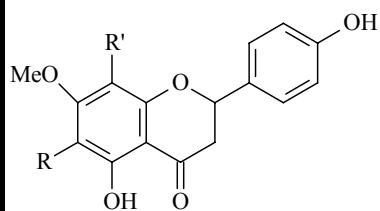
(50)



(51)

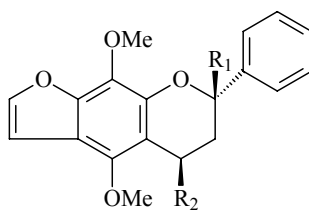


(52)

Quadro IV: Continuação.


(53) $R = \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $R' = \text{H}$

(54) $R = \text{H}$, $R' = \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

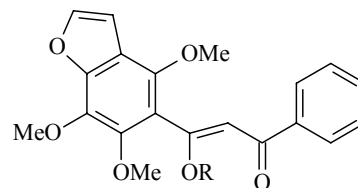


(55) $R_1 = R_2 = \text{OMe}$

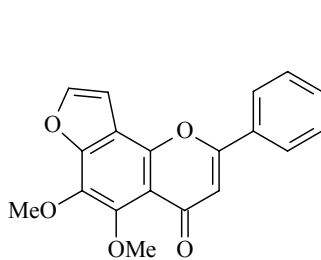
(56) $R_1 = \text{OMe}$, $R_2 = \text{OH}$

(57) $R_1 = \text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $R_2 = \text{OMe}$

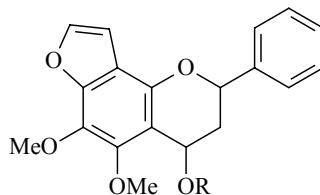
(58) $R_1 = \text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $R_2 = \text{OH}$



(59) $R = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$



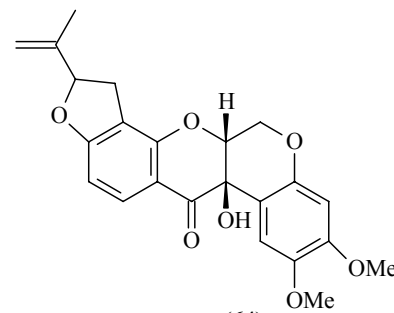
(60)



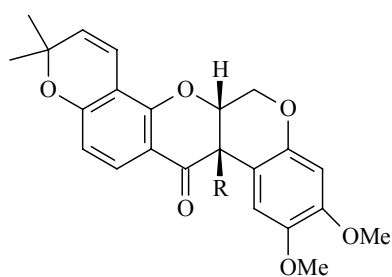
(61) $R = \text{Me}$ 2:4-*cis*

(62) $R = \text{Me}$ 2:4-*trans*

(63) $R = \text{H}$ 2:4-*trans*

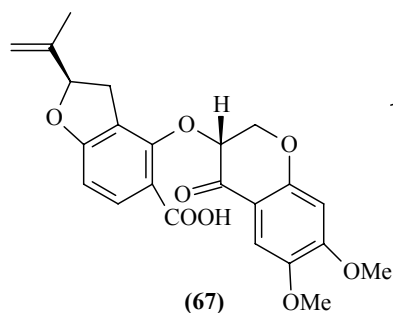


(64)

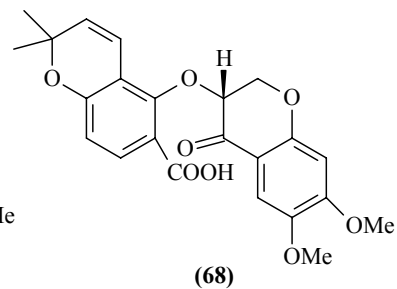


(65) $R = \text{H}$

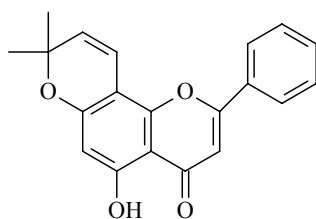
(66) $R = \text{OH}$



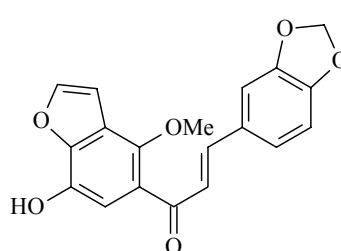
(67)



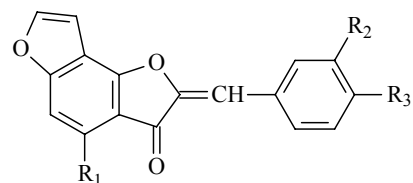
(68)



(70)



(71)



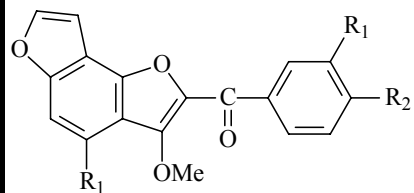
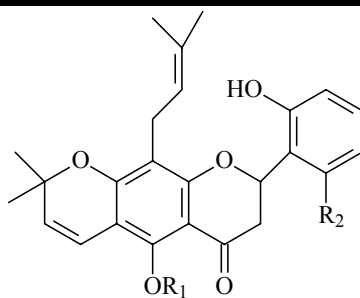
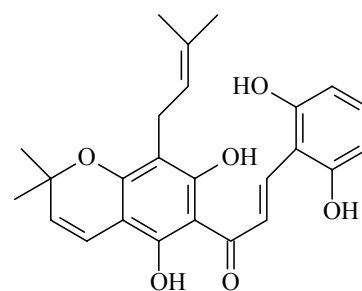
(72) $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$

(73) $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = R_3 = \text{H}$

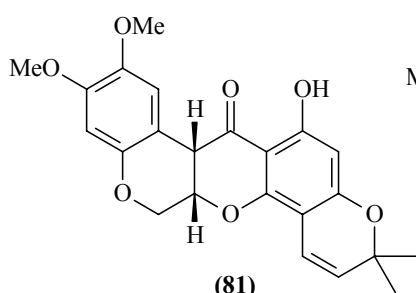
(74) $R_1 = \text{OMe}$, $R_2 = R_3 = \text{H}$

(75) $R_1 = \text{H}$, $R_2 + R_3 = \text{OCH}_2\text{O}$

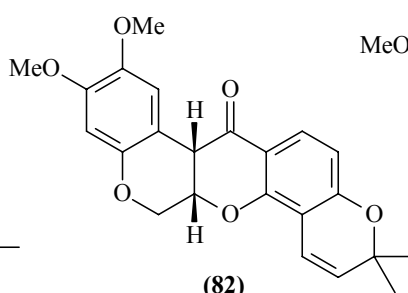
Quadro IV: Continuação.

(76) $R_1 = R_2 = H$ (77) $R_1 + R_2 = OCH_2O$ (78) $R_1 = H, R_2 = OH$ (79) $R_1 = Me, R_2 = OH$ 

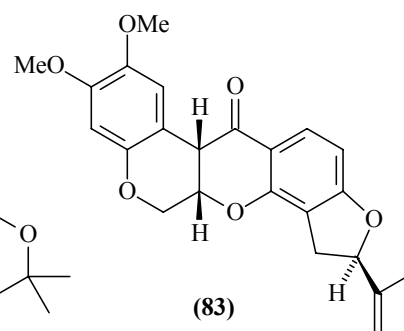
(80)



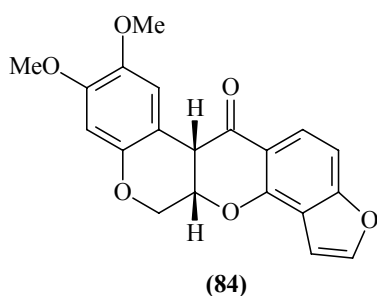
(81)



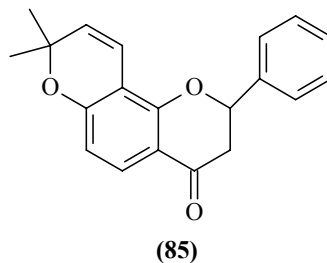
(82)



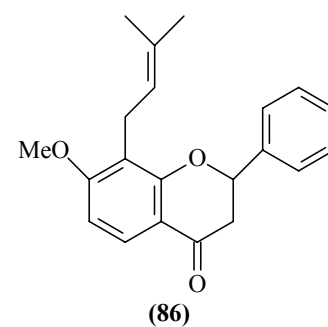
(83)



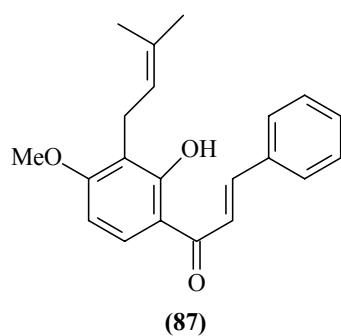
(84)



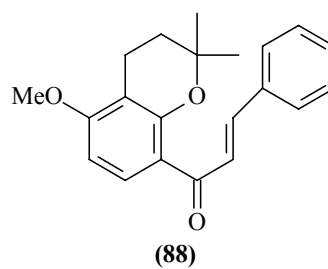
(85)



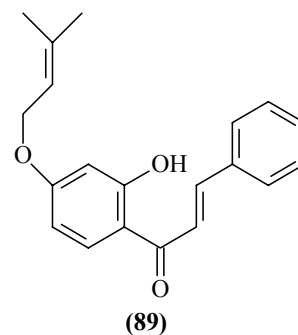
(86)



(87)

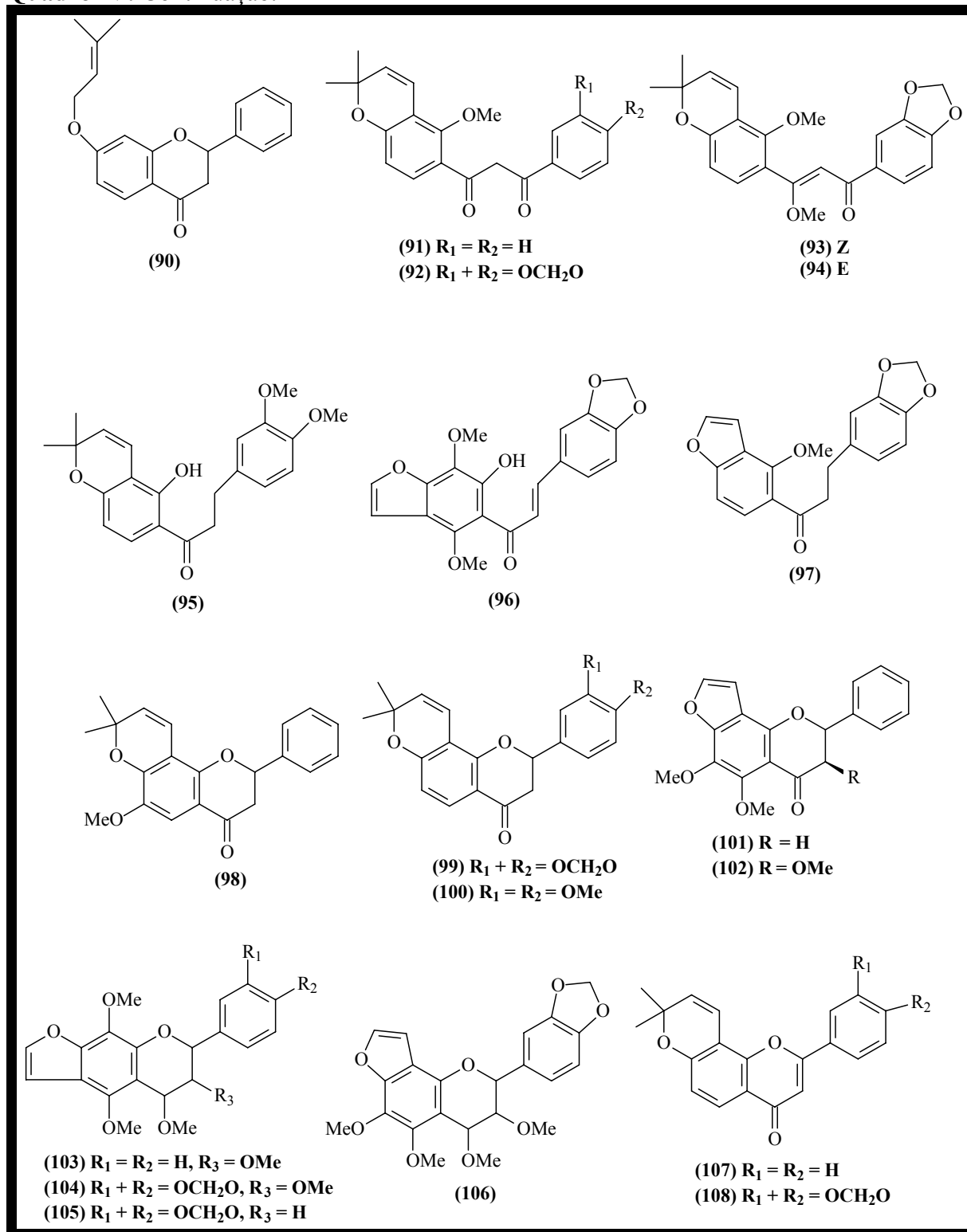


(88)

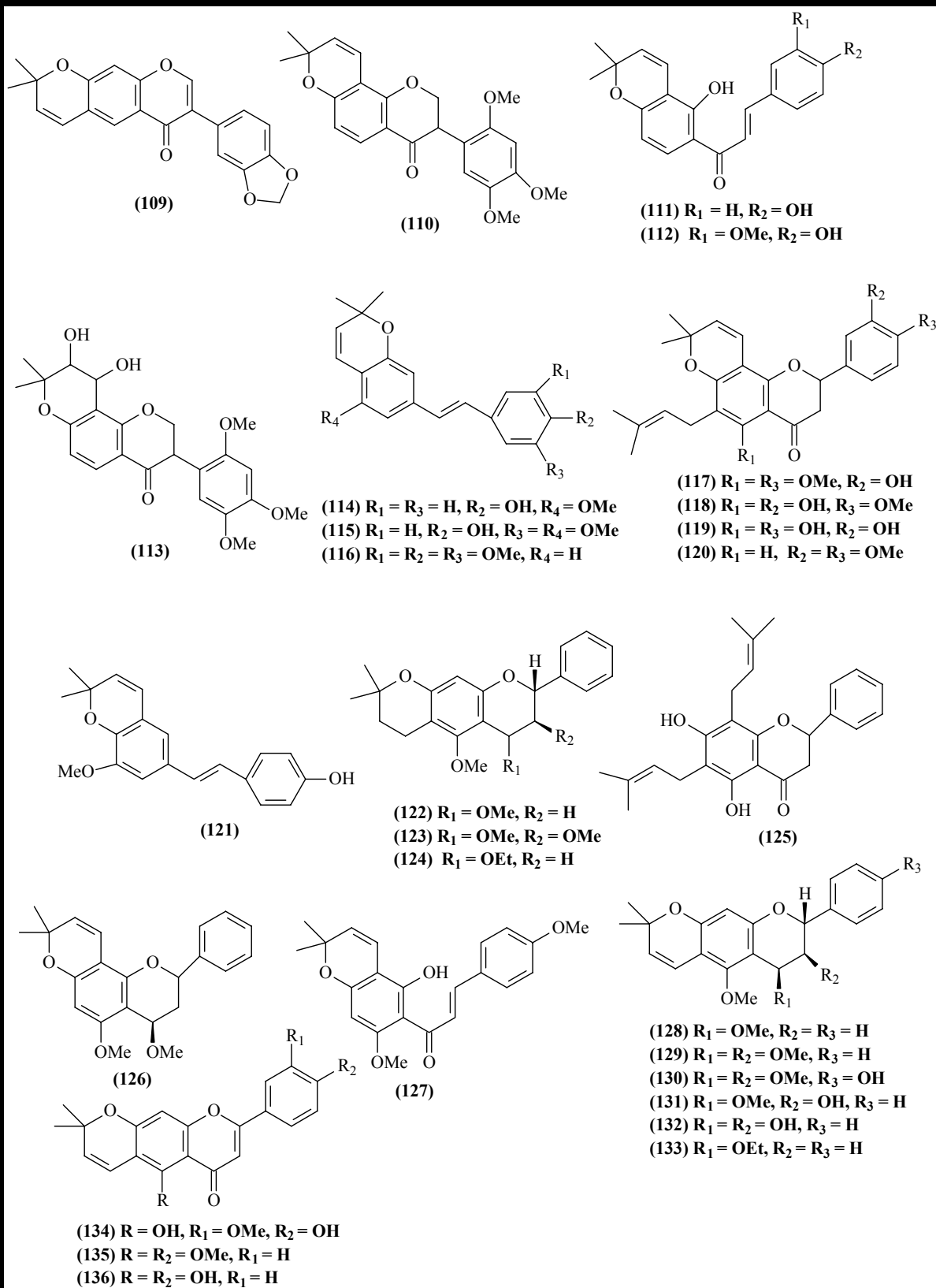


(89)

Quadro IV: Continuação.



Quadro IV: Continuação.



CAPÍTULO 4.

4. Parte Experimental.

4.1. Material Botânico.

O material vegetal foi coletado na localidade do Garapa situada no município de Acarape, Ceará, no mês de Fevereiro de 2005, pelo Prof. Dr: Edilberto Rocha Silveira e o aluno Almi Freire de Lima. A planta foi identificada pelo Prof: Afrânio Gomes Fernandes, do Departamento de Biologia da UFC. A exsicata nº 11074 da planta encontra-se depositada no Herbário Bezerra UFC.

4.2. Métodos Cromatográficos.

As cromatografias em coluna (CC) foram realizadas utilizando-se gel de sílica 60 da Vetec ($\Phi\mu\text{m}$ 63-200 mesh) Art. 7734 e Carlo Erba ($\Phi\mu\text{m}$ 50-200 mesh) cód. 45336. O comprimento e o diâmetro das colunas utilizadas foram determinados pela quantidade e a complexidade das amostras a serem cromatografadas, além dos adsorventes empregados.

Os solventes utilizados nas cromatografias em coluna (CC) e em camada delgada (CCD) foram: hexano, clorofórmio, diclorometano, acetato de etila e metanol puros ou em misturas binárias ou ternárias, usando gradiente de concentração em ordem crescente de polaridade.

As cromatografias em camada delgada (CCD) foram efetuadas em placas da Merck ou em placas de vidro cobertas com gel de sílica 60 GVETEC cód. 1094 preparadas no Laboratório de Pós Graduação em Química Orgânica.

4.3. Métodos Espectrométricos.

4.3.1. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e de carbono-13 (RMN ^{13}C) uni e bidimensionais, foram obtidos no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN), DQOI-UFC, em espectrômetros Bruker, modelos Avance DPX300 E DRX500, operando na frequência de hidrogênio a 300 MHz e a 500 MHz, e na frequência do carbono a 75 MHz e a 125 MHz, respectivamente. Os solventes utilizados na dissolução das substâncias foi clorofórmio deuterado e piridina (CDCl_3). Os deslocamentos químicos foram expressos em parte por milhão (ppm) e referenciados para RMN ^1H pelo pico do hidrogênio pertencente a fração não-deuterada do solvente: clorofórmio δ 7,27 e para RMN ^{13}C o padrão foi o sinal do carbono-13 em δ 77,23. As multiplicidades dos sinais de absorção nos espectros de RMN ^1H foram indicadas segundo a convenção: s (singlete), d (dubleto), dd (duplo dubleto), t (triplete), m (multiplete) e q (quartetos). O padrão de hidrogenação dos carbonos foi determinado através da técnica DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) utilizado o ângulo de nutação de 135° . Os carbonos não hidrogenados foram caracterizados por diferença dos espectros DEPT 135° do espectro CPD. Vale ressaltar ainda a amplitude positiva para os sinais de carbonos metínico (CH) e metílicos (CH_3) e a amplitude negativa para os sinais de carbono metilênico (CH_2) no espectro DEPT 135° .

4.3.2. Espectrometria de Massa (EM).

Os espectros de massa foram obtidos em espectrômetro de massa QP5050A da SHIMADZU com impacto eletrônico de 70 eV, pertencente a central analítica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará,

4.3.3. Espectrometria de Infravermelho. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro Perkin-Elmer, modelo FT-IR SPECTRUM 1000.

4.4. Ponto de Fusão (PF).

Os pontos de fusão das substâncias isoladas foram obtidos em aparelho da METTLER com processador central modelo FP90 e placa aquecedora modelo FP82H7 pertencente ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará.

CAPÍTULO 5.

5. Estudo dos constituintes químicos das cascas das raízes de *Lonchocarpus araripensis*.

5.1. Preparação do extrato hexânico (LAEH) e etanólico (LAEEt) das cascas das raízes de *L. araripensis*.

As cascas das raízes do *L. araripensis* (1,93 Kg) foram secas, trituradas e extraídas (3 x 9 L) com hexano e em seguida com etanol (3 x 9 L) à temperatura ambiente. A destilação dos solventes foi realizada sob pressão reduzida, em evaporador rotativo, levando a obtenção de 51,97 g de um extrato hexânico, viscoso escuro denominado LAEH (*Lonchocarpus araripensis* extrato hexânico), e 78,36 g de um extrato etanólico viscoso de cor preto, denominado LAEEt (*L. araripensis* extrato etanólico).

5.2. Fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das cascas das raízes de *L. araripensis*.

O extrato hexânico (LAEH) (51,97 g) foi cromatografado sobre gel de sílica (100 g), empregando sucessivas eluições com hexano, hexano/CH₂Cl₂ 1:1; CH₂Cl₂; AcOEt e EtOH como mostrado na Tabela 02 abaixo.

Tabela 02: Resultado do tratamento cromatográfico do extrato hexânico (LAEH), das cascas das raízes do *L. araripensis*.

Eluentes	Fração	Peso g
hexano	LAFH	1,46
hexano/CH ₂ Cl ₂	LAFHD	21,50
CH ₂ Cl ₂	LAFD	3,68
AcOEt	LAFa	5,86
EtOH	LAFEt	0,55
Rendimento: 63,61%		Total: 33,06 g

5.3. Isolamento de LA-SU-01 a partir da fração hexano dicloro 1:1 (LAFHD) do extrato hexânico (LAEH).

5.3.1. Recristalização do precipitado da fração hexano/CH₂Cl₂ 1:1 (LAFHD) do extrato hexânico.

Na fração hexano/CH₂Cl₂ 1:1 (LAFHD) obtida a partir do extrato hexânico foi observado a presença de um sólido. Este, inicialmente, foi lavado com uma mistura de hexano/AcOEt 9:1 sendo em seguida recristalizado usando a mistura de solventes: hexano/AcOEt 9:1; obtendo-se 1,10 g de um material cristalino em forma de agulha denominado **LA-SU-01**. A determinação estrutural deste composto encontra-se descrito na Pág. 43.

5.4. Isolamento de LA-SU-02 a partir da fração AcOEt (LAFA) do extrato hexânico (LAEH).

5.4.1. Purificação do precipitado da fração AcOEt (LAFA) do extrato hexânico.

Na fração AcOEt (LAFA) do extrato hexânico foi observado a presença de um material sólido, este foi purificado por reprecipitação empregando a mistura de solventes hexano/AcOEt 9:1; obtendo-se 1,02 g de um sólido branco denominado **LA-SU-02**. A determinação estrutural deste composto encontra-se na Pág. 55.

5.5. Isolamento de LA-SU-03 a partir da fração EtOH (LAFEt) do extrato hexânico (LAEH).

Na fração EtOH (LAFEt) do extrato hexânico foi observado a presença de um precipitado amarelo. Este material foi purificado através de reprecipitação em metanol, obtendo-se 0,154 g de um pó amarelo denominado **LA-SU-03**, que se mostrou uniforme em CCD, apresentando certo grau de pureza. Este foi enviado para identificação. A determinação estrutural deste metabólito secundário encontra-se na Pág 65.

5.6. Tratamento cromatográfico da fração hexano/CH₂Cl₂ 1:1 (LAFHD).

A fração hexano/CH₂Cl₂ 1:1 (LAFHD) (21,49 g), foi submetida a uma cromatografia em gel se sílica (90 g), utilizando-se como solventes hexano e AcOEt, puros em mistura binária de polaridade crescente. As frações coletadas (~20 ml) foram submetidas à análise comparativa por CCD; e posteriormente reunidas de acordo com suas semelhanças para a obtenção de 14 frações conforme Tabela 03 a seguir.

Tabela 03: Descrição das frações resultante do tratamento cromatográfico da fração hexano/CH₂Cl₂ 1:1 (LAFHD).

Fração	Eluente	Peso (g)	Fração	Eluente	Peso (g)
F ₁₋₃	C ₆ H ₆ /AcOEt 10%	0,52	F ₁₈₋₂₀	C ₆ H ₆ /AcOEt 10%	0,23
F ₄₋₅	C ₆ H ₆ /AcOEt 10%	0,50	F ₂₁₋₂₂	C ₆ H ₆ /AcOEt 20%	0,76
F ₆₋₈	C ₆ H ₆ /AcOEt 10%	1,27	F ₂₃₋₂₆	C ₆ H ₆ /AcOEt 20%	1,36
F ₉₋₁₁	C ₆ H ₆ /AcOEt 10%	0,98	F ₂₇₋₃₁	C ₆ H ₆ /AcOEt 30%	2,33
F ₁₂₋₁₃	C ₆ H ₆ /AcOEt 10%	1,32	F ₃₂₋₃₆	C ₆ H ₆ /AcOEt 30%	1,23
F ₁₄₋₁₅	C ₆ H ₆ /AcOEt 10%	2,76	F ₃₇₋₃₈	C ₆ H ₆ /AcOEt 40%	0,33
F ₁₆₋₁₇	C ₆ H ₆ /AcOEt 10%	1,89	F ₃₉₋₄₅	C ₆ H ₆ /AcOEt 40%	0,21
Rendimento: 77,08%				Total: 15,72 g	

5.7. Isolamento de LA-SU-04 a partir da fração hexano/CH₂Cl₂ (LAFHD) do extrato hexânico (LAEH).

5.7.1. O metabólito LA-SU-04 foi isolado através do tratamento cromatográfico da fração 14-15 obtida através do tratamento cromatográfico da fração hexano/CH₂Cl₂ 1:1 (LAFHD), mostrado no item 5.6 da página 25 que resultou na Tabela 3 mostrada na página 25.

A fração 14-15 (2,76 g) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash” em coluna (Φ E= 3,3 cm) sobre 120 g de gel de sílica, utilizando-se como solventes hexano/AcOEt 8:2. As frações coletadas (~10 mL) foram submetidas à análise comparativa por CCD; e posteriormente reunidas de acordo com suas semelhanças para a obtenção de 17 frações, conforme Tabela 04 (Pág. 26) a seguir:

Tabela 04: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 14-15.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₀₁₋₀₈	18,7	F ₃₂₋₃₅	72,9	F ₄₆₋₅₁	150,8	F ₆₆₋₇₀	186,6
F ₀₉₋₁₇	17,9	F ₃₆₋₃₇	77,8	F ₅₂₋₅₅	94,8	F ₇₁₋₇₅	105,3
F ₁₈₋₂₆	21,0	F ₃₈₋₄₄	103,1	F ₅₆₋₆₁	142,0	F ₇₆₋₈₀	110,0
F ₂₇₋₃₁	34,7	F ₄₅	100,2	F ₆₂₋₆₅	162,4	F ₈₁₋₈₅	23,0
F ₈₆₋₁₀₇ *	145,2						
Rendimento: 92,90%						Total = 2,56 g	

5.7.2. Tratamento cromatográfico da fração 86-107.

A fração 86-107 (1,14 g) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash” em coluna ($\Phi E = 3,3$ cm) sobre 40 g de gel de sílica, utilizando-se como eluente hexano/AcOEt 8:2. As frações coletadas (~10 mL) foram submetidas à análise comparativa por CCD, e posteriormente reunidas, resultando na obtenção de 11 frações, conforme descrito na Tabela 05 a seguir:

Tabela 05: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 86-107.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₀₁₋₄₀	10,1	F ₇₉₋₈₄	30,9	F ₁₃₂₋₁₃₈	125,0
F ₄₁₋₅₆	10,2	F ₈₅₋₁₁₆ *	510,0	F ₁₃₉₋₁₄₄	4,5
F ₅₇₋₆₂	19,1	F ₁₁₇₋₁₂₄	28,5	F ₁₄₅₋₁₅₃	4,7
F ₆₃₋₇₈	36,8	F ₁₂₅₋₁₃₁	12,7		
Rendimento: 69,20%				Total: 792,5 mg	

5.7.3. Tratamento cromatográfico da fração 85-116.

A fração 85-116 (510,0 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash” em coluna ($\Phi E = 3,3$ cm) com 45g gel de sílica, utilizando-se como solventes hexano/AcOEt 8,5:1,5. As frações coletadas (~10 mL) foram submetidas à análise comparativa por CCD, e posteriormente reunidas, de acordo com suas semelhanças, resultando na obtenção de 8 frações, conforme Tabela 06 (Pág. 27) a seguir:

Tabela 06: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 85-116.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₀₁₋₁₀	2,9	F ₅₅₋₆₅	42,5
F ₁₁₋₂₅	9,3	F ₆₆₋₁₁₃ *	156,8
F ₂₆₋₃₅	12,8	F ₁₁₄₋₁₂₈	22,0
F ₃₆₋₅₄	45,0	F ₁₂₉₋₁₄₆	114,7
Rendimento: 71,67%			Total: 365,5 mg

5.7.4. Tratamento cromatográfico da fração 66-113.

A fração 66-113 (156,8 mg) foi recromatografada sob média pressão “flash” em coluna (Φ E= 3,3 cm) com 48 g gel de sílica, utilizando-se como solventes hexano/AcOEt 8,5:1,5. As frações coletadas (~10 mL) foram monitoradas por CCD, e posteriormente reunidas, de acordo com sua semelhança, para a obtenção de dez frações, conforme ilustra a Tabela 07 a seguir:

Tabela 07: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 66-113.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₀₁₋₁₈	11,2	F ₅₈₋₆₄	25,0	F ₉₅₋₁₁₅	14,0
F ₁₉₋₂₃	20,4	F ₆₅₋₇₁	3,6	F ₁₁₆₋₁₆₂	11,8
F ₂₄₋₃₃	19,7	F ₇₂₋₇₈	6,0		
F ₃₄₋₅₇ *	43,1	F ₇₉₋₈₄	7,2		
Rendimento: 72,23 %					Total: 216,1 mg

A fração 34-57 (43 mg) apresentou certo grau de pureza em CCD. Esta se apresentou como um sólido amarelo e foi denominado **LA-SU-04**, cuja determinação estrutural encontra-se na página 75.

5.8. Isolamento de LA-SU-05 a partir da fração CH₂Cl₂ (LAFD) do extrato hexânico (LAEH).

5.8.1. O metabólito secundário denominado LA-SU-05 foi obtido através do tratamento cromatográfico da fração 31-44, obtida no tratamento cromatográfico da fração 69-100 descrito no item 5.9.2 da pág. 30.(Tabela 12, Pág.30).

A fração 31-44 (253,0 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna ($\Phi E= 1,91\text{cm}$) com 50g gel de sílica utilizando-se como solvente CHCl_3 . As frações coletadas (~10 mL) foram submetidas à análise comparativa por CCD, e posteriormente reunidas, de acordo com suas semelhanças, para a obtenção de 9 frações, como mostra a Tabela 08 a seguir.

Tabela 08: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 31-44.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₇	0,4	F ₁₈	12,5	F ₂₉₋₃₂	0,4	F ₆₅₋₆₇	0,5
F ₀₈₋₁₁	6,9	F ₁₉₋₂₁	25,3	F _{33-59*}	53,0		
F ₁₂₋₁₄	12,4	F ₂₂₋₂₆	35,0	F ₆₀₋₆₁	11,8		
F ₁₅₋₁₇	8,9	F ₂₇₋₂₈	2,5	F ₆₂₋₆₄	0,2		
Rendimento: 67,35%						Total: 170,4 mg	

5.8.2. Tratamento cromatográfico da fração 33-59.

A fração 33-59 (49,0 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna ($\Phi E= 1,91\text{cm}$) com 50g gel de sílica utilizando-se como solvente o CH_2Cl_2 . As frações coletadas (~10 mL) foram submetidas à análise comparativa por CCD, e posteriormente reunidas, de acordo com suas semelhanças, para a obtenção de 8 frações, conforme Tabela 09 a seguir.

Tabela 09: Frações resultantes do tratamento cromatográfico das frações 33-59.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₉	0,1	F ₂₇₋₂₉	0,5
F ₁₀₋₁₅	0,3	F ₃₀₋₃₃	0,2
F ₁₆₋₂₂	0,5	F ₃₄₋₄₂ *	23,0
F ₂₃₋₂₆	0,7	F ₄₃₋₄₇	1,0
Rendimento: 95,91%		Total: 47,0 mg	

5.8.3. Reprecipitação da fração 34-42.

A fração 34-42 (23 mg) foi reprecipitada com MeOH dado origem a um sólido esverdeado (17,6 mg) que foi enviado para identificação sob denominação de **LA-SU-05** (Fluxograma 01, Pág. 42), sua determinação estrutural encontra-se na página 85.

5.9. Isolamento de LA-SU-06 a partir da fração CH₂Cl₂ (LAFD) do extrato hexânico (LAEH).

5.9.1. Tratamento cromatográfico da fração CH₂Cl₂ (LAFD) do extrato hexânico (LAEH).

A fração LAFD (3,67 g) foi submetida a uma cromatografia em coluna ($\Phi_E = 3,44$ cm) sobre 60 g de gel de sílica; utilizando-se uma mistura binária de eluente hexano/AcOEt em gradiente de concentração crescente de polaridade (Tabela 10, Pág. 29). As frações coletadas foram monitoradas por CCD e posteriormente reunidas de acordo com suas semelhanças conforme Tabela 11 (Pág. 29) a seguir:

Tabela 10: Descrição do gradiente de eluição do tratamento cromatográfico de LAFD.

Fração	Eluente	Volume (mL)	Volume coletado (mL)
F ₁₋₂₀	hexano 100%	100	5
F ₂₁₋₂₅	hexano/AcOEt 10%	25	5
F ₂₆₋₁₀₀	hexano/AcOEt 20%	370	5
F ₁₀₁₋₁₂₀	MeOH 100%	100	5

Tabela 11: Descrição das frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração LAFD.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₂₀	26,0	F ₄₆₋₄₉	13,9	F ₆₅₋₆₈	244,5
F ₂₀₋₂₅	31,0	F ₅₀₋₅₄	58,9	F ₆₉₋₁₀₀ *	2394,0
F ₂₆₋₃₄	32,0	F ₅₅₋₅₇	166,5	F ₁₀₁₋₁₂₀	
F ₃₅₋₄₅	14,0	F ₅₈₋₆₄	520,7		
Rendimento: 95,19%					Total: 3,50 g

5.9.2. Tratamento cromatográfico da fração 69-100.

A fração 69-100 (2,39g) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna ($\Phi_E = 3,3$ cm) sobre 48 g gel de sílica utilizando-se como solventes a mistura binária hexano/AcOEt 8,5:1,5. As frações coletadas (~10 mL) foram monitoradas por CCD, e posteriormente reunidas, de acordo com suas semelhanças, resultando em um total de 8 frações, conforme ilustrado na Tabela 12 a seguir:

Tabela 12: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 69-100.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₁₀ *	70,5	F ₄₂₋₅₀	94,2
F ₁₁₋₂₀	112,0	F ₅₁₋₅₄ *	291,4
F ₂₁₋₃₀	155,0	F ₅₅₋₈₀	67,8
F ₃₁₋₄₁ *	253,0	F ₈₁₋₁₃₁	78,9
Rendimento: 46,90%			Total: 1,12 g

5.9.3. Tratamento cromatográfico da fração 51-54.

A fração 51-54 (291,4 mg) foi submetida a uma cromatografia em coluna ($\Phi_E = 1,91$ cm) com 60 g de gel de sílica. Foi utilizado como eluente misturas binárias de hexano/AcOEt em um gradiente de concentração em ordem crescente de polaridade. Além dos solventes mencionados também foi utilizado MeOH, como mostra a Tabela 14 (Pág. 31) abaixo. As frações coletadas foram submetidas à análise comparativa por CCD, e posteriormente reunida, de acordo com sua semelhança, para a obtenção de 5 frações finais, como mostra a Tabela 13 (Pág. 30) a seguir:

Tabela 13: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 51-54.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₁₂	25,0	F ₄₅₋₄₉	12,8
F ₁₃₋₂₈	45,8	F ₅₀₋₅₃	22,0
F ₂₉₋₄₄ *	144,5		
Rendimento: 85,94%			Total: 250,1 mg

Tabela 14: Descrição do gradiente de eluição do tratamento cromatográfico da fração 51-54.

Fração	Eluente		Volume coletado (mL)
	Concentração	Volume (mL)	
F ₁₋₁₂	hexano 100%	300	25
F ₁₃₋₂₈	hexano/AcOEt 5%	400	25
F ₂₉₋₄₄ *	hexano/AcOEt 10%	400	25
F ₄₅₋₄₉	AcOEt 100%	100	25
F ₅₀₋₅₃	MeOH 100%	100	25

5.9.4. Tratamento cromatográfico da fração 29-44.

A fração 29-44 (144,5 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna ($\Phi E = 1,91$ cm) com 50 g gel de sílica utilizando-se CH_2Cl_2 como solvente. As frações coletadas (~10 mL) foram monitoradas por CCD, e posteriormente reunidas, de acordo com sua semelhança, para a obtenção de 10 frações, como mostra a Tabela 15 a seguir:

Tabela 15: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 29-44.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₁₆	1,8	F ₆₂₋₇₁	5,4	F ₁₀₁₋₁₀₆	2,7
F ₁₇₋₄₀ *	61,0	F ₇₂₋₈₀	7,0	F ₁₀₇₋₁₁₄	3,0
F ₄₁₋₅₀	6,2	F ₈₁₋₉₀	3,4		
F ₅₁₋₆₁	9,0	F ₉₁₋₁₀₀	2,3		
Rendimento: 70,44%				Total: 101,8 mg	

5.9.5. Tratamento cromatográfico da fração 17-40.

A fração 17-40 (61,0 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna ($\Phi E = 1,91$ cm) sobre 50 g gel de sílica utilizando-se CH_2Cl_2 como eluente. As frações coletadas foram submetidas à análise comparativa por CCD, e em seguida reunidas de acordo com suas semelhanças, para a obtenção de 9 frações finais conforme Tabela 16 (Pág 32) a seguir.

Tabela 16: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 17-40.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₉	3,8	F ₂₁₋₄₄ *	25,3	F ₆₅₋₁₀₁	1,2
F ₁₀₋₁₂	6,7	F ₄₅₋₅₀	8,8		
F ₁₃₋₁₆	5,2	F ₅₁₋₅₃	1,8		
F ₁₇₋₂₀	5,0	F ₅₄₋₆₄	1,1		
Rendimento: 96,55%			Total: 58,9 mg		

5.9.6. Tratamento cromatográfico da fração 21-44.

A fração 21-44 (25,3 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna ($\Phi E = 1,91$ cm) sobre 20 g gel de sílica utilizando-se como solvente o CHCl_3 . As frações coletadas (~10 mL) foram submetidas à análise comparativa por CCD, e posteriormente reunidas, para a obtenção de 9 frações como mostra a Tabela 17 a seguir:

Tabela 17: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 21-44.

Frações	Peso (mg)	Frações	Peso (mg)	Frações	Peso (mg)
F ₁₋₉	1,3	F ₁₈₋₁₉	4,5	F ₆₁₋₆₇	0,4
F ₁₀₋₁₂	1,4	F ₂₀₋₄₁ *	4,3		
F ₁₃	4,6	F ₄₂₋₅₀	1,0		
F ₁₄₋₁₅	5,5	F ₅₁₋₆₀	1,4		
Rendimento: 98,41%			Total: 24,9 mg		

A fração 20-41 (4,3 mg) apresentou-se na forma de um sólido branco. Este foi enviado para identificação sob denominação de **LA-SU-06** (Esquema 01, Pág.42). Sua determinação estrutural encontra-se na Pág. 95.

5.10. Isolamento de LA-SU-07 a partir da fração AcOEt (Lafa) do extrato hexânico (LAEH).

5.10.1. Tratamento cromatográfico da fração acetato de etila (Lafa).

LA-SU-07 foi isolada através do tratamento cromatográfico da fração AcOEt do extrato hexânico (Lafa) (4,84 g) obtida após recristalização para obtenção de 1,02 de LA-SU-02 como descrita na página 24. A fração foi submetida a uma cromatografia em coluna ($\Phi_E = 3,44$ cm) sobre 90 g de gel de sílica, utilizando-se como solvente a mistura binária hexano/AcOEt 7:3. As frações coletadas (50 mL); depois de serem concentradas sob pressão reduzida; foram submetidas à análise comparativa por CCD e posteriormente reunidas de acordo com sua semelhança para a obtenção de 6 frações como mostra a Tabela 18 a seguir.

Tabela 18: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração Lafa.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₁₆	100,1	F ₆₀	89,1
F ₁₇₋₁₉	247,3	F ₆₁	210,0
F ₂₀₋₅₆ *	2320,0	F ₆₂₋₈₀	686,0
F ₅₇₋₅₉	200,1		
Rendimento: 99,17 %			Total: 4,80 g

5.10.2. Reprecipitação seguida de purificação da fração 20-56.

Nas frações 20-56 (2,32 g) verificou-se a presença de um precipitado. Foi realizada uma reprecipitação utilizando-se como solvente a mistura binária hexano/AcOEt 9:1. Após a reprecipitação observou-se a presença de sólido amorfo de cor branca que foi separado utilizando-se filtração a vácuo e posterior secagem. A análise por CCD e comparação com compostos previamente isolados revelou que o precipitado tratava-se de **LA-SU-02** (0,286 g), previamente isolado como mostrado na página 24. O sobrenadante (1,32 g) foi cromatografado como mostrado no item 5.10.3 (Pág. 34) a seguir:

5.10.3. Tratamento cromatográfico da fração 20-56 de LAFA.

A fração 20-56 (1,32 g) da fração AcOEt (LAFA) do extrato hexânico foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna ($\Phi E = 1,91$ cm) sobre 80 g de gel de sílica utilizando-se como eluente a mistura binária hexano/AcOEt 8:2. As frações coletadas foram monitoradas por CCD e posteriormente reunidas, de acordo com sua semelhança, para a obtenção de 11 frações como mostra a Tabela 19 a seguir.

Tabela 19: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 20-56.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₂₃	19,7	F ₆₃₋₇₅ *	700,0	F ₁₀₆₋₁₁₅	2,9
F ₂₄₋₄₀	199,1	F ₇₆₋₈₉ *	37,9	F ₁₁₈₋₁₂₅	15,7
F ₄₁₋₅₇	10,7	F ₉₀₋₉₄	19,0	F ₁₂₆₋₁₂₇	15,0
F ₅₈₋₆₂	32,0	F ₉₅₋₁₀₅	34,7		
Rendimento: 93,66%				Total: 1,23 g	

Obs: Das amostras 41-57 foram retirados 0,250 g de LA-SU-02.

5.10.4. Tratamento cromatográfico da fração 63-75.

A fração 63-75 (700 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna ($\Phi E = 1,91$ cm) sobre 40 g de gel de sílica utilizando-se como eluente hexano/AcOEt 7:3. Com as frações coletadas e posteriormente reunidas de acordo com suas semelhanças obteve-se 9 frações finais como mostra a Tabela 20 a seguir.

Tabela 20: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 63-75.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₂₀	6,9	F ₆₁₋₇₀	15,7	F ₁₄₁₋₁₄₈	2,9
F ₂₁₋₄₀	11,5	F ₇₁₋₉₀	56,0		
F ₄₁₋₅₀	9,6	F ₉₁₋₁₀₀	25,3		
F ₅₁₋₆₀	11,6	F ₁₀₁₋₁₄₀ *	270,4		
Rendimento: 58,55%				Total: 409,9 mg	

5.10.5. Tratamento cromatográfico da fração 101-140.

A fração 101-140 (270,4 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna (Φ E= 1,91 cm) sobre 90 g de gel de sílica utilizando-se como solvente hexano/AcOEt 7:3. Na Tabela 21 mostrada a seguir estão expostas as frações coletadas (~10 mL) que foram submetidas à análise comparativa por CCD e posteriormente reunidas de acordo com suas semelhanças; obtendo-se 9 frações finais.

Tabela 21: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 101-140.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₃₅	13,3	F ₆₁	2,5	F ₁₂₀₋₁₃₄	11,6
F ₃₆₋₄₀	7,1	F ₆₂₋₇₃	22,7		
F ₄₁₋₅₀	18,7	F ₇₄₋₁₀₉ *	98,3		
F ₅₁₋₆₀	19,3	F ₁₁₀₋₁₁₉	19,8		
Rendimento: 79,84%				Total: 215,9 mg	

5.10.6. Tratamento cromatográfico da fração 74-109.

A fração 74-109 (98,3 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna (Φ E= 1,91 cm) sobre 70 g de gel de sílica utilizando-se como solvente a mistura binária hexano/AcOEt 6:4. As frações coletadas foram submetidas à análise comparativa por CCD, e posteriormente reunidas, de acordo com suas semelhanças, para a obtenção de 6 frações finais, como mostra a Tabela 22 página 35 a seguir.

Tabela 22: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 74-109.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₂₄ *	47,5	F ₄₆₋₅₇	15,3
F ₂₅₋₂₉	10,4	F ₅₈₋₁₁₆	168,3
F ₃₀₋₃₃	9,6		
F ₃₄₋₄₅	17,1		
Rendimento: 72,31%		Total: 268,2 mg	

5.10.7. Tratamento cromatográfico das frações 1-24.

As frações 1-24 (47,5 g) foram submetidas à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna (Φ E= 1,91 cm) sobre 20 g de gel de sílica utilizando-se como eluente hexano/AcOEt 7:3. Com as frações coletadas (~10 mL) e posteriormente reunidas de acordo com suas semelhanças obteve-se 5 frações finais, como mostra a Tabela 23 a seguir.

Tabela 23: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 1-24.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₁₁ *	10,0	F ₃₉₋₇₀	4,6
F ₁₂₋₁₄	0,1		
F ₁₅₋₂₆	14,5		
F ₂₇₋₃₈	7,5		
Rendimento: 58,31%		Total: 37,7 mg	

A fração 1-11 (10 mg) apresentou certo grau de pureza em CCD. Esta foi enviada para identificação sobre denominação **LA-SU-07**, sua determinação estrutural encontra-se na Pág. 104.

5.11. Isolamento de LA-SU-08 a partir da fração hexano dicloro 1:1 (LAFHD) do extrato hexânico (LAEH).

5.11.1. Tratamento cromatográfico da fração 32-36, obtida através do tratamento cromatográfico da fração hexano/CH₂Cl₂ 1:1 (LAFHD) (Tabela: 3, Pág. 25).

A fração 32-36 (1,23 g) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash” em coluna (Φ E= 3,3 cm) em 120 g gel de sílica, utilizando-se como sistema de solvente hexano/AcOEt/CH₂Cl₂ 7:0,2:2,8. As frações coletadas (~10 mL) foram submetidas à análise comparativa por CCD, e posteriormente reunidas, de acordo com suas semelhanças para a obtenção de 08 frações conforme Tabela 24 (Pág 37) a seguir:

Tabela 24: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 32-36.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₀₁	2,0	F ₄₁₋₅₄	50,9
F ₂₋₉	66,0	F _{56-68*}	720,0
F ₁₀₋₂₀	71,0	F ₆₉₋₈₂	70,5
F ₂₁₋₄₀	36,5	F ₈₃₋₉₁	100,2
Rendimento: 91,95%			Total: = 1,11 g

5.11.2. Tratamento cromatográfico da fração 56-68.

A fração 56-68 (0,72 g) foi submetida à cromatografia “flash” em coluna ($\Phi E=3,3\text{cm}$) em 70 g gel de sílica, utilizando-se como solvente a mistura ternária de hexano/AcOEt/CH₃Cl 6:0,2:3,8. As frações coletadas (~10 mL) foram submetidas à análise comparativa por CCD, e posteriormente reunidas, resultando na obtenção de 06 frações, conforme Tabela 25 a seguir:

Tabela 25: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 56-68.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₀₁	2,0	F ₃₃₋₄₄	6,0	F _{69-83*}	200
F ₂₋₃₂	6,0	F ₄₅₋₆₈	5,0	F ₈₄₋₉₈	51,7
Rendimento: 37,59%				Total: = 270,7 mg	

5.11.3. Tratamento cromatográfico da fração 69-83.

A fração 69-83 (200 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash” em coluna ($\Phi E=3,3\text{ cm}$) sobre 50 g gel de sílica, utilizando-se como solventes hexano/AcOEt/CH₃Cl 8:0,2:1,8. As frações coletadas (~10 mL) foram submetidas à análise comparativa por CCD, gerando 06 frações finais, conforme Tabela 26 (Pág 38) a seguir:

Tabela 26: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 69-83.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁	8,0	F ₃₋₇	20,0	F _{54-91*}	52,7	F ₁₃₀₋₁₅₁	33,0
F ₂	6,5	F ₈₋₅₃	31,3	F ₉₂₋₁₂₉	6,8		
Rendimento: 79,15%						Total= 158,3mg	

A fração 54-91 (52,7 mg) apresentou certo grau de pureza em CCD. Esta foi enviada para identificação sobre denominação **LA-SU-08**, sua determinação estrutural encontra-se na Pág. 113.

5.12. Isolamento de LA-SU-09 a partir da fração CH₂Cl₂ (LAFD) do extrato hexânico (LAEH).

5.12.1. A substância LA-SU-09 foi isolada a partir do tratamento cromatográfico da fração 01-10 obtida no tratamento cromatográfico da fração 69-100 como descrito no item 5.9.2. (Pág. 30) que resultou na Tabela 12 mostrada na página 30.

A fração 01-10 (70,5 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna ($\Phi E = 1,91$ cm) sobre 50 g gel de sílica utilizando-se como solvente o CH₂Cl₂. As frações coletadas (~10 mL) foram submetidas à análise comparativa por CCD, e posteriormente reunidas, de acordo com suas semelhanças, para a obtenção de 8 frações, conforme Tabela 27 a seguir.

Tabela 27: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 01-10.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₁₅	2,0	F ₆₁₋₇₀	2,0
F ₁₅₋₂₄	5,0	F ₇₁₋₉₀	3,0
F ₂₅₋₆₀ *	52,0		
Rendimento: 90,78 %			Total: 64 mg

5.12.2. Recristalização da fração 25-60.

A fração 25-60 (52 mg) apresentou um precipitado que após ser lavado em um funil sobre alta pressão foi recristalizado utilizando como solvente o metanol. Obteve-se 25 mg de um cristal branco que foi revelando grau de pureza satisfatório em CCD, sendo enviados para identificação sob denominação de **LA-SU-09**. Sua determinação estrutural encontra-se na Pág. 124.

5.13. Isolamento de LA-SU-10 a partir da fração hexano dicloro 1:1 (LAFHD) do extrato hexânico (LAEH).

5.13.1. Tratamento cromatográfico da fração 21-22, obtida através do tratamento cromatográfico da fração hexano/CH₂Cl₂ 1:1 (LAFHD) (Tabela: 3, Pág. 25).

A fração 21-22 (760 mg) foi submetida a uma cromatografia em coluna ($\Phi_E=1,91$ cm) sobre 90 g de gel de sílica, utilizando-se hexano/AcOEt em misturas binárias num gradiente de concentração em ordem crescente de polaridade. Foram utilizados 20 ml de hexano e 250 ml de hexano/AcOEt 9.5:0.5. As frações coletadas (~10 mL) foram submetidas à análise comparativas por CCD, e posteriormente reunidas, de acordo com suas semelhanças, para a obtenção de 5 frações, como mostra a Tabela 28 a seguir:

Tabela 28: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 21-22.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₁₂	39,20	F ₃₇₋₄₂	157,50
F ₁₃₋₂₇ *	293,00	F ₄₃₋₄₇	49,50
F ₂₈₋₃₆	83,00		
Rendimento: 81,86 %			Total: 621,2 g

5.13.2. Tratamento cromatográfico da fração 13-27.

A fração 56-68 (293 mg) foi submetida a uma cromatografia em coluna ($\Phi_E=1,91$ cm) sobre 95 g de gel de sílica, utilizando-se hexano/AcOEt, em misturas binárias num gradiente de concentração em ordem crescente de polaridade como mostra a Tabela 30 (Pág. 40). Após serem submetidas à análise comparativa por CCD foram reunidas como mostra a Tabela 29 (Pág. 39) a seguir:

Tabela 29: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 13-27.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₃₄	1,20	F ₈₈₋₁₁₆ *	160,00
F ₃₅₋₆₉	5,00		
F ₇₀₋₈₇	89,90		
Rendimento: 87,40%			Total: 256,1 mg

Tabela 30: Descrição do gradiente de eluição do tratamento cromatográfico da fração 13-27.

Eluente		Volume coletado (ml)
Concentração	Volume (ml)	
hexano 100%	120	10
hexano/AcOEt 2%	100	10
hexano/AcOEt 4%	150	10
hexano/AcOEt 10%	100	10
MeOH 100%	100	10

5.13.3. Tratamento cromatográfico da fração 88-116.

A fração 88-116 (160 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna ($\Phi E = 1,91$ cm) sobre 60 g de gel de sílica utilizando-se como eluente hexano /CH₂Cl₂ 1:1. Após coletadas e submetidas à análise comparativa por CCD, foram reunidas de acordo com suas semelhanças para a obtenção de 5 frações finais, como mostra a Tabela 31 a seguir.

Tabela 31: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 88-116.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁₋₉	2,0	F ₈₉₋₁₁₉ *	68,6
F ₁₀₋₂₁	23,0		
F ₂₂₋₃₃	12,0		
F ₃₄₋₈₈	20,0		
Rendimento: 78,12 %			Total: 125 mg

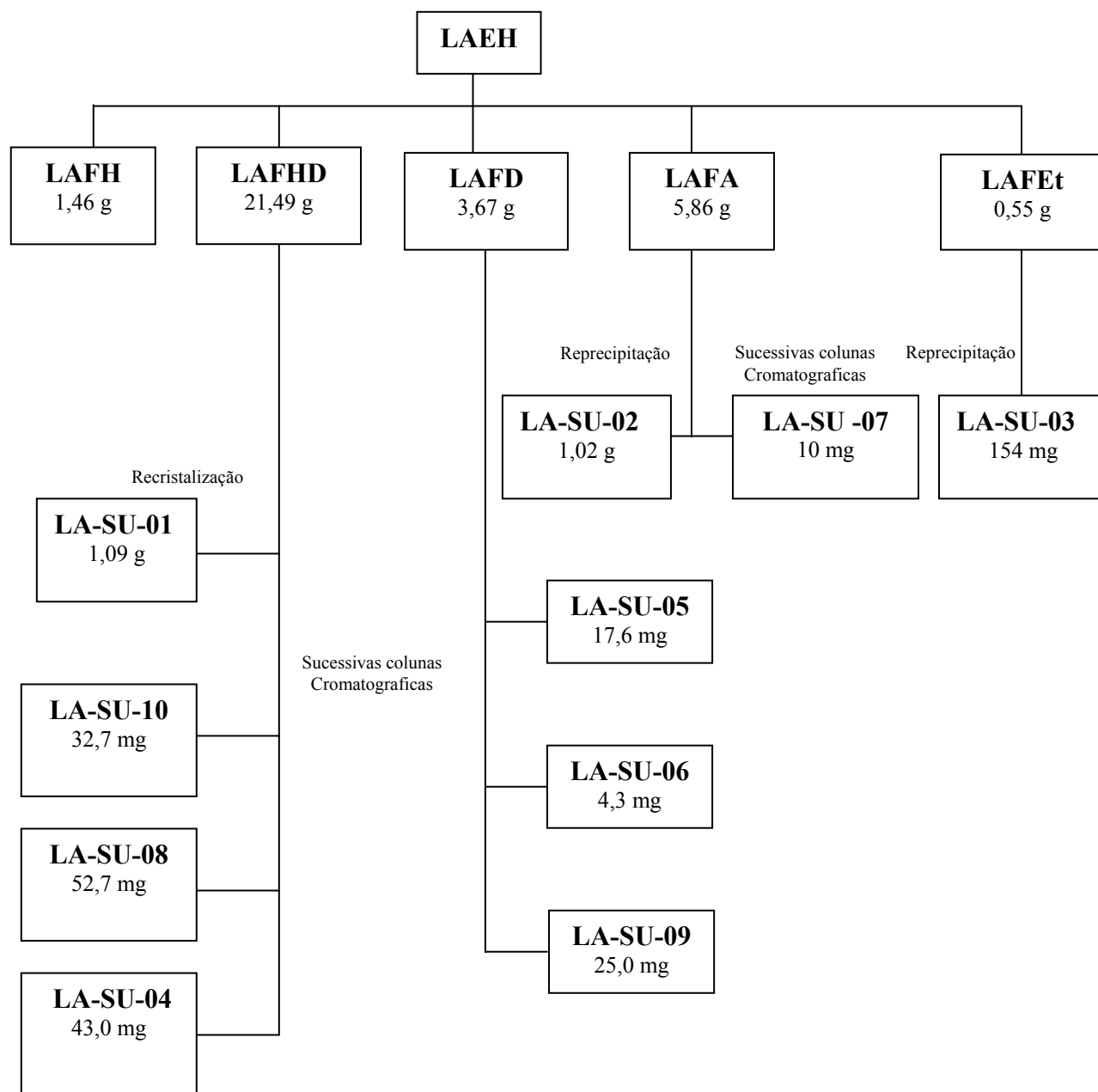
5.13.4. Tratamento cromatográfico da fração 89-119.

A fração 89-119 (68,6 mg) foi submetida à cromatografia sob média pressão “flash”, em coluna ($\Phi E = 1,91$ cm) sobre 60 g de gel de sílica utilizando-se como eluente a mistura ternária hexano /CH₂Cl₂ /AcOEt 7:2,9:0,1. As frações coletadas foram submetidas à análise comparativa por CCD e posteriormente reunidas de acordo com suas semelhanças para a obtenção de 5 frações, como mostra a Tabela 32 a seguir.

Tabela 32: Frações resultantes do tratamento cromatográfico da fração 89-119.

Fração	Peso (mg)	Fração	Peso (mg)
F ₁	3,0	F ₅₄₋₉₁ *	32,7
F ₂₋₃	8,0		
F ₄₋₁₈	10		
F ₁₉₋₅₃	3,1		
Rendimento: 82,79 %			Total= 56,8 mg

A fração 54-91 (32,7 mg) apresentou-se uniforme em CCD, demonstrando grau de pureza suficiente para ser enviada para identificação. Sob denominação de **LA-SU-10**, esta foi levada para obtenção de espectros de RMN que possibilitaram sua identificação. Sua determinação estrutural encontra-se na Pág. 129.

Esquema 01: Fluxograma do isolamento das substâncias isoladas de *L. araripensis*.

CAPÍTULO 6

6. DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL

6.1 Determinação Estrutural de LA-SU-01.

A prospecção química da fração hexano/CH₂Cl₂ do extrato hexânico (LAFHD) das cascas das raízes de *L. araripensis* resultou no isolamento de cristais em forma de agulhas, como descrito no item 5.3 (Pág. 24), apresentou p.f. 119-121 °C sendo denominado LA-SU-01.

O espectro de absorção na região do infravermelho (NaCl, cm⁻¹) (Fig.01, Pág. 48) mostrou uma absorção em 3120 cm⁻¹ característica de deformação axial de ligação C–H de aromático, absorções em 2938 e 2828 cm⁻¹ provenientes de deformação axial da ligação C–H de grupos metila e metileno; absorção em 1622, 1545 e 1486 cm⁻¹ referentes a deformação axial da ligações C=C de anel aromático e absorções em 1139 a 1096 cm⁻¹ referentes a deformações axial de ligação C–O.

O espectro de RMN ¹³C-CPD, (CDCl₃) (Fig.05, Pág. 50) mostrou 19 linhas espectrais; 12 delas foram encontradas na região característica de carbono sp², sendo 4 correspondentes a carbonos oxigenados em δ 143,99; 145,15; 147,46 e 148,70. Foram verificados 3 sinais na região característica de carbonos sp³ oxigenados δ 74,60; 80,62 e 82,99, além de sinais relativos a 4 grupos metoxilas em δ 56,87; 58,46; 60,70 e 61,47. A comparação com o espectro de RMN ¹³C-DEPT (Fig. 6, Pág. 50) indicou 4 carbonos metílicos (CH₃), 8 carbonos metínicos (CH) e 7 carbonos não-hidrogenados (C). Os sinais de carbonos em δ 126,72 e 128,35 apresentaram-se bastante intenso e no espectro HSQC (Fig. 07 Pág. 51), mostraram correlação com os sinais de hidrogênios em δ 7,49 (2H, d, *J*=7,3 Hz) e 7,37(2H, d, *J*=7,3 Hz), respectivamente, cuja integração de cada sinal corresponde a 2 hidrogênios. Estes dados permitiram inferir que cada um destes sinais de carbono corresponde a dois átomos. O dados acima permitiu montar a Tabela 33 (Pág. 44). A combinação destes dados com aqueles do espectro de massa, obtido a 70 eV (Fig. 2, Pág. 48), o qual indicou um pico correspondente ao íon-molecular com razão massa/carga (*m/z*) em 370 daltons, levou a proposição da fórmula molecular C₂₁H₂₂O₆, a qual apresenta 11 graus de insaturação.

Tabela 33: Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C (δ) para LA-SU-01

C	CH	CH ₃
111,66	74,60	56,87
114,00	80,62	58,46
129,78	82,99	60,70
139,38	105,00	61,47
145,15	126,72 (2x)	
147,46	127,87	
148,70	128,35 (2x)	
	143,99	
7 C	10 CH	4 CH₃
C₂₁H₂₂O₆		

O espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) (Fig. 3, Pág. 49) mostrou 4 singletos, com sinais em δ 3,30 (3H, $\text{H}_{3-\text{MeO}}$, s); 3,36 (3H, $\text{H}_{4-\text{MeO}}$, s); 4,05 (3H, $\text{H}_{6-\text{MeO}}$, s) e 4,07 (3H, $\text{H}_{5-\text{MeO}}$, s) confirmando a presença de quatro metoxilas. Um sistema aromático monossustituído foi identificado através dos sinais centrados em δ 7,31 (1H, $\text{H}_{4'}$, t, $J=7,3$ Hz); 7,37 (2H, $\text{H}_{3'/5'}$, t, $J=7,3$ Hz); e 7,49 (2H, $\text{H}_{2'/6'}$, d, $J=7,3$ Hz). Dois dubletos, um em δ 7,51 (1H, $\text{H}_{2''}$, d, $J=1,5$) mais desprotegido por representar um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de oxigênio, e o outro em δ 6,87 (1H, $\text{H}_{3''}$, d, $J=1,5$), ambos apresentando constante de acoplamento (J) igual 1,5 Hz mostraram-se compatíveis com hidrogênios furânico. Além destes, identificou-se dois dubletos com sinais em δ 5,04 (1H, H_2 , d, $J=6,4$ Hz) e 4,81 (1H, H_4 , d, $J=4,0$ Hz), além de um duplo dubleto em δ 3,92 (1H, H_3 , dd, $J=6,4$ e 4,0 Hz) referentes a hidrogênios oximetínicos.

O espectro COSY (Fig.4, Pág. 49) mostrou a correlação entre os sinais de hidrogênio em δ 7,51 (1H, $\text{H}_{2''}$, d, $J=1,5$ Hz) com δ 6,87 (1H, $\text{H}_{3''}$, d, $J=1,5$ Hz), corroborando a presença de hidrogênios olefínicos. Além destes foi possível correlacionar o sinal do hidrogênio em δ 3,92 (1H, H_3 , dd, $J=6,4$ e 4,0 Hz) com o sinal

em δ 4,81 (1H, H₄, d, $J=4,0$ Hz) e este com o hidrogênio em δ 5,04 (1H, H₂, d, $J=6,4$ Hz), revelando proximidades entre estes átomos.

Através do espectro HSQC (Fig. 7, Pág. 51) foi possível associar cada sinal de hidrogênio ao seu respectivo carbono conforme a Tabela 34 (Pág. 47). Vale ressaltar as correlações entre os sinais de hidrogênio em δ 7,51 (H_{2''}) e 6,87 (H_{3''}) com os sinais de carbono em δ 143,99 (C2'') e 105,00 (C3''), respectivamente. As correlações entre os sinais de hidrogênios δ 3,30 (H_{3-OMe}), 3,36 (H_{4-OMe}), 4,07 (H_{5-OMe}) e 4,05 (H_{6-OMe}) com os carbonos em δ 58,46 (3-MeO), 56,87 (4-MeO), 60,70 (5-MeO) e 61,47 (6-MeO), respectivamente. Além destas, as correlações dos sinais de hidrogênios em δ 3,92 (H₂) e 5,04 (H₃) com os carbonos em δ 80,62 (C2) e 74,60 (C3), respectivamente.

O espectro HMBC (Fig. 8-9-10, Pág. 52-53-54) revelou a correlação a três ligações (3J), entre o hidrogênio com sinal em δ 3,92 (H_{3-OMe}) com o carbono em δ 82,99 (C3, 3J); do hidrogênio em δ 4,81 (H_{4-OMe}) com o carbono em δ 74,60 (C4, 3J); do hidrogênio em δ 4,07 (H_{5-OMe}) com o carbono em δ 147,46 (C5, 3J); e do hidrogênio em δ 4,05 (H_{6-OMe}) com o carbono em δ 129,78 (C6, 3J), indicam grupos metoxilas como substituintes destes carbonos. A correlação do hidrogênio em δ 5,04 (H₂) com o carbono em δ 139,38 (C1', 2J) e 82,99 (C3, 2J) sugerem o posicionamento de um grupo metoxila em C-3. A correlação entre o hidrogênio em δ 4,81(H₄) e os carbonos em δ 82,99 (C3, 2J) e 147,46 (C5, 3J) confirmam o posicionamento de um grupo metoxila em C-4. O hidrogênio com sinal em δ 4,81(H₄) correlacionou-se a três ligações com o carbono com sinal em δ 147,46 indicando tratar-se do carbono C5. O Hidrogênio com sinal em δ 4,07 (H_{5-MeO}) correlacionou-se com o carbono em δ 147,46 (C5, 3J), indicando a metoxila 5-OMe como substituinte deste carbono. O hidrogênio com sinal em δ 4,05 (H_{6-OMe}) acoplou-se a três ligações com o carbono com sinal em δ 129,78 identificado como sendo o carbono C6, em campo mais baixo devido ao efeito mesomérico causado por dois oxigênios *ortos*, indicando a metoxila 6-MeO como substituinte deste carbono. A correlação entre o sinal de hidrogênio em δ 7,51 (H_{2''}) com o sinal de carbono em δ 148,70 (C7, 3J), bem como a correlação do sinal de hidrogênio em δ 6,87 (H_{3''}) com os sinais de carbonos em δ 148,70 (C7, 3J) e 114,00 (C8, 2J) confirmam a presença e o posicionamento do anel furânico em C-7 e C-8. Os acoplamentos entre o hidrogênio com sinal em δ 5,04 (H₂) com os carbonos em δ 139,38 (C1', 2J) e 145,15 (C9, 3J) auxiliam no posicionamento do anel aromático.

Os dados expostos e discutidos até o momento levam a concluir que LA-SU-01 se trata do flavanóide 3,4,5,6-tetrametoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavana, previamente isolado a partir de *L. araripensis* [NASCIMENTO et al., 1980].

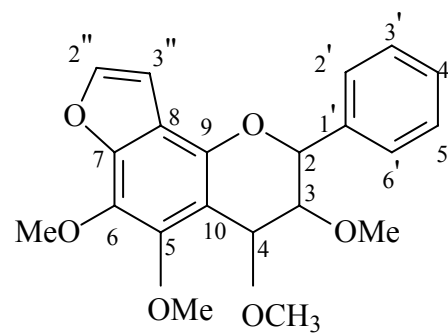


Tabela 34: Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-01, em CDCl_3 .

C	HSQC		HMBC	
	δ_{C}	δ_{H}	2J	3J
2	80,62	5.04 (1H, d, $J=6,4$ Hz)	H ₃	H ₄ /H ₂ '/6'
3	82,99	3,92 (1H, d, $J=6,4$ e $4,0$ Hz)	H ₂ /H ₄	H ₃ -MeO
4	74,60	4.81 (1H, d, $J=4,0$ Hz)	H ₃	H ₄ -MeO
5	147,46			H ₄ /H ₅ -MeO
6	129,78			H ₆ -MeO
7	148,70			H ₃ ''/H ₂ ''
8	114,00		H ₃ ''	H ₂ ''
9	145,15			H ₂ /H ₄
10	111,66		H ₄	H ₃
1'	139,38		H ₂	H ₃ /H ₃ '/5'
2'	126,72	7,49 (1H, d, $J=7,3$ Hz)	H ₃ '/5'	H ₂ /H ₄ '
3'	128,35	7,37 (2H, t, $J=7,3$ Hz)	H ₂ '/6'	H ₄ '
4'	127,87	7,31 (1H, t, $J=7,3$ Hz)	H ₃ '/5'	H ₂ '/6'
5'	128,35	7,37 (2H, t, $J=7,3$ Hz)	H ₂ '/6'	H ₄ '
6'	126,72	7,49 (2H, d, $J=7,3$ Hz)	H ₃ '/5'	H ₂ /H ₄ '
2''	143,99	7,51 (2H, d, $J=1,5$ Hz)	H ₃ ''	
3''	105,00	6,87 (1H, d, $J=1,5$ Hz)		
6-OMe	61,47	4,05 (3H, s)		
5-OMe	60,70	4,07 (3H, s)		
3-OMe	58,46	3,30 (3H, s)		H ₃
4-OMe	56,87	3,36 (3H, s)		H ₄

Determinação Estrutural

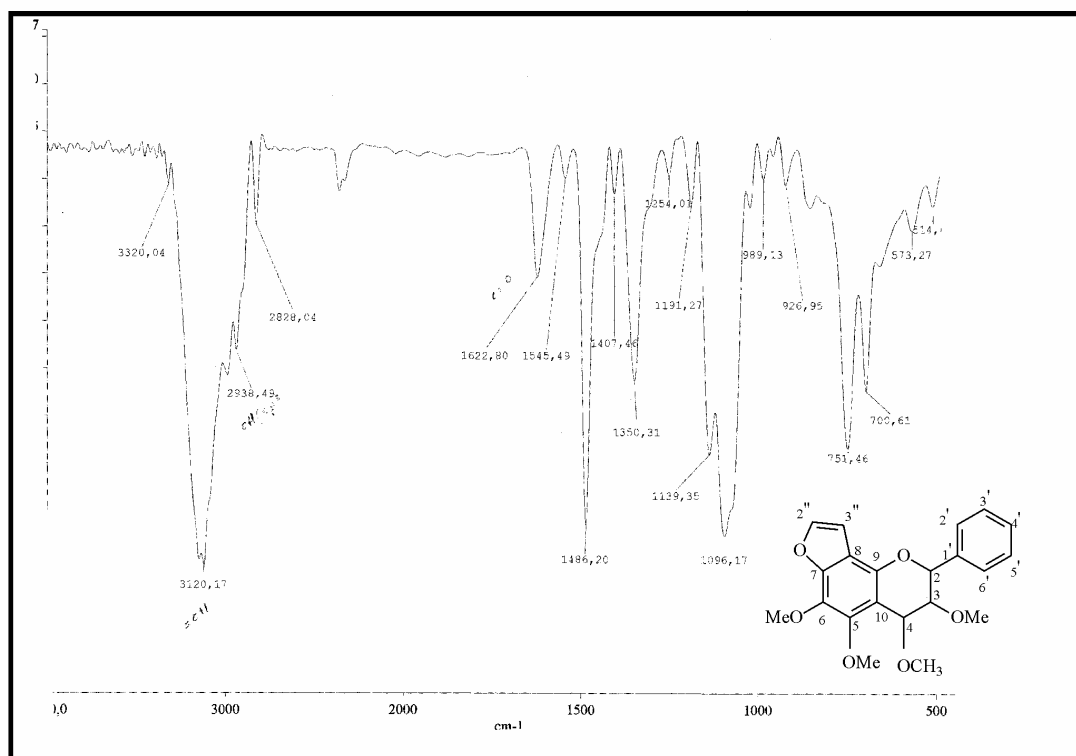


Figura 01: Espectro de Infravermelho de LA-SU-01.

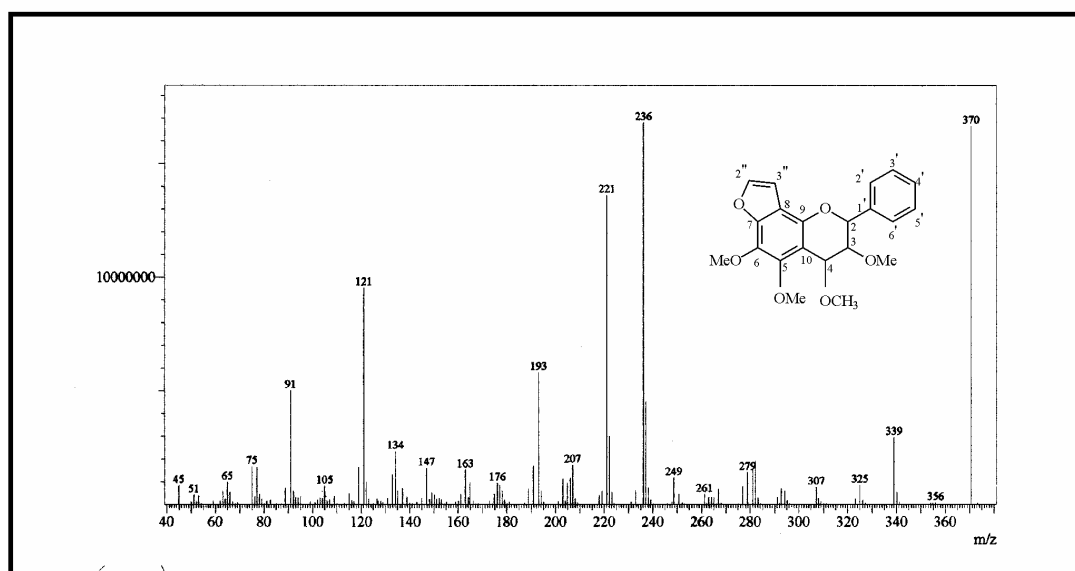


Figura 02: Espectro de Massa de LA-SU-01.

Lima, F.A.

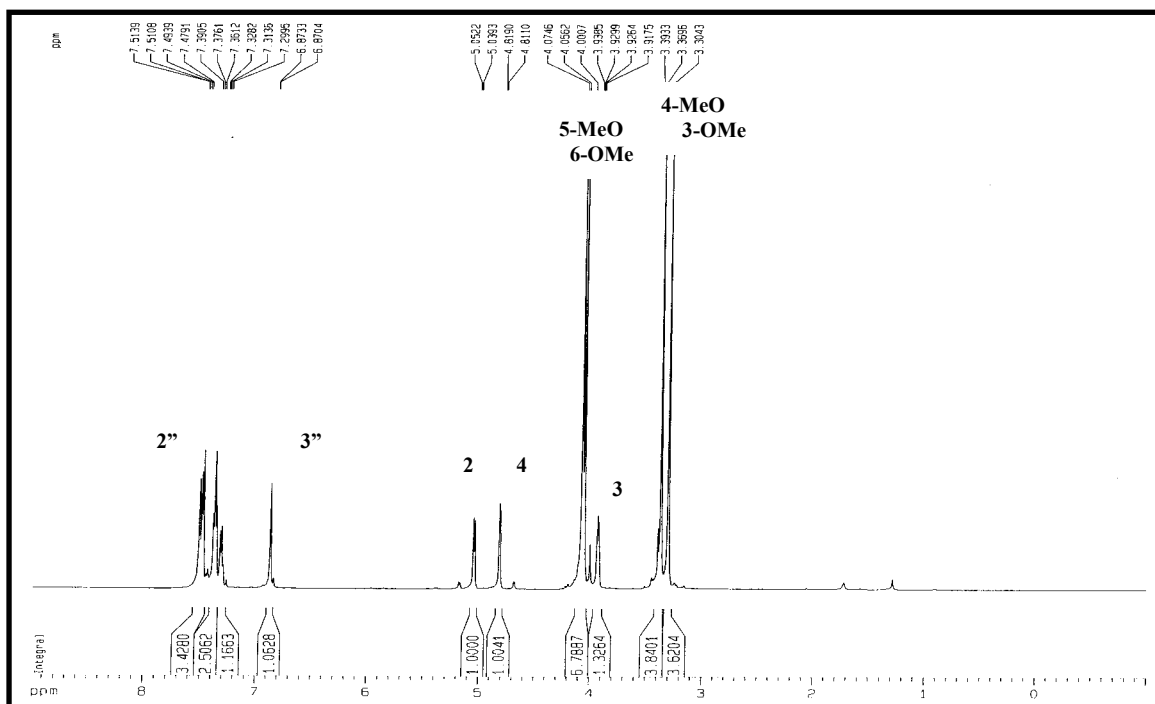


Figura 03: Espectro de RMN ^1H de LA-SU-01.

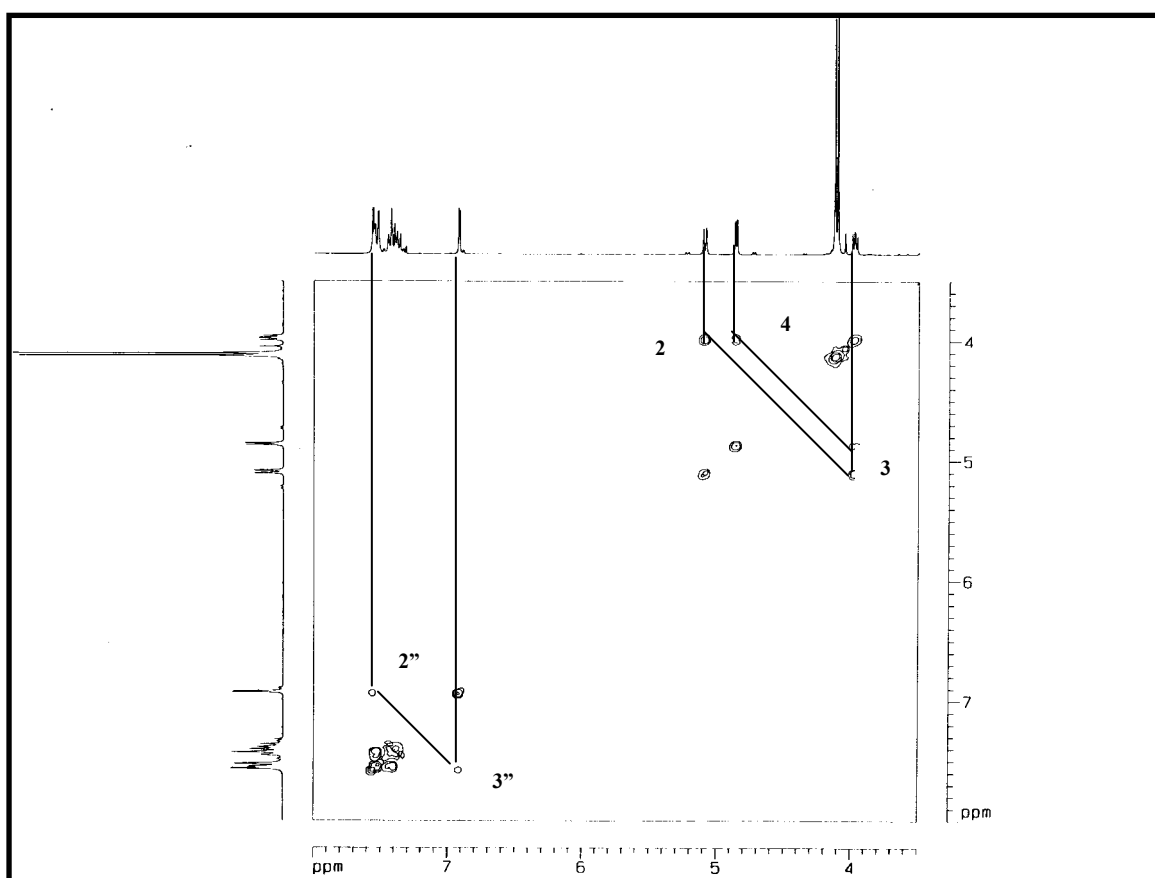


Figura 04: Espectro de RMN COSY de LA-SU-01.

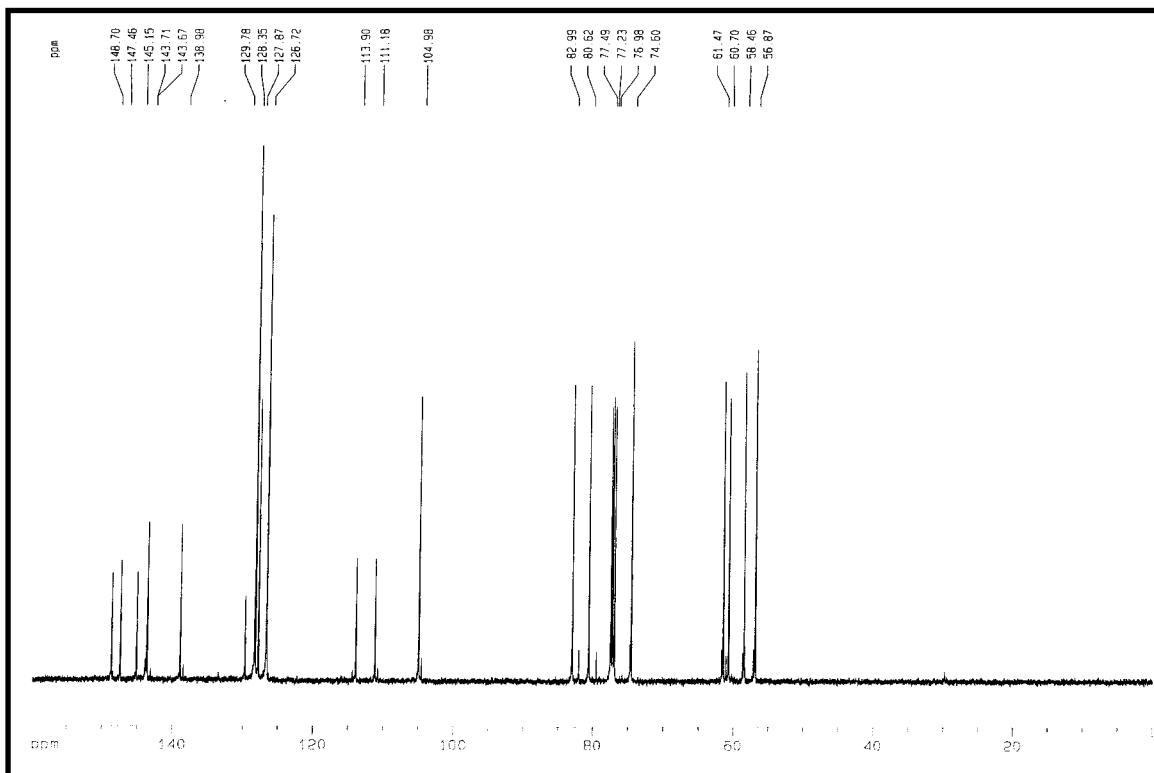


Figura 05: Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-01.

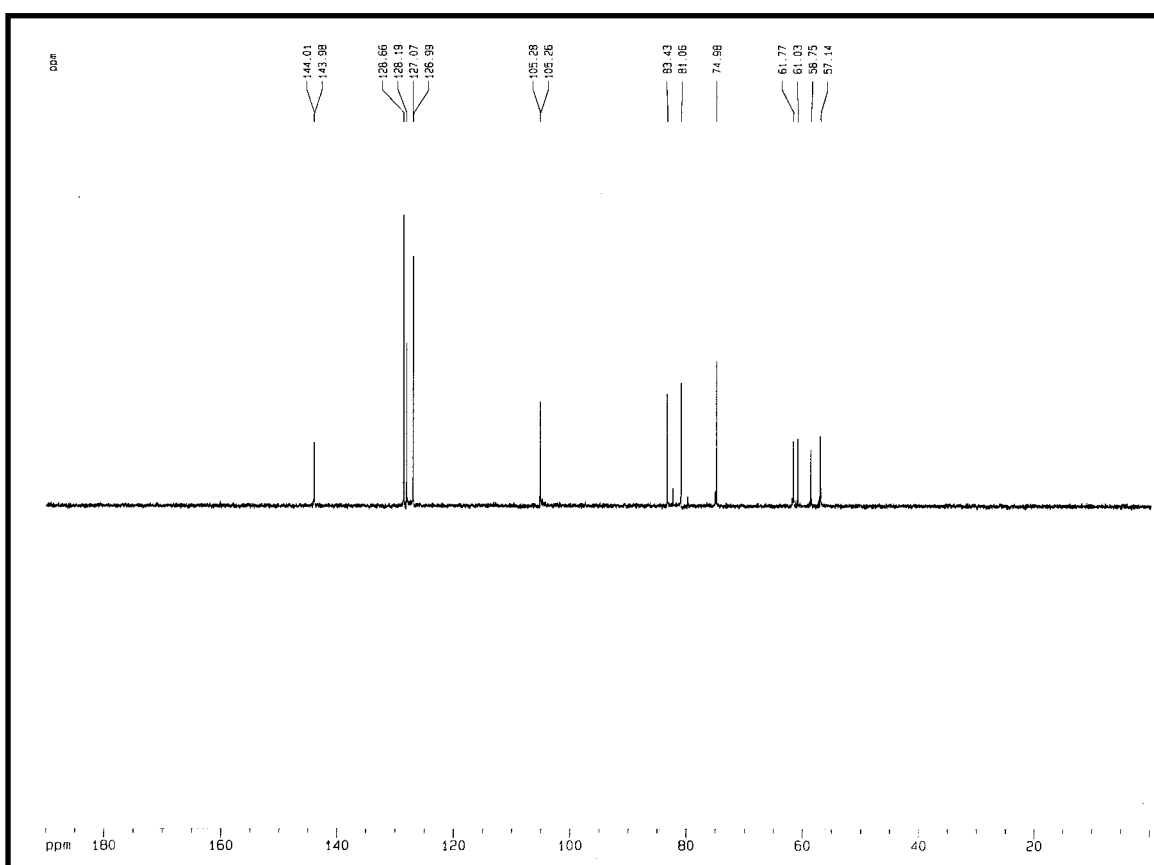


Figura 06: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-01.

Determinação Estrutural

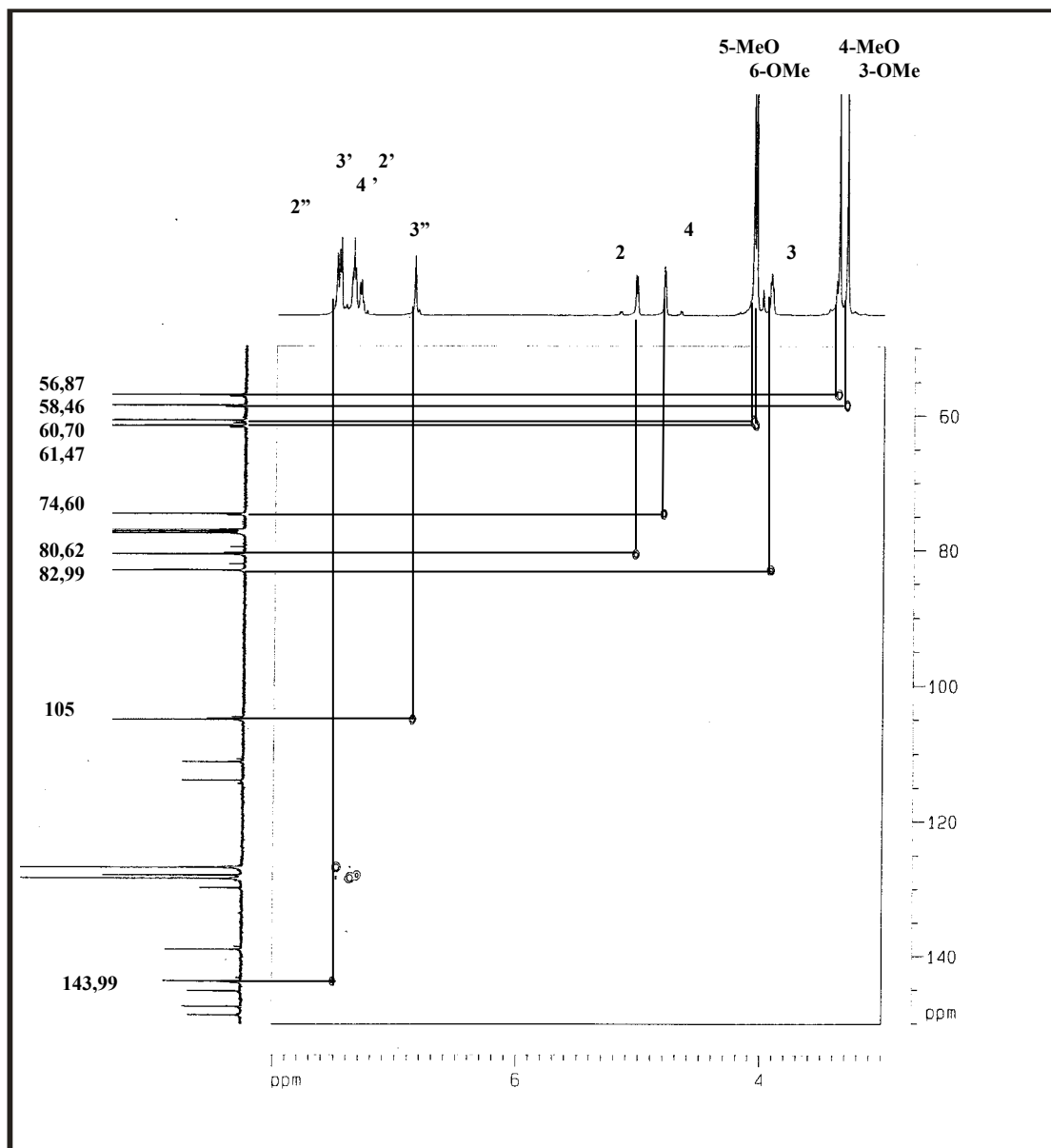
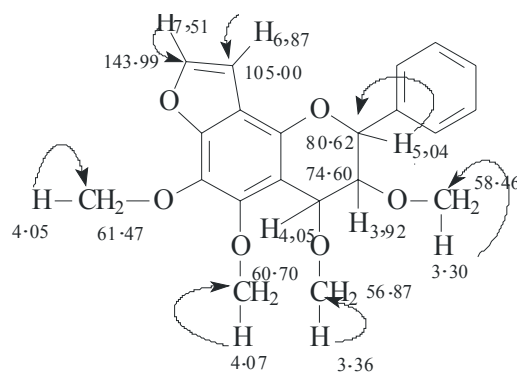


Figura 07: Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-01.



Lima, A.F.

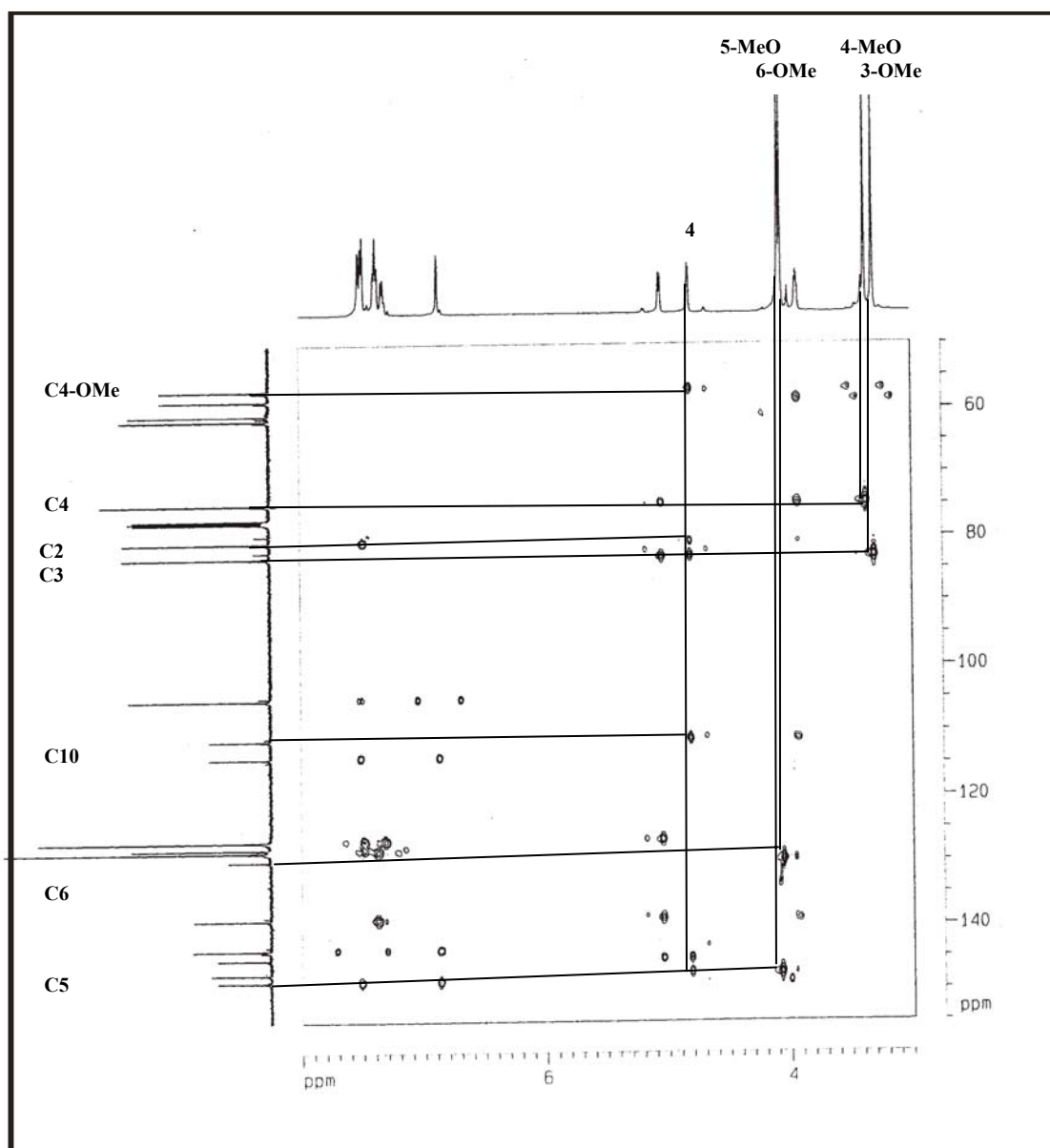
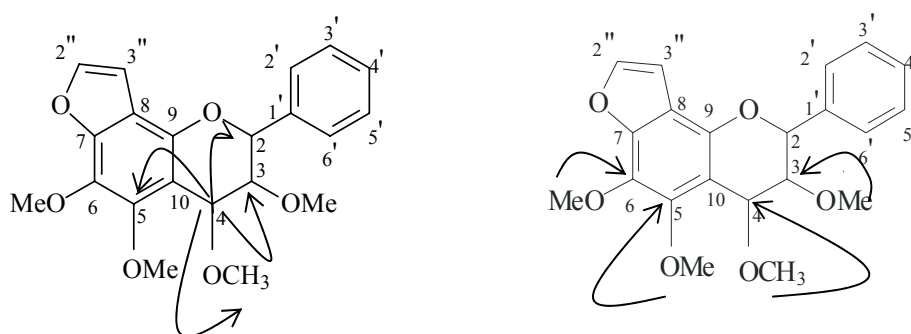


Figura 08: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-01 (1).



Lima, A.F.

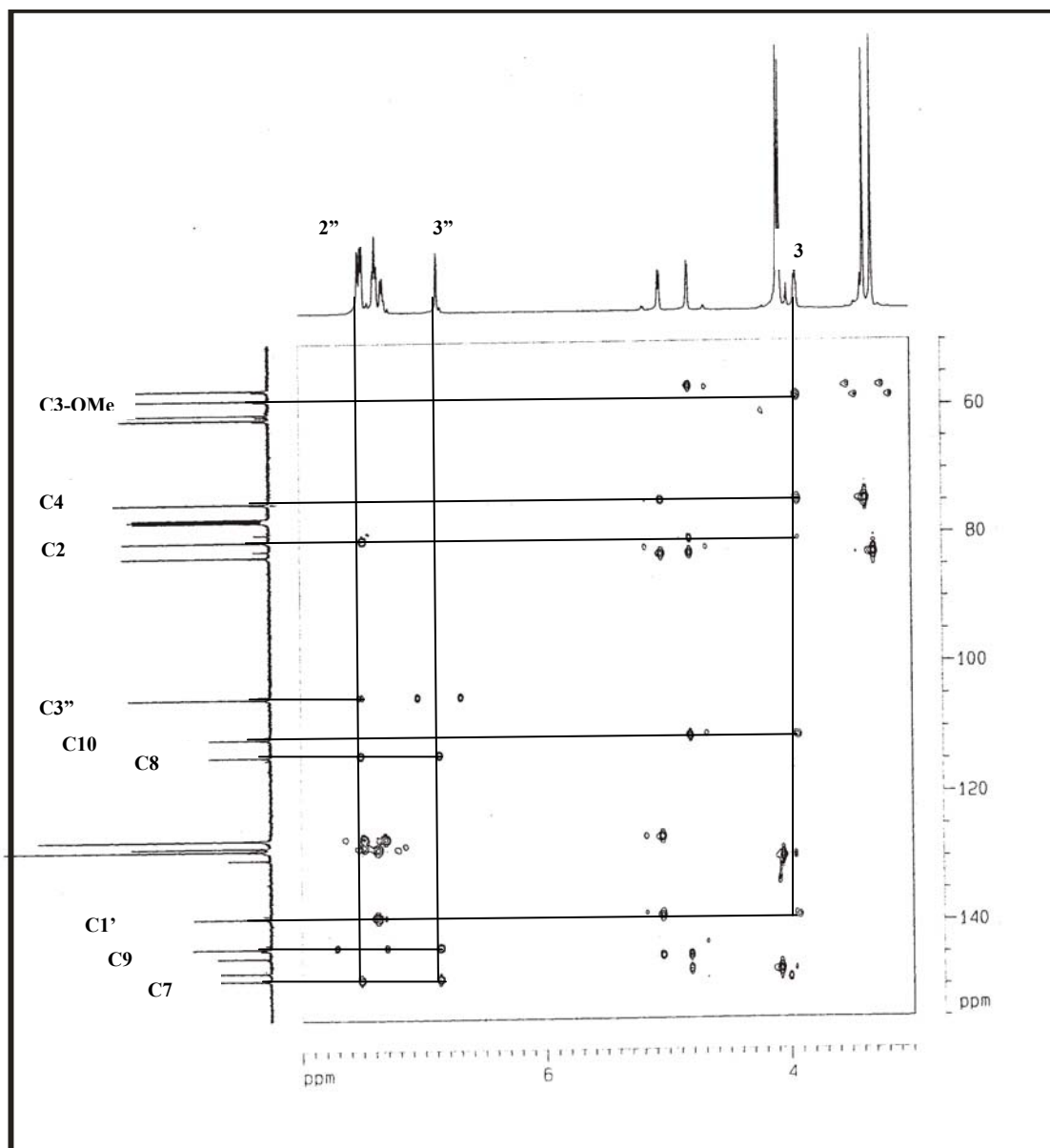
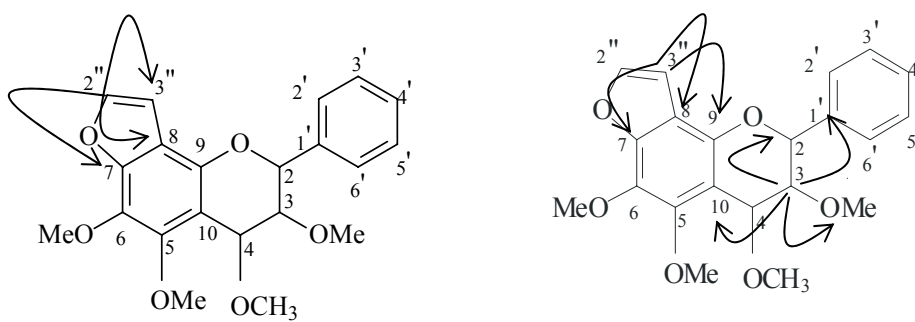


Figura 09: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-01 (2).



Lima, A.F.

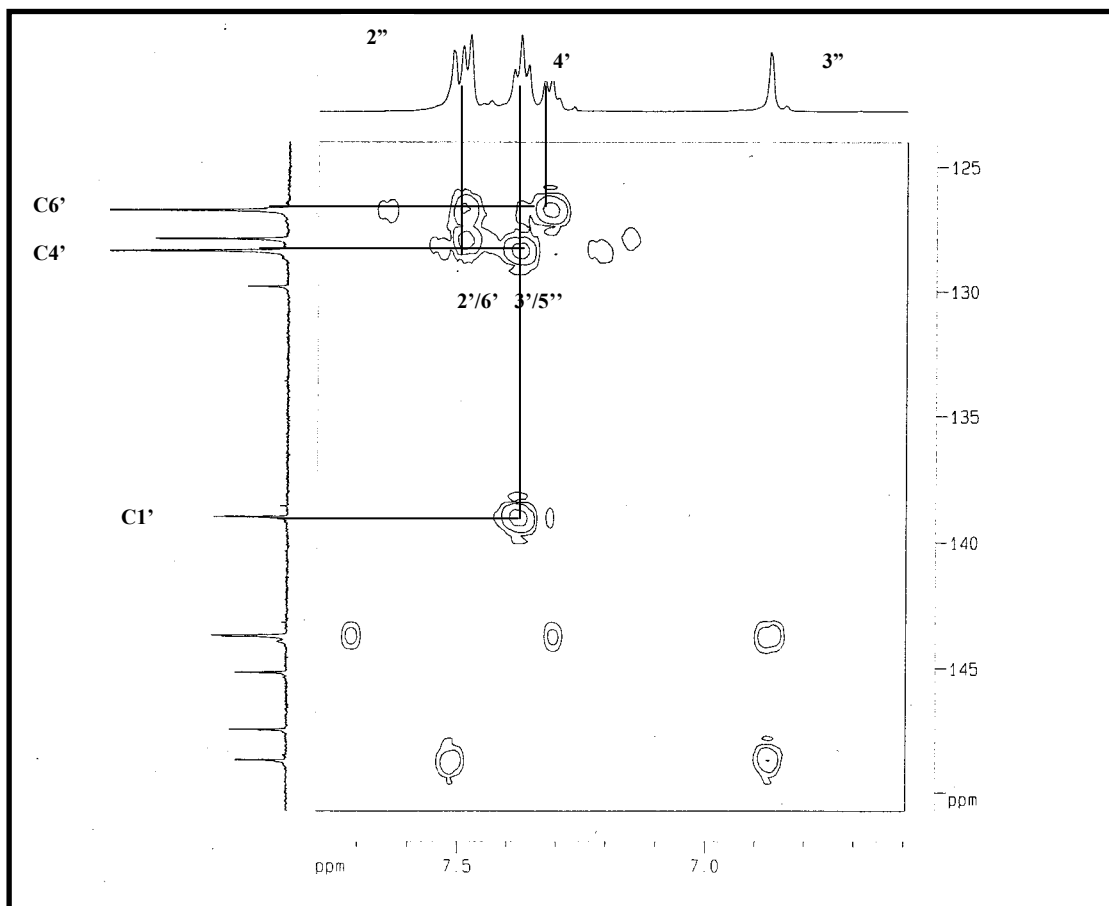
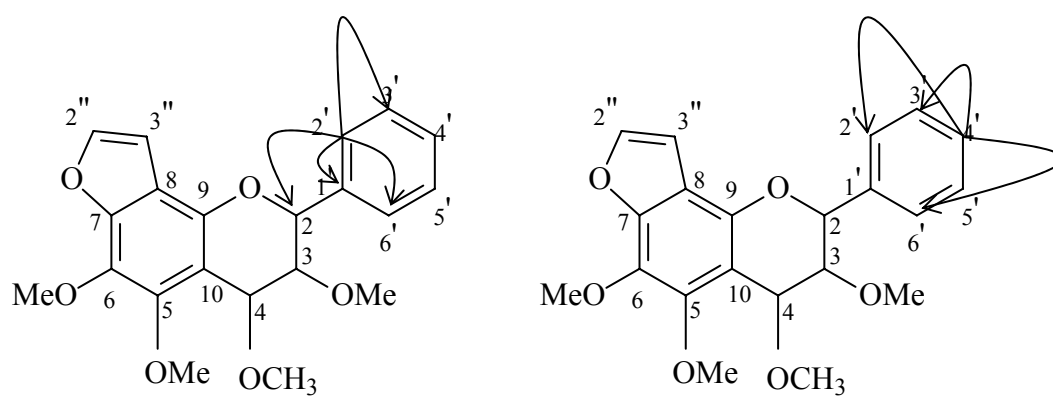


Figura 10: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-01 (expansão).



6.2 Determinação estrutural de LA-SU-02.

A prospecção química da fração AcOEt (Lafa) do extrato hexânico das cascas das raízes de *L. araripensis* resultou no isolamento de um sólido branco amorfo, conforme item 5.4 Pág. 24, que apresentou p.f. 200-204 °C, denominado LA-SU-02 .

O espectro de absorção na região do infravermelho (NaCl, cm^{-1}) (Fig.11, Pág. 59) mostrou uma banda larga em 3000 cm^{-1} proveniente de deformação axial da ligação C–H de aromático, uma absorção em 1624 cm^{-1} compatível com deformação axial da ligação dupla carbono oxigênio (C=O); bandas em 1469 e 1397 cm^{-1} características de aromático, e bandas de deformação axial assimétrica em 1284 cm^{-1} e simétrica em 1067 cm^{-1} provenientes de ligação C–O–C.

O espectro de RMN ^{13}C -CPD, (CDCl_3) (Fig. 15, Pág.61) mostrou 19 linhas espectrais dentre as quais uma em δ 174,49 (C4), revelando a presença de uma carbonila de cetona conjugada; 15 linhas em região característica de carbonos sp^2 , sendo 5 oxigenados em δ 141,29; 146,60; 147,20; 147,56 e 154,66; sinais relativos a 2 grupos metoxilas em δ 56,50 (6-OMe) e 60,30 (3-OMe), além de uma linha espectral em δ 28,18, relativo a dois grupamentos metilas (C5'' e C4''), confirmado através do espectro HMQC. A comparação do espectro de RMN ^{13}C -CPD com o espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135 (Fig. 15 Pág. 70) indicou 3 carbonos metílicos (CH_3), 8 carbonos metínicos (CH) e 10 carbonos não-hidrogenados (C). Os sinais em δ 128,40 e 128,70 foram identificados no espectro HSQC (Fig. 17 Pág. 62), como pertencendo, cada um, a dois carbonos, através do acoplamento com os sinais em δ 8,07 e 7,5, respectivamente. Com isso foi possível montar a Tabela 35 (Pág. 56), a qual mostra os deslocamentos químicos referentes a cada carbono, incluindo o padrão de hidrogenação. A associação destes dados com o espectro de massa obtido a 70 eV (Fig. 12, Pág. 59), o qual indicou um pico correspondente ao íon-molecular com razão massa /carga (m/z) em 364 daltons, resultou na proposição da fórmula molecular $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5$, a qual apresenta índice de deficiência de hidrogênio igual a 13.

Tabela 35: Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-02.

C	CH	CH ₃
78,40	104,68	28,18 (2x)
110,39	115,54	60,30
117,50	128,40 (2x)	56,50
131,52	128,70 (2x)	-
141,29	130,56	-
146,60	131,58	-
147,20	-	-
147,56	-	-
154,66	-	-
174,49	-	-
10 C	8CH	4CH₃
C₂₂H₂₀O₅		

O espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) (Fig.13, Pág. 60) mostrou dois singletos em δ 3,88 (3H, $\text{H}_{3\text{-OMe}}$, s) e 3,96 (3H, $\text{H}_{6\text{-OMe}}$, s), confirmando a presença de duas metoxilas; um sinal intenso na forma de singlete em δ 1,55 (6H, $\text{H}_{4'/5'}$, s), que através da integração foi evidenciado a presença de duas metilas. Um sistema aromático monosubstituído foi identificado através dos sinais centrados em δ 7,5 (3H, $\text{H}_{3'/4'/5'}$, m) e 8,7 (2H, $\text{H}_{2'/6'}$, dd, $J= 8,4$ e $1,8$ Hz). Dois dubletos, um em δ 6,88 (1H, $\text{H}_{2''}$, d, $J= 10$ Hz) e o outro em δ 5,74 (1H, $\text{H}_{3''}$, d, $J= 10$ Hz), ambos mostrando constante de acoplamento (J) igual a 10 Hz, sendo compatíveis com a presença de hidrogênios olefínicos de um anel do tipo pirano.

O espectro COSY de LA-SU-02 (Fig. 14 Pág. 60) mostrou o acoplamento dos hidrogênios em δ 5,74 ($\text{H}_{2''}$) e 6,88 ($\text{H}_{3''}$), confirmando a proximidade destes, bem como o acoplamento entre os hidrogênios com sinais em δ 8,07 ($\text{H}_{2'/6'}$, dd, $J=8,4$ e $1,8$ Hz) e δ 7,5 ($\text{H}_{3'/4'/5'}$, m), confirma a presença de um anel aromático monosubstituído.

Com base na análise do espectro do espectro HSQC (Fig. 17, Pág. 62) foi possível correlacionar cada sinal de hidrogênio ao seu respectivo carbono e construir a Tabela 36 (Pág. 58). Valem ressaltar as correlações entre os sinais dos hidrogênios

olefinicos em δ 5,74 ($H_{2''}$) e 6,88 ($H_{3''}$) com os carbonos com sinais em δ 131,58 ($C_{2''}$) e 115,54 ($C_{3''}$), respectivamente. Também foram possíveis, as correlações entre os sinais de hidrogênios em δ 8,07 ($H_{2'/6'}$), 7,5 ($H_{3'/5'}$) e 7,5 ($H_{4'}$) com os carbonos em δ 128,40 ($C_{2'/6'}$), 128,7($C_{3'/5'}$) e 130,56 ($C_{4'}$), respectivamente,. O hidrogênio em δ 7,5 (H_5) mostrou correlação com o sinal de carbono em δ 104,68 (C_5), e o hidrogênio em δ 1,55 ($H_{4''/5''}$) com o carbono δ 28,18 ($C_{4''/5''}$). Além dessas, devemos destacar as correlações observadas entre os hidrogênios em δ 3,88 (H_{6-MeO}) e 3,96 (H_{3-MeO}) com os carbonos δ 56,5 (6-MeO) e 60,30 (3-MeO), respectivamente.

Análise do espectro de HMBC (Fig. 18-19, Pág. 63-64) revelou a correlação a 2 ligações entre o sinal em δ 1,55 ($H_{4''/5''}$) com o sinal de carbono oxigenado em δ 78,40 ($C_{1''}$, 2J). Os acoplamentos entre o sinal de hidrogênio em δ 5.74 ($H_{2''}$) com os carbonos em δ 110,39 (C_8 , 3J), 78,40 ($C_{1''}$, 2J) e 28,18 ($C_{4''/5''}$, 3J), bem como os acoplamentos do hidrogênio em δ 6,88 ($H_{3''}$) com os carbonos em δ 78,40 ($C_{1''}$, 3J), 131,58 ($C_{2''}$, 2J), 110,39 (C_8 , 2J) e 146,6 (C_7 , 3J), possibilitam determinar a posição do anel pirânico em C-7 e C-8. Além desses, foi possível evidenciar o acoplamento entre o hidrogênio em δ 3,96 (H_{3-OMe}) com o carbono em δ 141,29 (C_3 , 3J) e o acoplamento do hidrogênio em δ 3,88 (H_{6-OMe}) com o carbono com sinal em δ 147,2 (C_6 , 3J), indicando as metoxilas como substituinte destes carbonos, respectivamente. O sinal de carbono em δ 147,2 foi identificado como C6 através do acoplamento entre o sinal de hidrogênio em δ 7,5 (1H, H_5 , s) com os carbonos em δ 117,50 (C_{10} , 2J), 147,20 (C_6 , 2J) e 174,49 (C_4 , 3J). O acoplamento entre o hidrogênio em δ 8,07 ($H_{2'/6'}$) e o carbono em δ 154,66 (C_2 , 3J) indica um anel aromático como substituinte deste carbono.

Os dados discutidos, aliados aos dados da literatura levaram a conclusão de que LA-SU-02 se trata do metabólito secundário 3,6-dimetoxi-1'',1''-dimetilcromeno-[2'', 3'':7,8]-flavona, o qual foi previamente isolado de *L. araripensis* [NASCIMENTO et al., 1980]

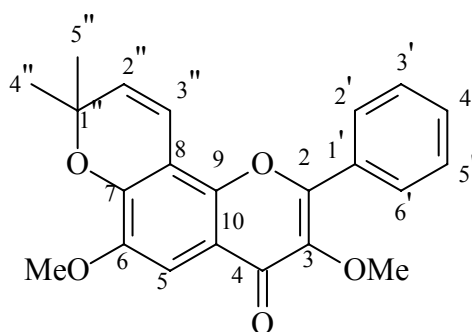
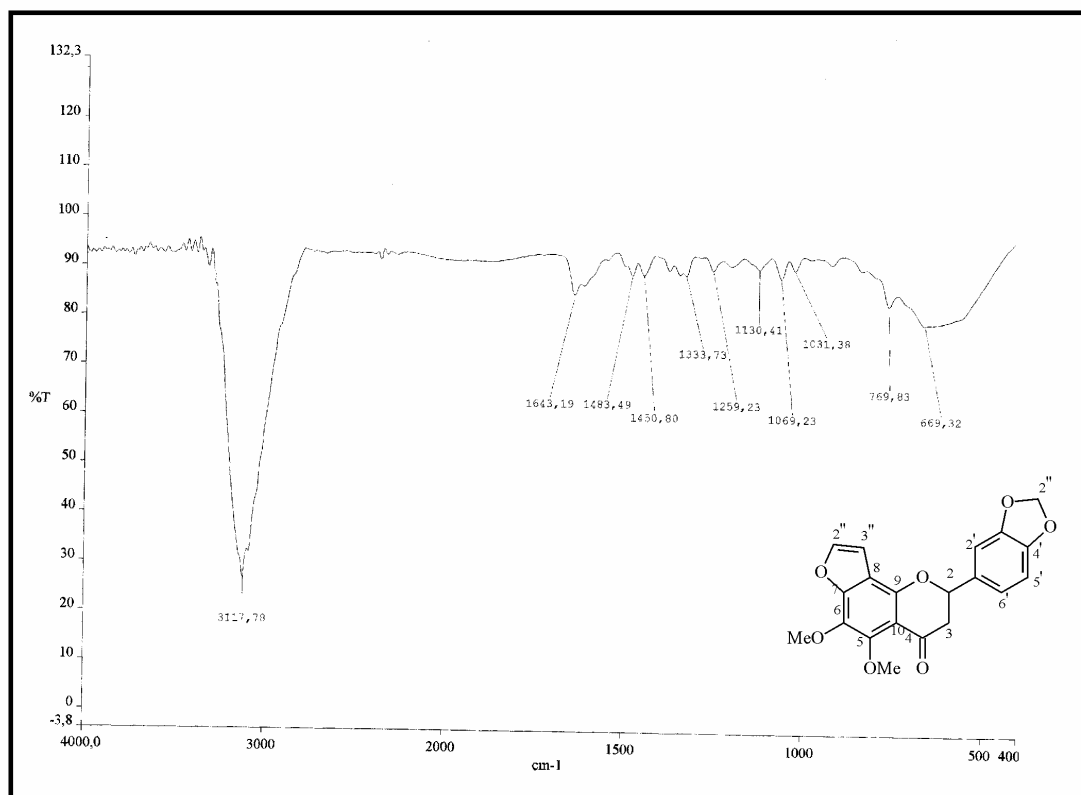
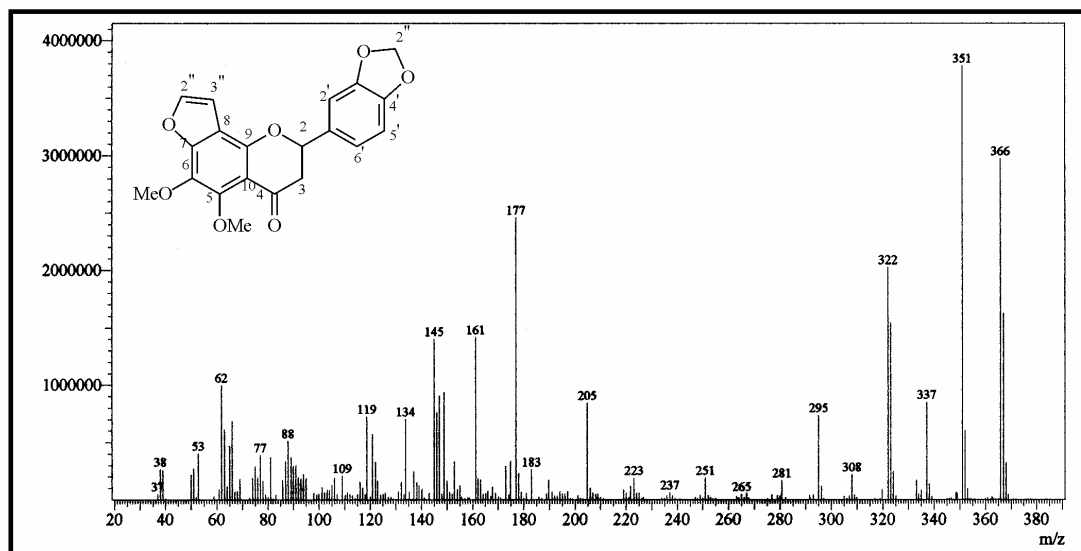


Tabela 36: Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-02, em CDCl_3 .

C	HSQC		HMBC	
	δ_{C}	δ_{H}	2J	3J
1	-		-	-
2	154,66	-		$\text{H}_{2'}/6'$
3	141,29			$\text{H}_{3\text{-OMe}}$
4	174,49			H_5
5	104,68	7,5 (1H, s)		
6	147,20		H_5	$\text{H}_{6\text{-OMe}}$
7	146,60			
8	110,39		$\text{H}_{3''}$	$\text{H}_{2''}$
9	147,56			$\text{H}_{3''}$
10	117,50		H_5	
1'	131,52		$\text{H}_{2'}/6'$	
2'	128,40	8,07 (1H, dd, $J=8,4$ e $1,8$ Hz)	$\text{H}_{3'}/5'$	$\text{H}_{4'}$
3'	128,70	7,5 (1H, m)	$\text{H}_{2'}/6'$	
4'	130,56	7,5 (1H, m)	$\text{H}_{3'}/5'$	$\text{H}_{2'}/6'$
5'	128,70	7,5 (1H, m)	$\text{H}_{2'}/6'$	
6'	128,40	8,07 (1H, dd, $J=8,4$ e $1,8$ Hz)	$\text{H}_{3'}/5'$	$\text{H}_{4'}$
1''	78,40		$\text{H}_{2''}/\text{H}_{4''}/\text{H}_{5''}$	$\text{H}_{3''}$
2''	131,58	5,74 (1H, d, $J=10$ Hz)		$\text{H}_{4''}/\text{H}_{5''}$
3''	115,54	6,88 (1H, d, $J=10$ Hz)		
4''/5''	28,18	1,55 (6H, s)	$\text{H}_{2''}$	$\text{H}_{3''}/\text{H}_{4''}/\text{H}_{5''}$
3-OMe	60,30	3,96 (3H, s)		
6-OMe	56,50	3,88 (3H, s)		

Determinação Estrutural**Figura 11:** Espectro de Infravermelho de LA-SU-02.**Figura 12:** Espectro de Massa de LA-SU-02.*Lima.A.F.*

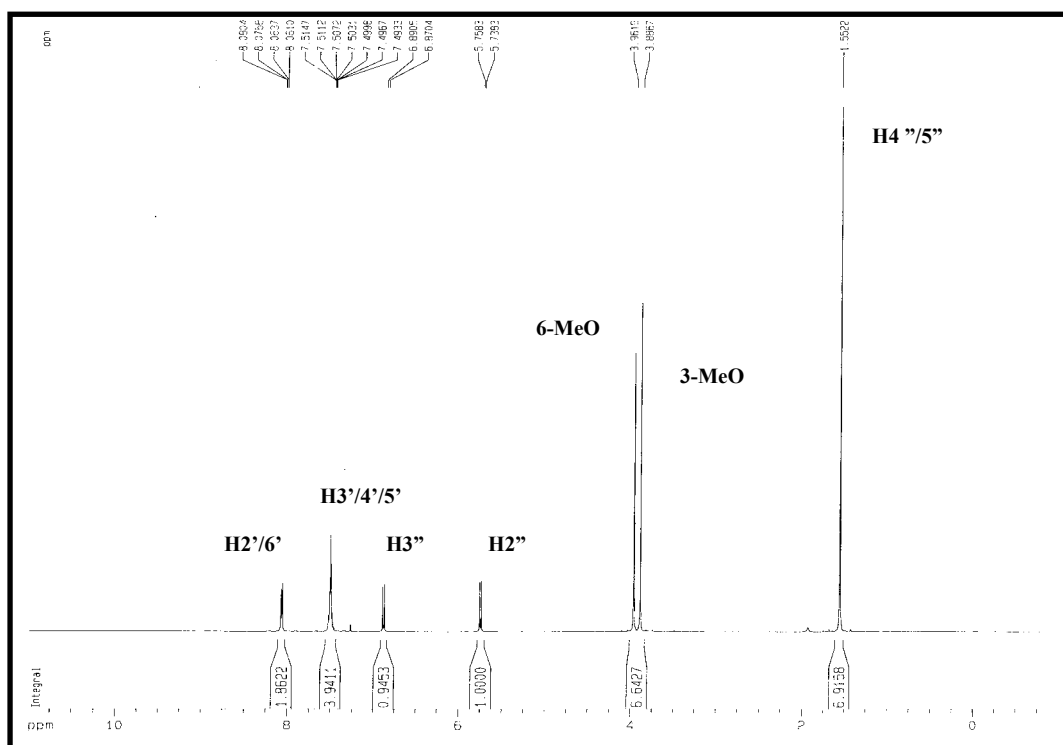


Figura 13: Espectro de RMN ^1H de LA-SU-02.

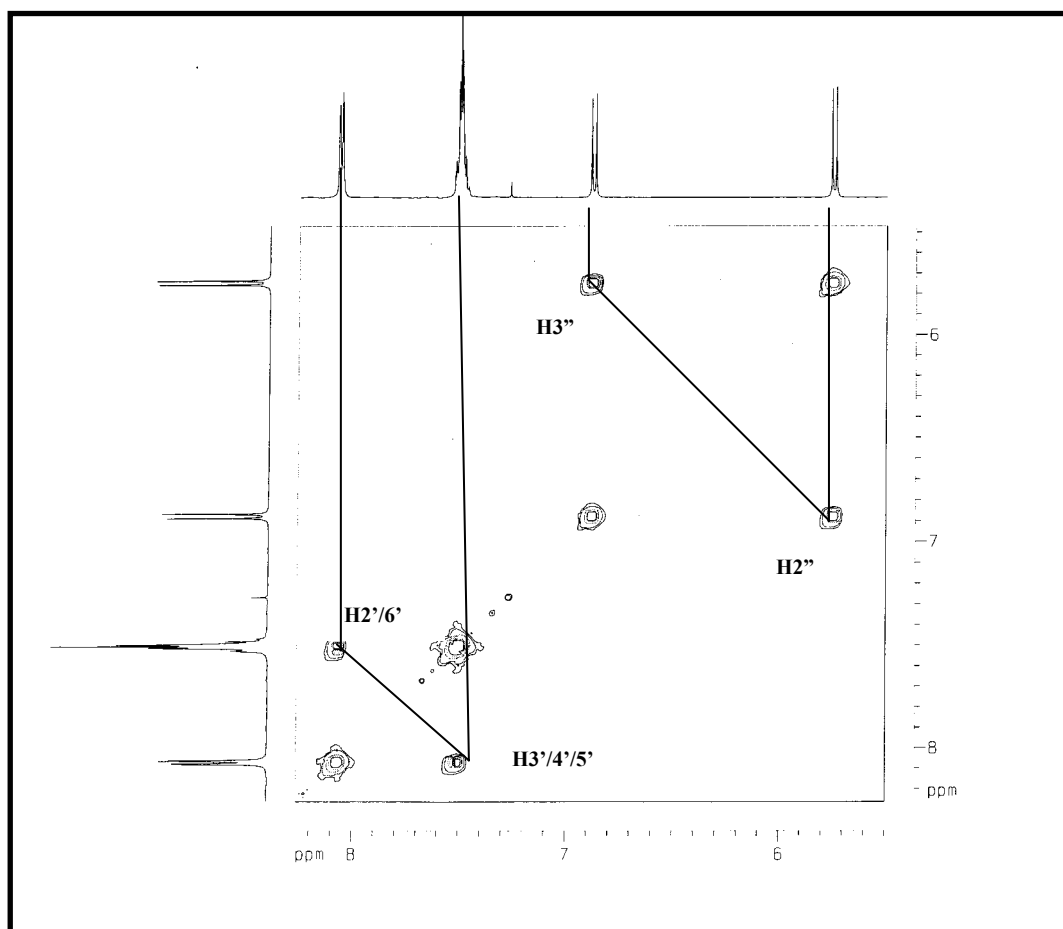


Figura 14: Espectro RMN COSY de LA-SU-02.

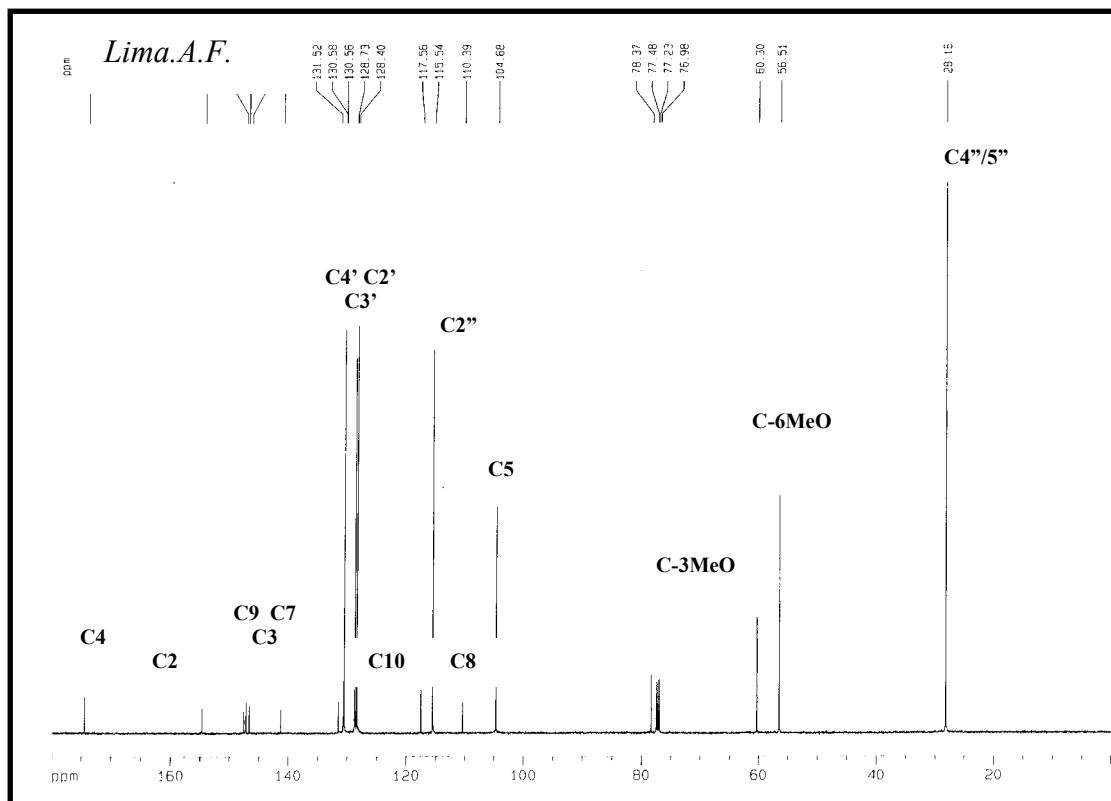


Figura 15: Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-02.

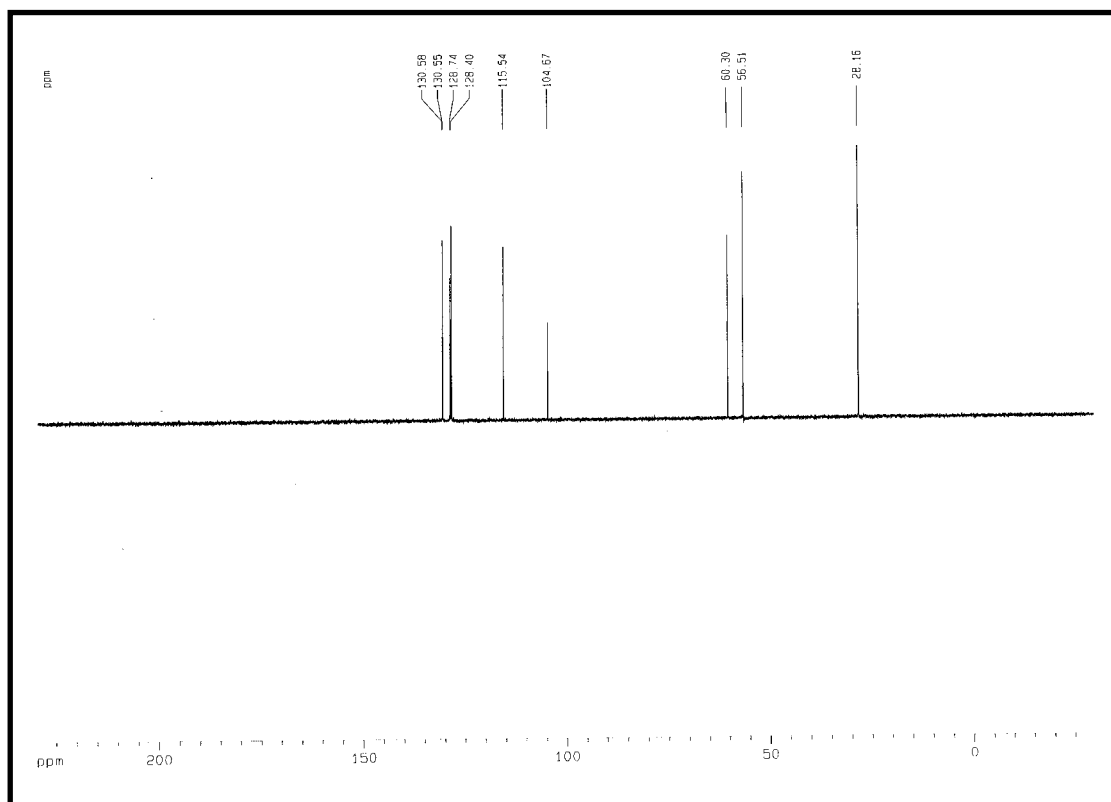


Figura 16: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-02.

Lima.A.F.

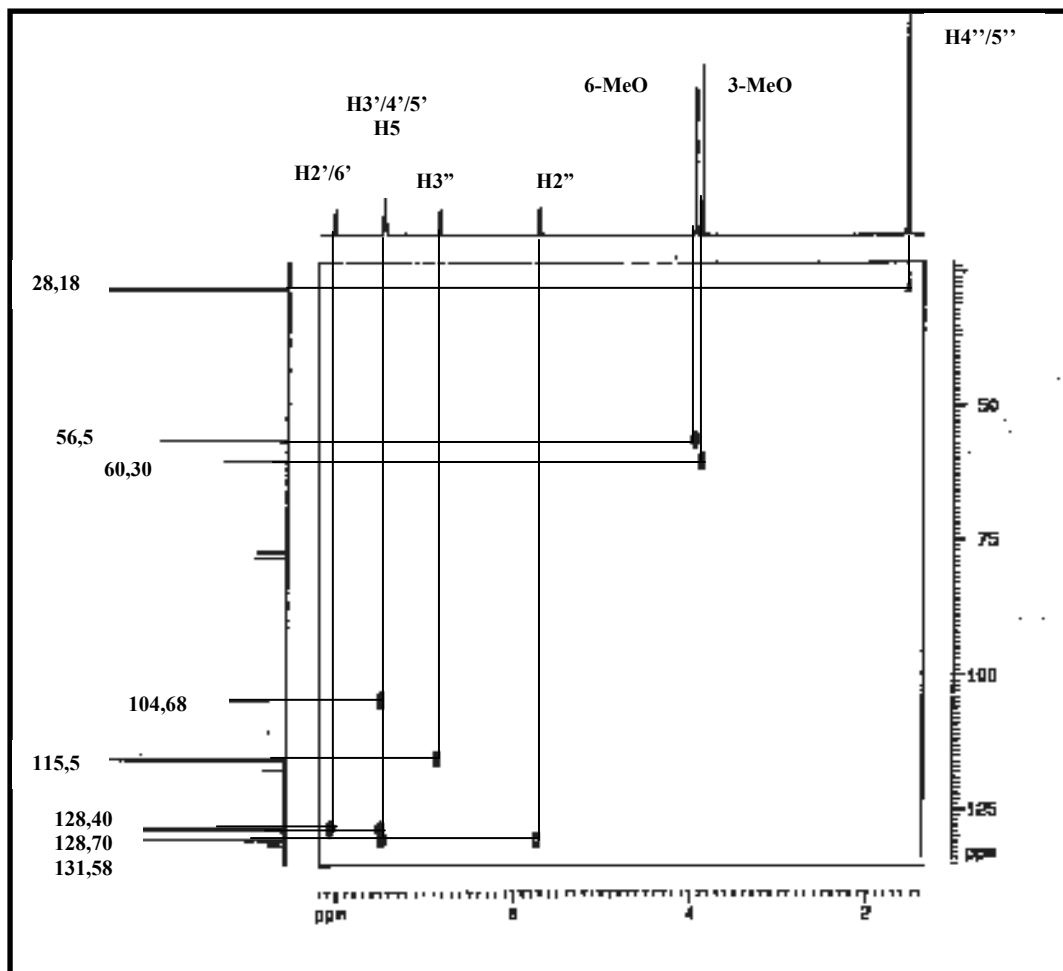
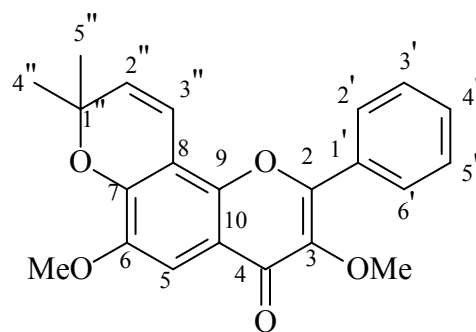


Figura 17: Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-02.



Lima.A.F.

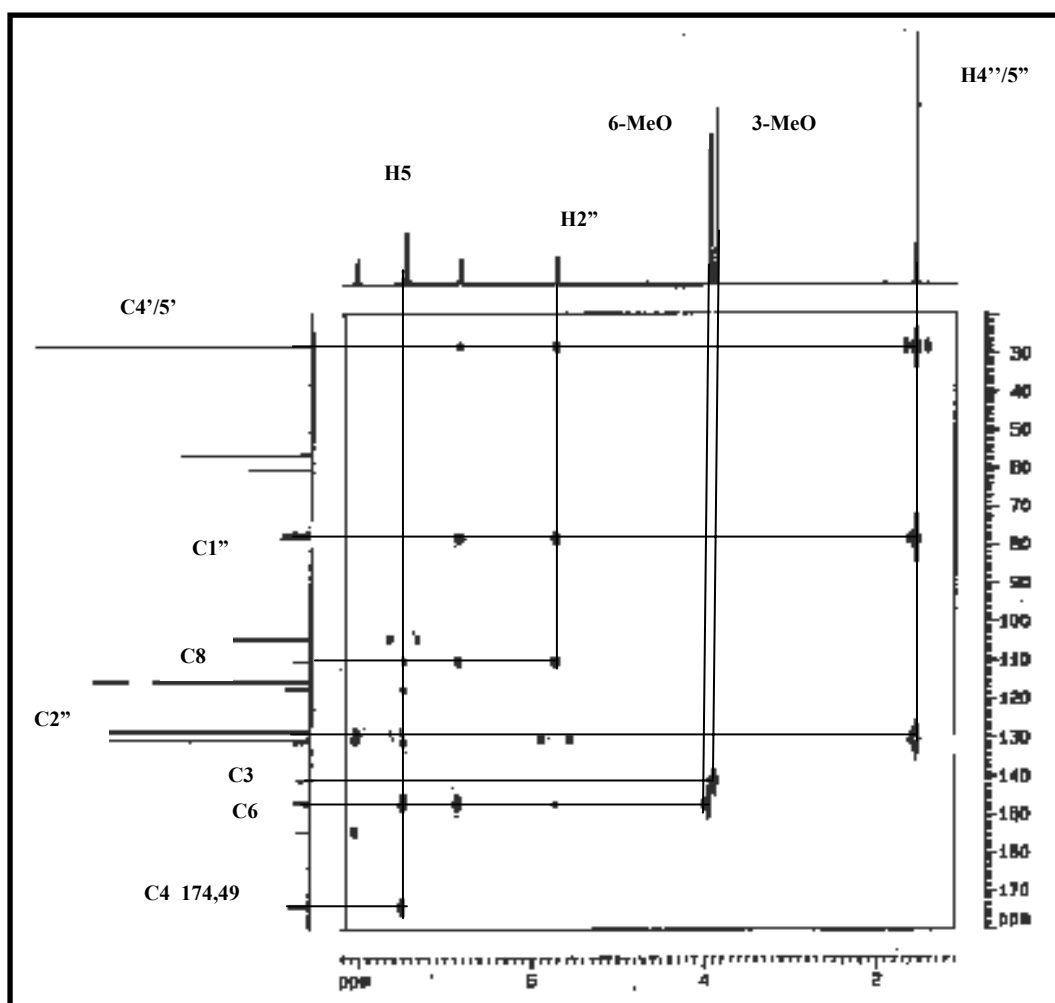
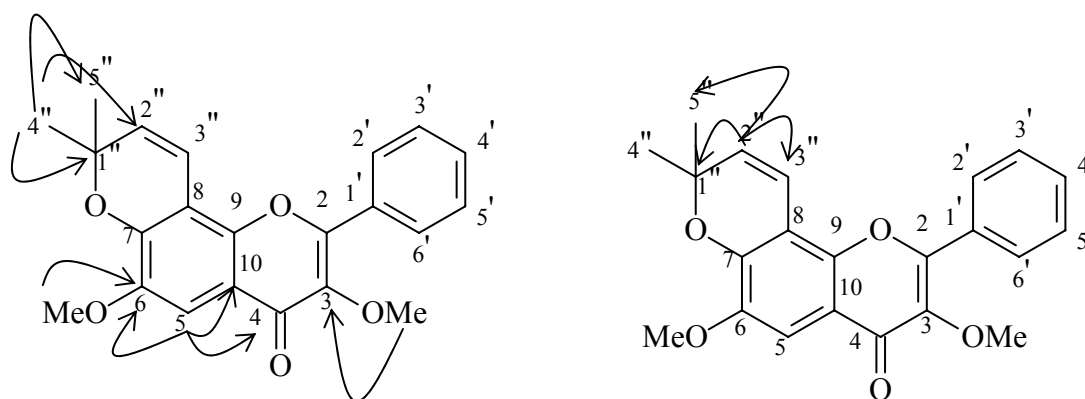


Figura 18: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-02.



Lima.A.F.

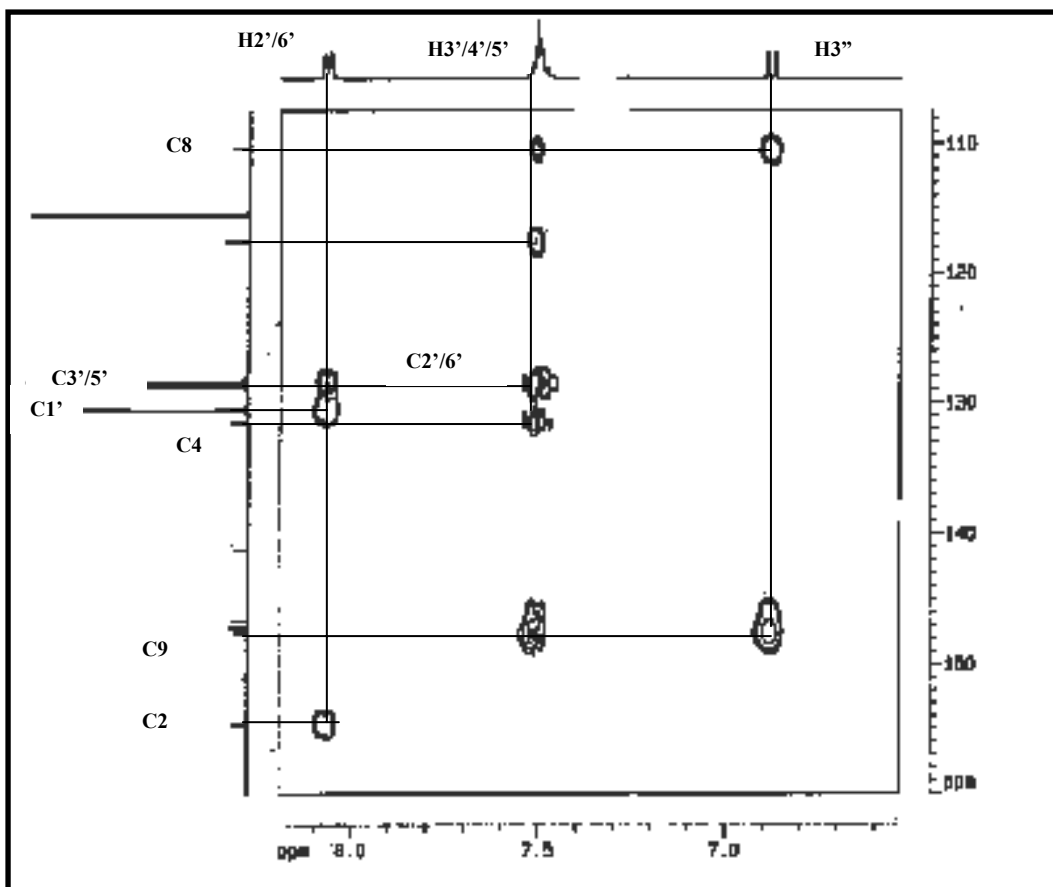
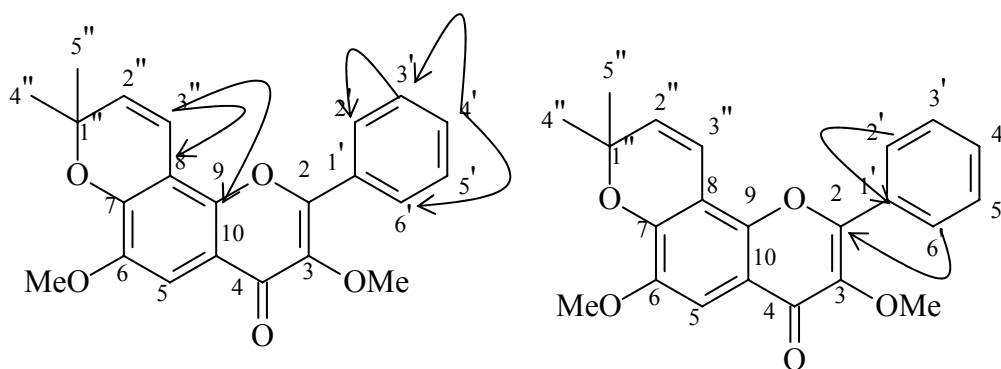


Figura 19: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-02.(expansão).



Lima.A.F.

6.3 Determinação estrutural de LA-SU-03.

Através do tratamento cromatográfico seguido de uma dissolução fracionada da fração EtOH do extrato hexânico (LAFEt) das cascas das raízes de *L. araripensis*, como descrito no item 5.5 Pág. 24, foi obtido um sólido marrom amorfo, p.f. 231-234°C, denominado LA-SU-03.

O espectro de absorção na região do infravermelho (NaCl, cm^{-1}) (Fig.21, Pág. 69) mostrou uma absorção característica de deformação axial de ligação C-H de aromático em 3117 cm^{-1} , um sinal em 1643, referente a deformação axial de ligação C=O, sinais em 1483 e 1450 cm^{-1} referentes a deformações axiais de ligações C=C de compostos aromáticos e sinais em 1259 cm^{-1} e 1130,41 referentes à deformação axial em ligação C-O.

O espectro de RMN ^{13}C (12MHz, CDCl_3) (Fig. 24 Pág 71) mostrou 20 linhas espectrais sendo um sinal em δ 178,71 que revela a presença de uma carbonila de cetona envolvida em conjugação, um sinal na região de carbonos metilênico oxigenado em δ 102,11 compatível com um grupo metilenodioxí; sinais de carbonos característicos em regiões pertencentes a metoxilas em δ 61,93 e 62,71, sinais de carbonos sp^2 e oxigenados em δ 145,81; 147,07; 147,68; 148,72; 149,42; 150,78. e 161,35; e. Comparação com espectro de RMN ^{13}C -DEPT (Fig. 25 Pág. 71) indicou 11 carbonos não hidrogenados (C), 6 carbonos metínicos (CH), 1 carbono metilênico (CH_2) e 2 carbonos metílicos (CH_3). A partir dos dados obtidos foi possível montar a Tabela 37 (Pág. 66). O espectro de massa (Fig. 20, Pág. 69) indicou o pico do íon-molecular com razão massa /carga (m/z) igual a 366 daltons, confirmando os dados obtidos com o espectro de carbono levando a proposição da fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7$, a qual apresentou 14 graus de insaturação.

Tabela 37: Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-03.

C	CH	CH ₂	CH ₃
114,15	105,53	102,11	61,93
119,88	106,56		62,71
125,89	106,64		
130,57	109,06		
147,07	121,61		
147,68	145,81		
148,72			
149,42			
150,78			
161,35			
178,71			
11C	6CH	1CH ₂	2CH ₃
			C₂₀H₁₄O₇

O espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) (Fig. 22, Pág.70) mostrou dois singletos centrados em δ 4.12 (3H, $\text{H}_{5\text{-OMe}}$, s) e δ 4.27 (3H, $\text{H}_{6\text{-OMe}}$, s), referentes a sinais de hidrogênios pertencentes a metoxila, dois dubletos com sinais em δ 7,05 (1H, $\text{H}_{3''}$, d, $J=2,2$ Hz) e 7,65 (1H, $\text{H}_{2''}$, d, $J=2,2$ Hz) referentes a sinais de hidrogênios olefínicos. Além destes sinais, foi verificado um dubleto em δ 6,96 (1H, H_5 , d, $J=8.2$ Hz); um dubleto em δ 7,44 (1H, H_2 , d, $J=1.7$ Hz) e um duplo-dubleto em δ 7,57 (1H, H_6 , dd, $J=8,2$ e 1,7 Hz) que evidenciam a presença de um anel tri-substituído. Também foi evidenciado um singlete com δ 6,10 (2H, $\text{H}_{2''}$, s) comprovando a presença de um grupamento metileno-dioxi.

No espectro de COSY de LA-SU-03 (Fig. 23, Pág. 70), verificou-se o acoplamento entre os hidrogênios com sinais em δ 7,05 ($\text{H}_{3''}$) e 7,65 ($\text{H}_{2''}$) confirmando tratar-se de hidrogênios olefínicos. O acoplamento mostrado no espectro entre os hidrogênios com sinais em δ 7,57 (H_6) e 6.96 (H_5) e deste com o sinal em δ 7,44 (H_2) confirmou a existência de um anel aromático contendo hidrogênio *orto meta*, corroborando com o espectro de RMN ^1H .

A correlação dos hidrogênios aos seus respectivos carbonos foi realizada através da análise do espectro HSQC e suas expansões (Fig.26, Pág. 72), possibilitando construir a Tabela 38 (Pág. 68). Valem ressaltar as correlações entre os hidrogênios olefinicos em δ 7,05 ($H_{3''}$), 7,65 ($H_{2''}$) com os carbonos em δ 105,53 ($C_{3''}$) e 145,81 ($C_{2''}$), respectivamente, e as correlações entre os hidrogênios com sinais em δ 4,12 e (H_{5-OMe}) e 4,27 (H_{6-OMe}) com os carbonos em δ 62,71 (5-OMe) e 61,93 (6-OMe), respectivamente. Além destas, foi possível identificar a correlação do hidrogênio com sinal em δ 6,10 ($H_{2'''}$) com o carbono em δ 102,11 ($C_{2'''}$).

A análise do espectro de HMBC (Fig. 27-28, Pág. 73-74) revelou o acoplamento do hidrogênio da metoxila em δ 4.12 (3H, H_{5-OMe} , s) com o carbono em δ 147,68 (C_5 , 3J) e o acoplamento entre o hidrogênio da metoxila em δ 4.,27 (3H, H_{6-OMe} , s) com o carbono em δ 130,57 (C_6 , 3J) indicando o grupo metoxila como substituintes destes carbonos. O carbono C6 encontra-se mais protegido que o carbono C5 devido ao efeito mesomérico causado por dois oxigênios *ortos*, com isso podemos afirmar que o sinal em δ 130,57 pertence ao carbono C6.. Além dos acoplamentos mencionados também foram evidenciados os acoplamentos entre o hidrogênio em δ 7,57 (1H, $H_{6'}$, dd, $J= 8,2$ e 1,7 Hz) com os carbonos em δ 109,06 ($C_{5'}$, 2J) e 150,78 ($C_{4'}$, 3J); os acoplamentos entre o hidrogênio em δ 6,96 (1H, $H_{5'}$, d, $J= 8,2$ Hz) com os carbonos em δ 150.78 ($C_{4'}$, 2J) e 121.61 ($C_{6'}$, 2J); o que corroboram com o espectro de RMN 1H quanto ao posicionamento do grupamento metileno-diox. Os dados obtidos permitiram montar a Tabela 38 (Pág. 68).

Os dados expostos e discutidos até o momento levam a concluir que LA-SU-03 se trata de um flavanóide, cujo nome é 3',4'-metilenodioxi-5,6-dimetoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavona, previamente isolado a partir de *L. araripensis* [NASCIMENTO et al., 1980].

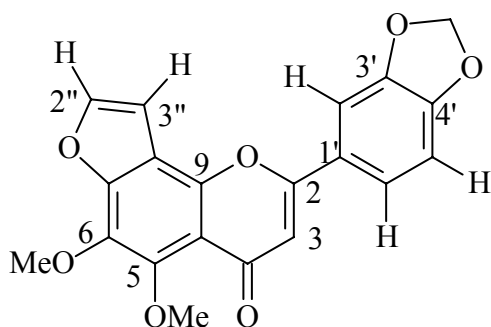


Tabela 38: Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-03, em CDCl_3

Átomo	HSQC		HMBC	
	δ_{C}	δ_{H}	^2J	^3J
2	161,35		H_3	$\text{H}_{2'}/\text{H}_{6'}$
3	106,64	6,68 (s)		
4	178,71			
5	147,68			$\text{H}_{5\text{-OMe}}$
6	130,57			$\text{H}_{6\text{-OMe}}$
7	149,42			$\text{H}_{2''}/\text{H}_{3''}$
8	119,88		$\text{H}_{3''}$	$\text{H}_{2''}$
9	147,07			$\text{H}_{3''}$
10	114,15			H_3
1'	125,89		$\text{H}_{2'}$	H_3
2'	106,56	7,44 (1H, d, $J= 1,7$ Hz)		
3'	148,72		$\text{H}_{2'}$	$\text{H}_{2'''}$
4'	150,78		$\text{H}_{5'}$	$\text{H}_{2'''}$
5'	109,06	6,96 (1H, d, $J= 8,2$ Hz)	$\text{H}_{6'}$	
6'	121,61	7,57 (1H, dd, $J= 8,2$ e $1,7$ Hz)	$\text{H}_{5'}$	$\text{H}_{2'}$
2''	145,81	7,65 (1H, d, $J= 2,2$ Hz)	$\text{H}_{3''}$	
3''	105,53	7,05 (1H, d, $J= 2,2$ Hz)		
2'''	102,11	6,10 (2H, s)		
5-OMe	62,71	4,12 (3H, s)		
6-OMe	61,93	4,27 (3H, s)		

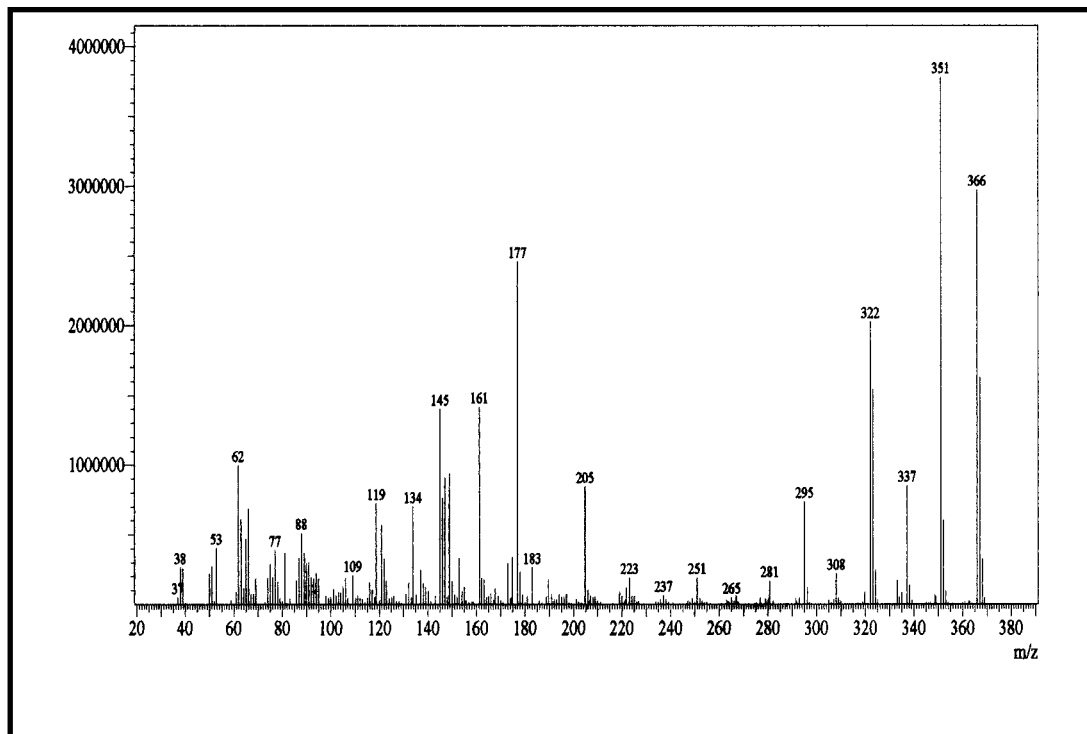


Figura 20: Espectro de Massa de LA-SU-03.

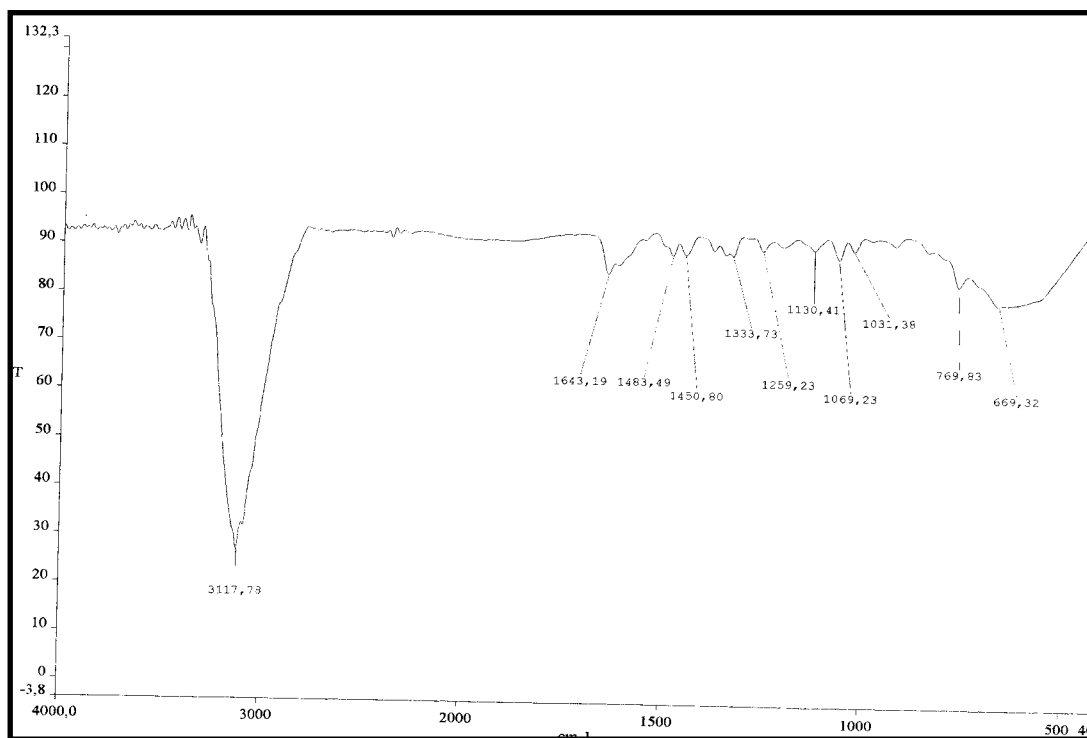


Figura 21: Espectro de Infravermelho de LA-SU-03.

Lima, A.F.

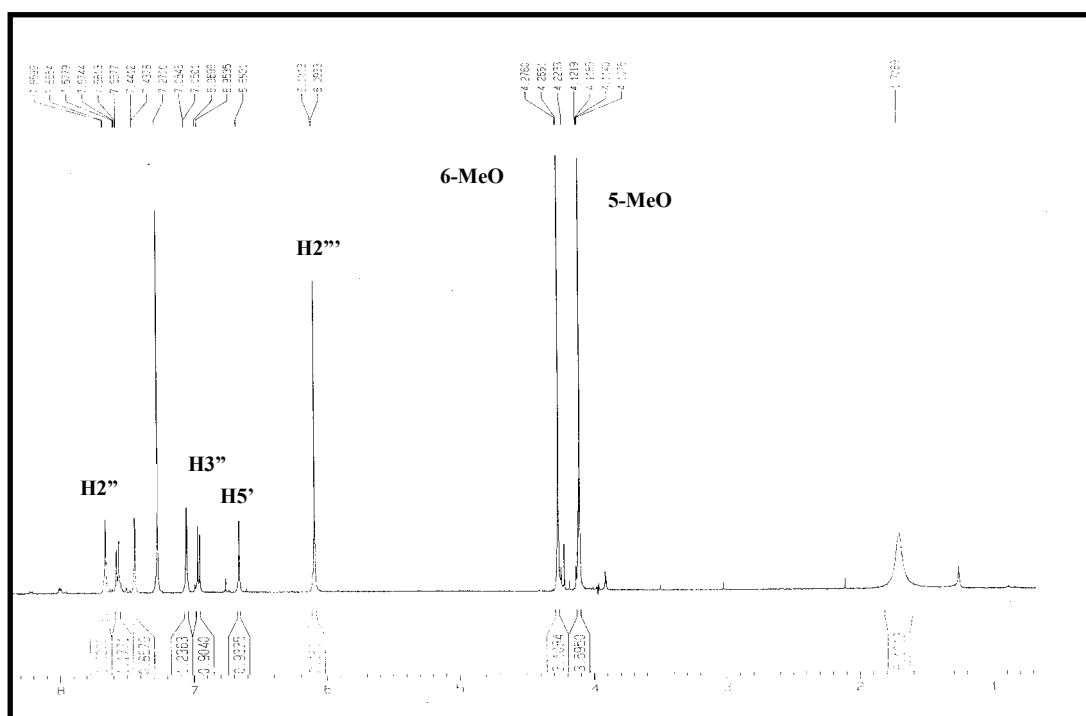


Figura 22: Espectro de RMN ^1H de LA-SU-03.

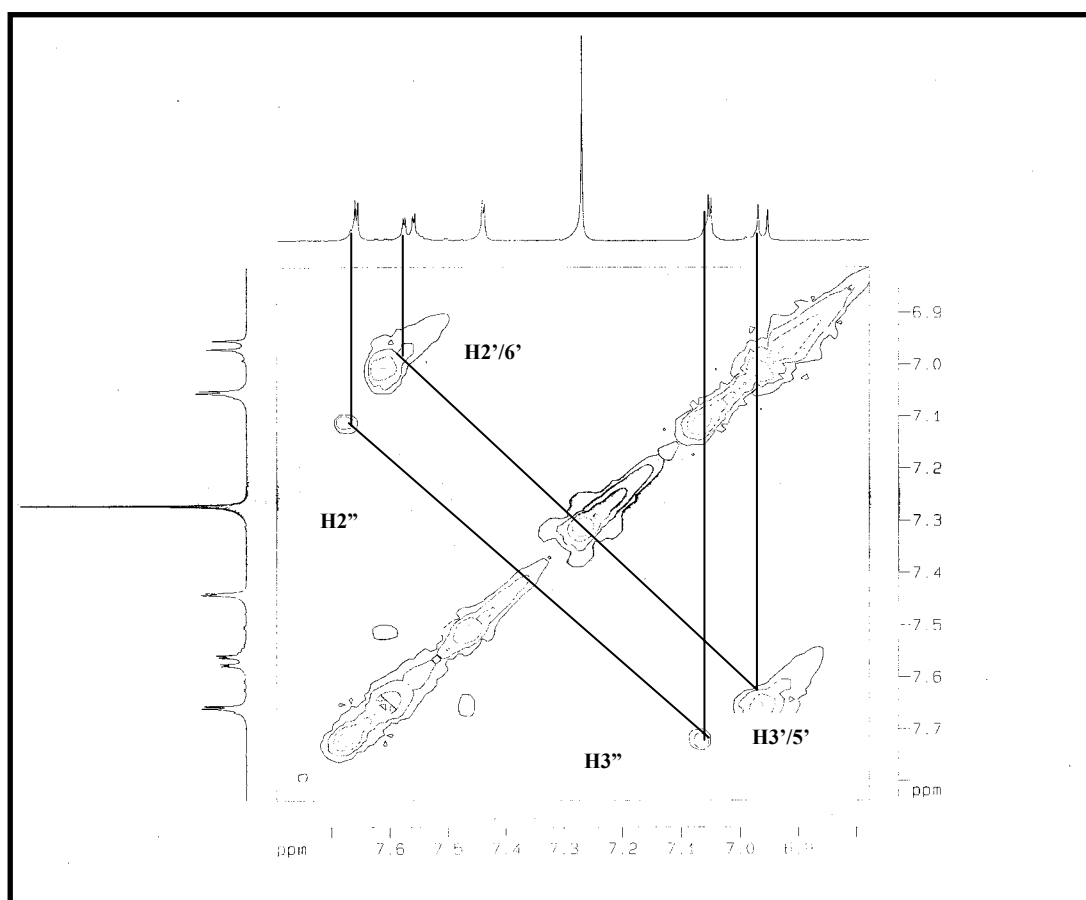


Figura 23: Espectro RMN COSY de LA-SU-03.

Lima, A.F.

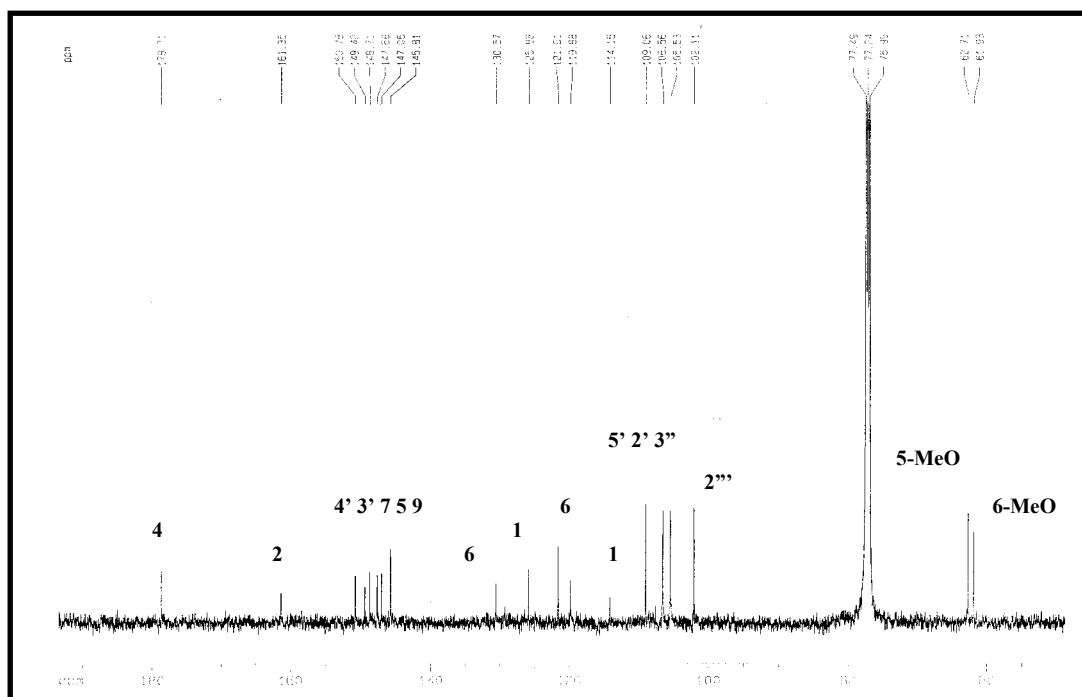


Figura 24: Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-03.

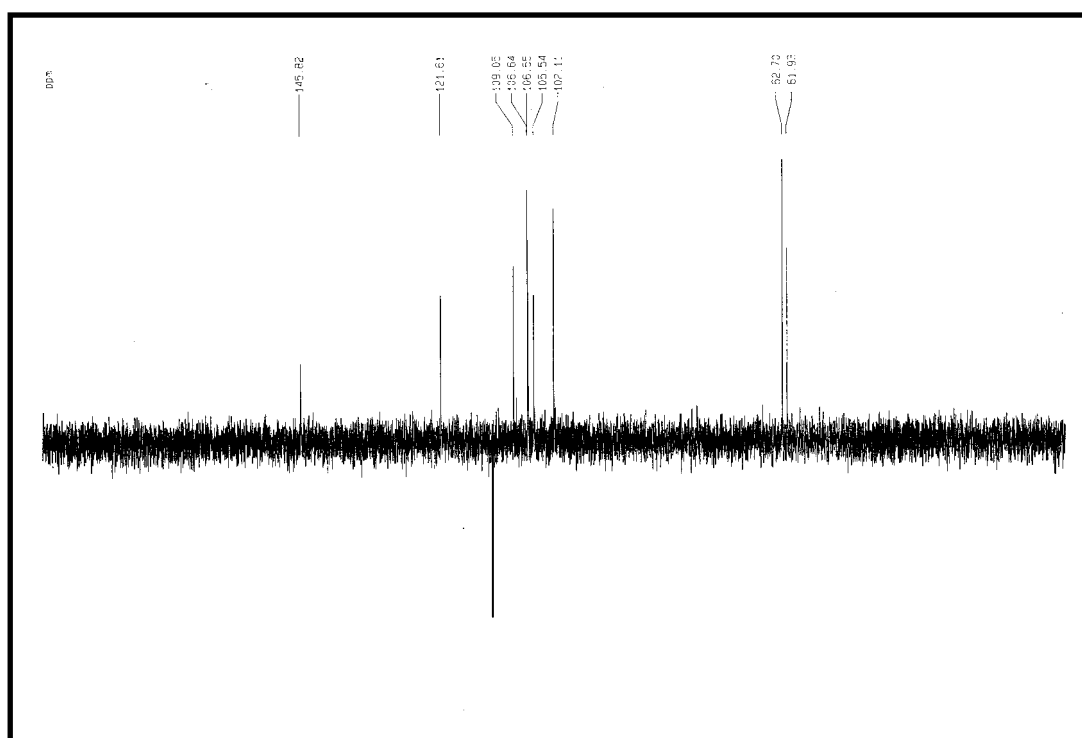


Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-03.

Lima, A.F.

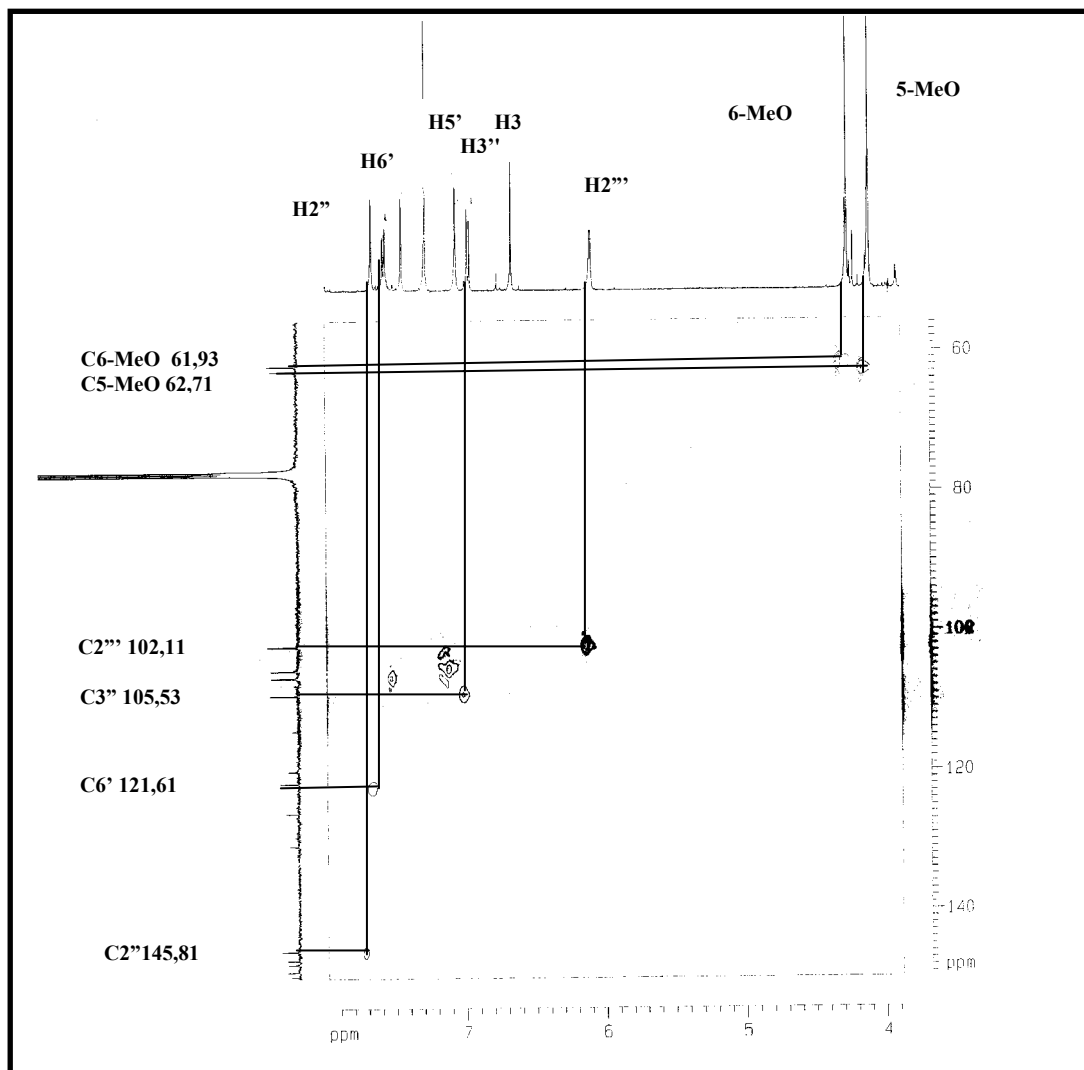
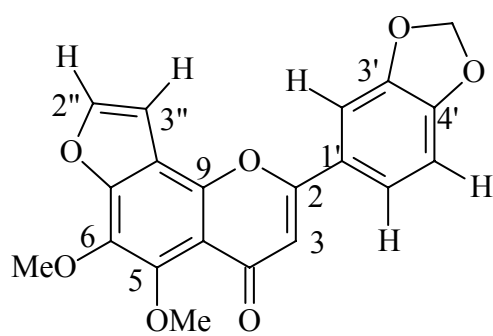


Figura 26: Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-03.



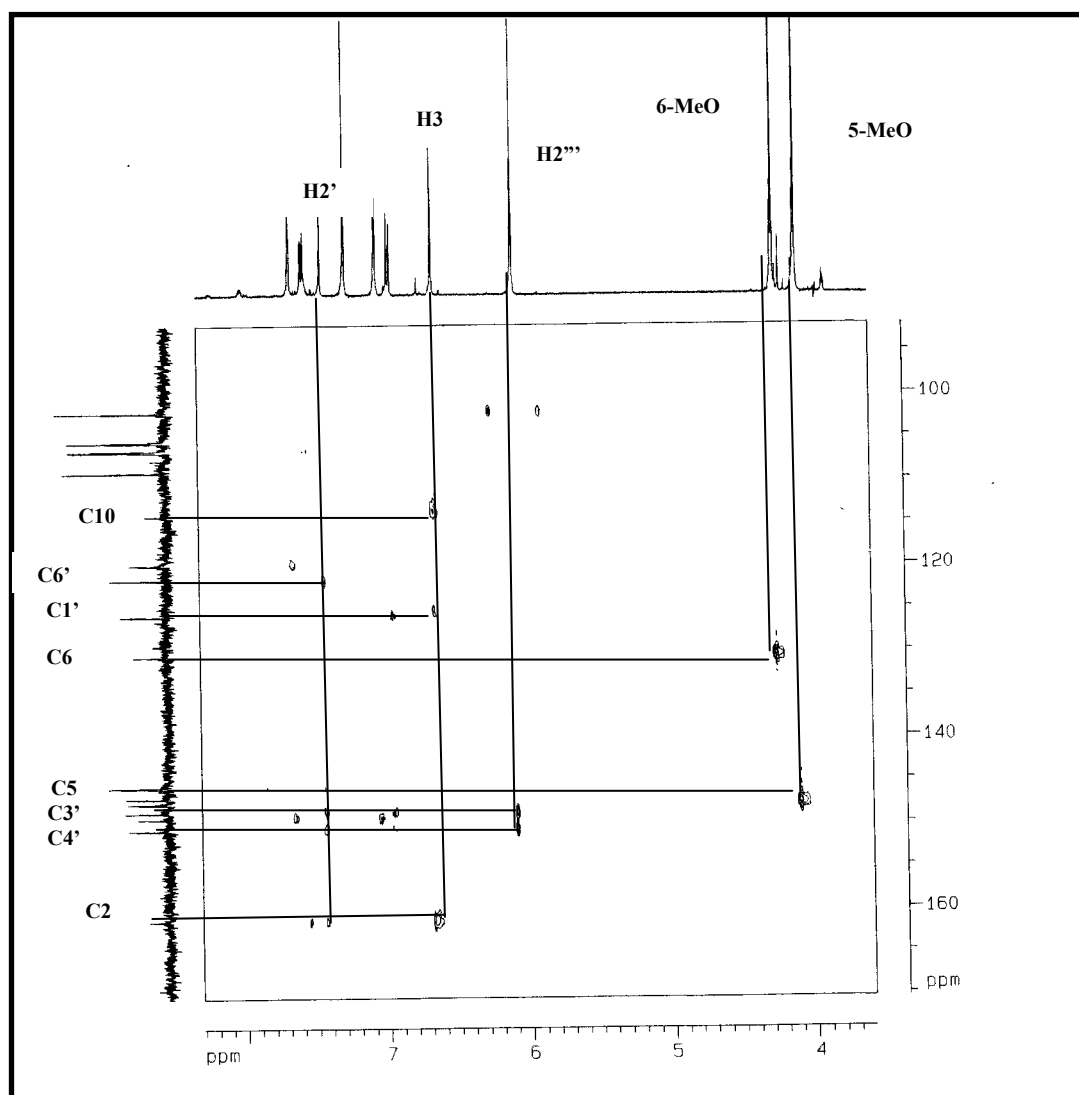
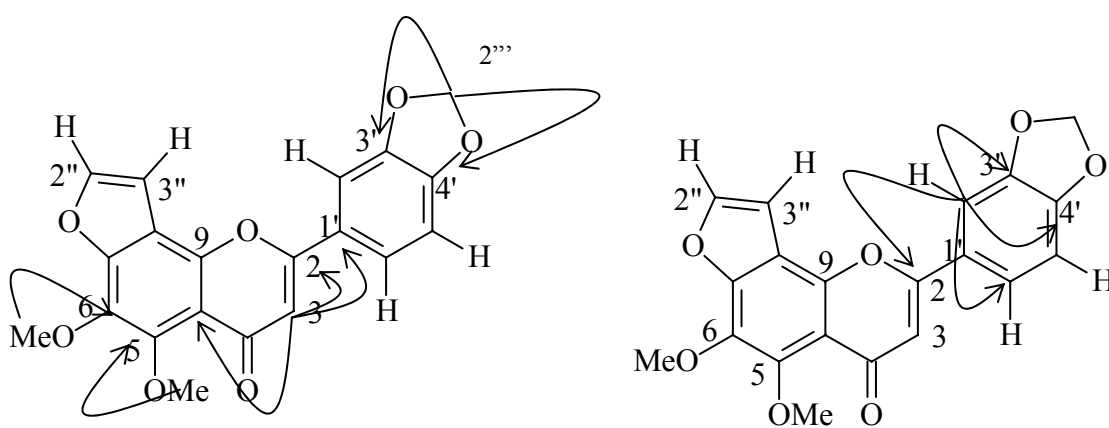


Figura27: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-03 (1).



Lima, A.F.

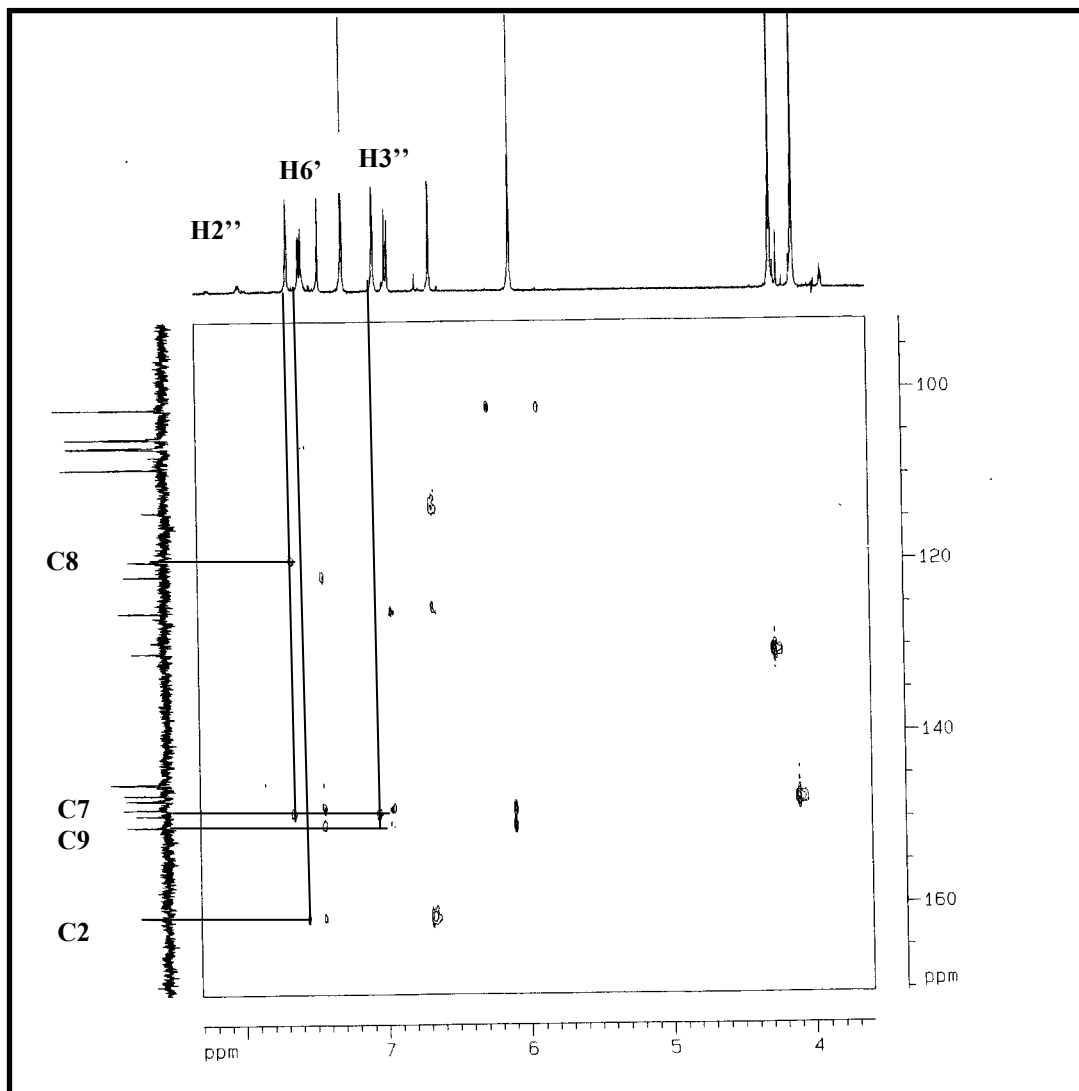
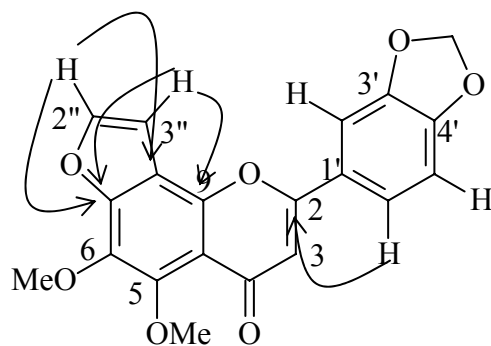


Figura 28: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-03 (2).



Lima, A.F.

6.4 Determinação estrutural de LA-SU-04

O fracionamento cromatográfico do extrato hexânico das cascas das raízes de *L. araripensis* possibilitou o isolamento de um metabólito secundário em forma de resina amarela o qual foi denominada de LA-SU-04 conforme item 5.6 Pág. 25.

O espectro de absorção na região do infravermelho (NaCl , cm^{-1}) (Fig. 30, Pág. 80) mostrou absorções em 2936 e 2842 cm^{-1} , características de deformação axial de ligação $\text{Csp}^3\text{-H}$; uma absorção em 1717 cm^{-1} referente à deformação axial de ligação C=O ; bandas esqueléticas em 1609 e 1505 cm^{-1} referentes a deformação axial de ligações C=C de compostos aromáticos, bem como absorções de deformação axial de ligação C-O na faixa de 1155 a 1078 cm^{-1} . Foi ainda observado, deformações angulares de ligação C-H em 762 cm^{-1} e deformações angulares fora do plano de ligação C=C de anel aromático em 564 cm^{-1} .

O espectro de RMN ^{13}C -CPD, (CDCl_3) (Fig. 31 Pág.81) de LA-SU-04 mostrou 19 linhas espectrais, duas delas (δ 131,85 e 113,66) com intensidade bastante elevada, indicativo de superposição de sinais. Esta suposição foi confirmada através do espectro HSQC, quando foi observado a correlação destes sinais com os sinais em δ 7,16 (2H, $\text{H}_{2'6'}$, d, $J=8,5$ Hz) e 6,68(2H, $\text{H}_{3'5'}$, d, $J=8,5$ Hz), cada um com integração para dois átomos de hidrogênio. Assim, LA-SU-04 apresenta 21 átomos de carbono em sua estrutura. Entre os sinais de carbono-13, 5 foram encontrados na região característica de carbono sp^3 , sendo 4 correspondentes a metoxilas, em δ 52,31, 55,33, 61,21 e 61,44; e 1 sinal correspondente a carbono metilênico em δ 40,96. Na região de carbono sp^2 , incluindo os sinais referentes a dois átomos de carbono, foi detectado 15 linhas espectrais, entre as quais uma carbonila de cetona conjugada em δ 195,47; e 5 sinais referentes a carbono oxigenado em δ 144,50, 144,55, 147,05, 155,39 e 158,79.

A comparação dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT (Fig.32 Pág. 81) permitiram determinar o padrão de hidrogenação correspondente a cada carbono: 4 carbonos metílicos (CH_3), 6 carbonos metínicos (CH), 1 carbono metilênico (CH_2) e 10 carbonos não-hidrogenados (C), conforme disposto na Tabela 39 (Pág. 76). A combinação destes dados com aqueles fornecidos pelo espectro de massa, obtido a 70 eV (Fig. 29 Pág. 80), o qual mostro o pico correspondente ao íon-molecular com razão massa/carga (m/z) 384 daltons, levou a proposição da fórmula molecular $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_7$, a qual mostra 12 graus de insaturação.

Tabela 39: Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-04.

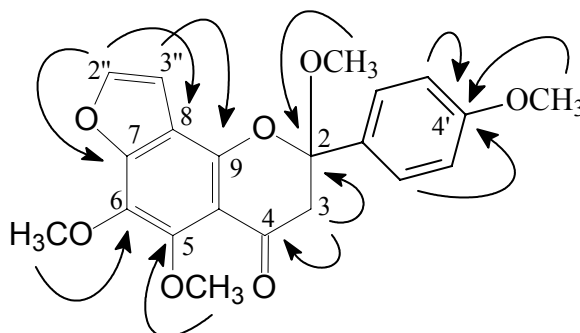
C	CH	CH ₂	CH ₃
109,75	106,39	40,96	52,31
113,76	113,66 (2x)		55,33
124,09	131,85 (2x)		61,21
125,14	144,55		61,44
125,32			
144,50			
147,05			
155,39			
158,79			
195,47			
10C	6CH	1CH ₂	4CH ₃
			<u>C₂₁H₂₀O₆</u>

O espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) (Fig.33-34 Pág.82) mostrou 4 singletos em δ 3,30 (3H, $\text{H}_{2-\text{MeO}}$, s) 3,69 (3H, $\text{H}_{6-\text{MeO}}$, s); 4,07(3H, $\text{H}_{6-\text{MeO}}$, s) e δ 4,18 (3H, $\text{H}_{5-\text{MeO}}$, s); o que corrobora com o espectro de carbono-13 quanto a existência de quatro metoxilas, e dois dubletos, com sinais centrados em δ 7,16 (2H, $\text{H}_{2'/6'}$, d, $J=8,5$ Hz) e 6,68 (2H, $\text{H}_{3'/5'}$, d, $J=8,5$ Hz), ambos com constante de acoplamento igual a 8,5 Hz, condizentes com a presença de um anel aromático *para*-substituído. Também foram evidenciados dois dubletos em δ 7,48 (1H, $\text{H}_{2''}$, d, $J=2$) e 6,86 (1H, $\text{H}_{3''}$, d, $J=2$), ambos com constante de acoplamento igual a 2 Hz, compatíveis com a presença de um anel furânico. Além desses sinais observou-se um duplo dubleto com sinal centrado em δ 3,21(2H, H_3 , $J = 29,5$ e $J= 14$ Hz) em acordo com o espectro de carbono quanto a presença de hidrogênios metilênicos.

Os dados espectrais até aqui apresentados, incluindo inclusive o número de insaturações, são consistentes com a estrutura de uma flavona furânica tetrametoxilada.

Através do espectro HSQC (Fig. 35, Pág. 83) foi possível associar de forma inequívoca, cada sinal de hidrogênio ao seu respectivo carbono e construir a Tabela 40 (Pág. 79). Ressaltam-se as correlações δ_C/δ_H : 144,51/7,48 (1H); 131,85/7,16 (2H); 113,66/6,68 (2H); 106,39/6,86 (1H) e 40,95/3,21 (2H), assim como as correlações em δ 3,30 (H_{2-MeO}); 3,69 (H_{4-MeO}), 4,07 (H_{6-MeO}) e 4,18 (H_{5-MeO}) com os sinais de carbono em δ 52,31 (2-MeO), 55,33 (4-MeO); 61,44 (6-MeO) e δ 61,21 (5-MeO), respectivamente.

No espectro HMBC (Figs 36-37-38, Pág. 83-84), o acoplamento observado entre o sinal de hidrogênio, referente a um grupo metoxila em δ_H 3,69 (3H, H_{4'-MeO}, s) com o sinal de carbono em δ_C 158,79, aliado as correlações dos hidrogênios em δ_H 6,68 (2H, H_{3/5}, d, $J=8,5$ Hz) e 7,16 (2H, H_{2/6}, d, $J=8,5$ Hz) com aquele sinal de carbono (158,79), permitiu posicionar o grupo metoxila 4'-OMe em C_{4'}. Este experimento também foi de fundamental importância na determinação de um grupo metoxila em C2. As correlações observadas entre os sinais de hidrogênio em δ_H 3,30 (H_{2OMe}) e 3,21 (2H₃) com o sinal de carbono em δ_C 109,75 (C2), assim como o sinal em δ_H 3,21 (2H₃) com o sinal de carbono em δ_C 195,47 permitiram posicionar de forma inequívoca o grupo metoxila 2-MeO em C2. Com base nos valores de deslocamento químico, inclusive das substâncias já isoladas neste trabalho, os dois grupos metoxilas restante foram posicionados no anel A. A metoxila em δ 6,44 (3H, H_{6MeO}, s) se correlacionou com o carbono com sinal em δ 125,14 (C6, 3J), mais protegido pelo efeito mesomérico causado por dois oxigênios *orto*, e o sinal da metoxila em δ 61,21 (3H, H_{5MeO}, s) se correlacionou com o carbono com sinal em δ 147,05 (C5, 3J).



Com base nos dados de RMN ^1H e ^{13}C apresentados à estrutura de LA-SU-04 foi determinada como sendo 2,4',5,6- tetrametoxi [2'',3'':7,8]-furanodihidroflavona, a qual não foi encontrada na literatura.

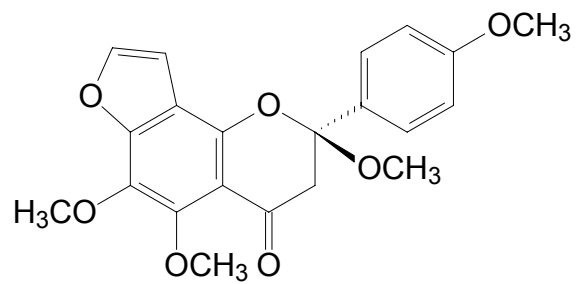


Tabela 40: Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-04, em CDCl_3 .

Átomo	δ_{C}	HSQC		HMBC	
		δ_{H}	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	$^4J_{\text{CH}}$
2	109,75		H ₃	H _{2-MeO} /H _{2'/6'}	
3	40,95	3,21(2H, dd, $J=14$ e $29,5$ Hz)			
4	195,47		H ₃		
5	147,05			H _{5MeO}	
6	125,14			H _{6MeO}	
7	155,39			H _{2''} /H _{3''}	
8	113,76		H _{3''}	H _{2''}	
9	144,50				
10	124,09				
1'	125,32			H ₃ e H _{3'/H_{5'}}	
2'	131,85	7,16 (1H, d, $J=8,5$ Hz)	H _{3'/5'}		H ₃
3'	113,66	6,68 (1H, d, $J=8,5$ Hz)			
4'	158,79		H _{3'/H_{5'}}	H _{2'/6'} e H _{4'-MeO}	
5'	113,66	6,68 (1H, d, $J=8,5$ Hz)			
6'	131,85	7,16 (1H, d, $J=8,5$ Hz)	H _{3'/5'}		
2''	144,51	7,48 (1H, d, $J=2$ Hz)			
3''	106,39	6,86 (1H, d, $J=2$ Hz)			
2-MeO	52,31	3,30 (3H, s)			
4'-MeO	55,33	3,69 (3H, s)			
5-MeO	61,21	4,18 (3H, s)			
6-MeO	61,44	4,07 (4H, s)			

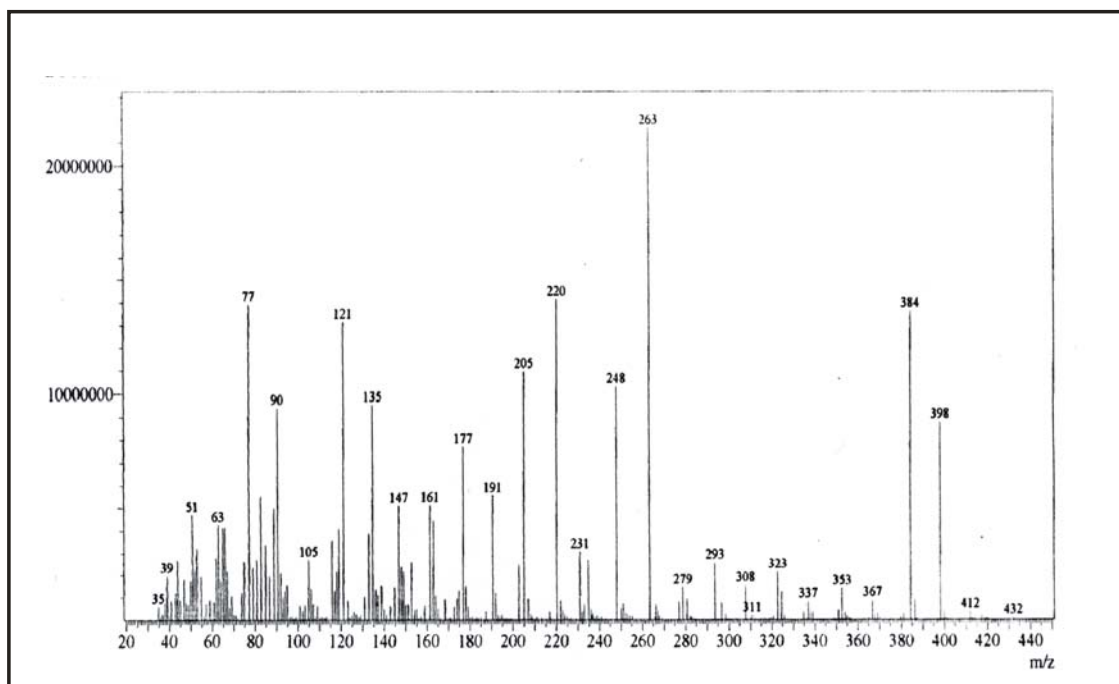


Figura 29: Espectro de Massa de LA-SU-04.

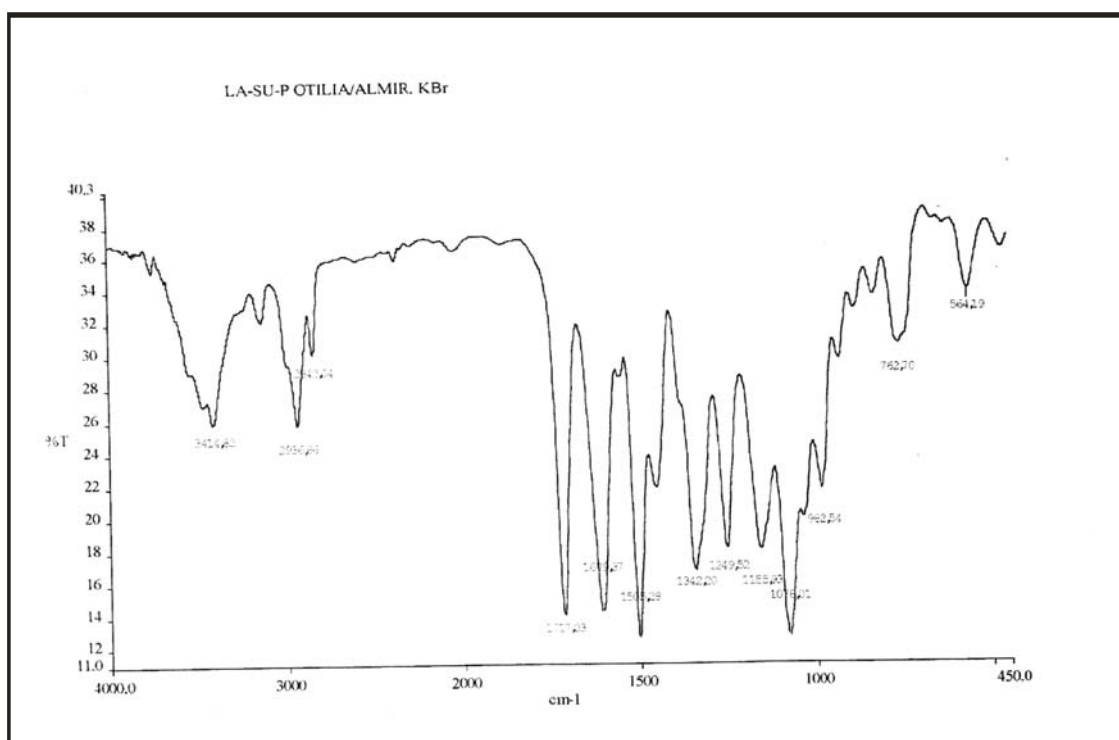


Figura 30: Espectro de Infravermelho de LA-SU-04.

Flavonoides de Lonchocarpus araripensis: Aspectos Químicos e Espectroscópicos

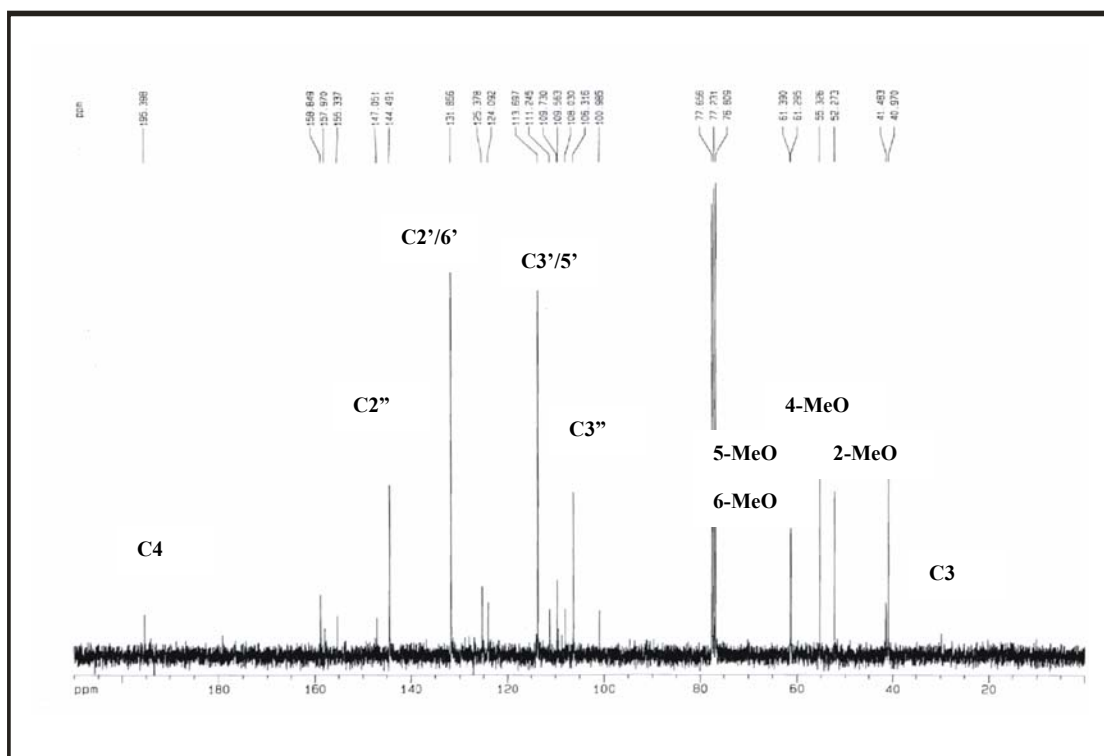


Figura 31: Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-04.

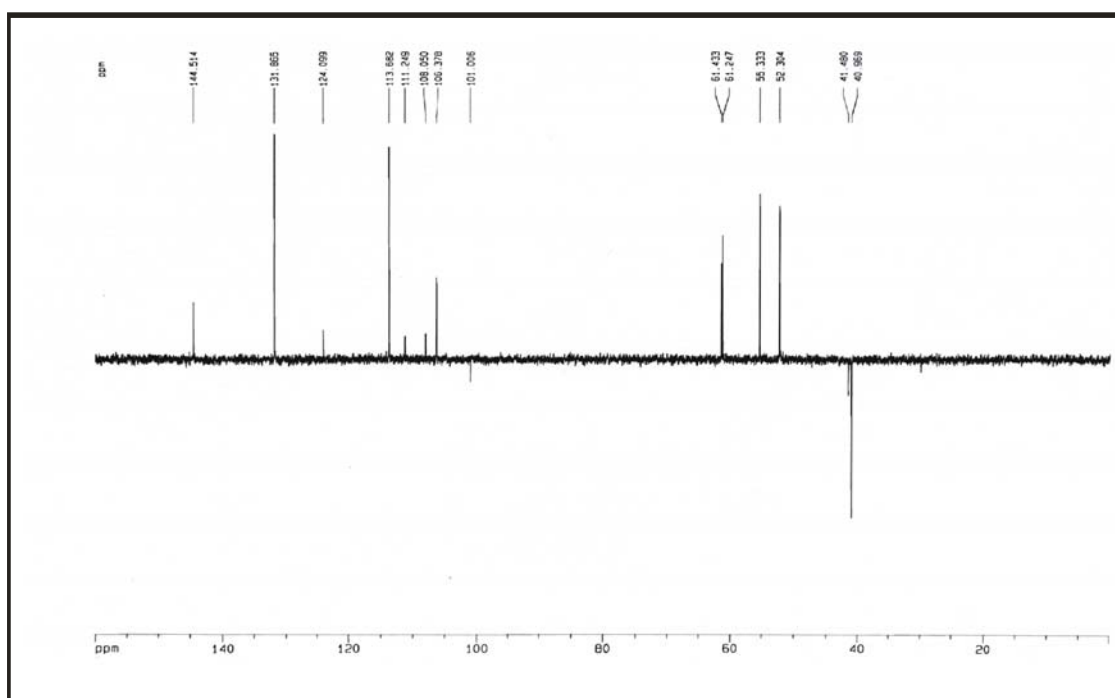


Figura 32: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-04.

Determinação Estrutural

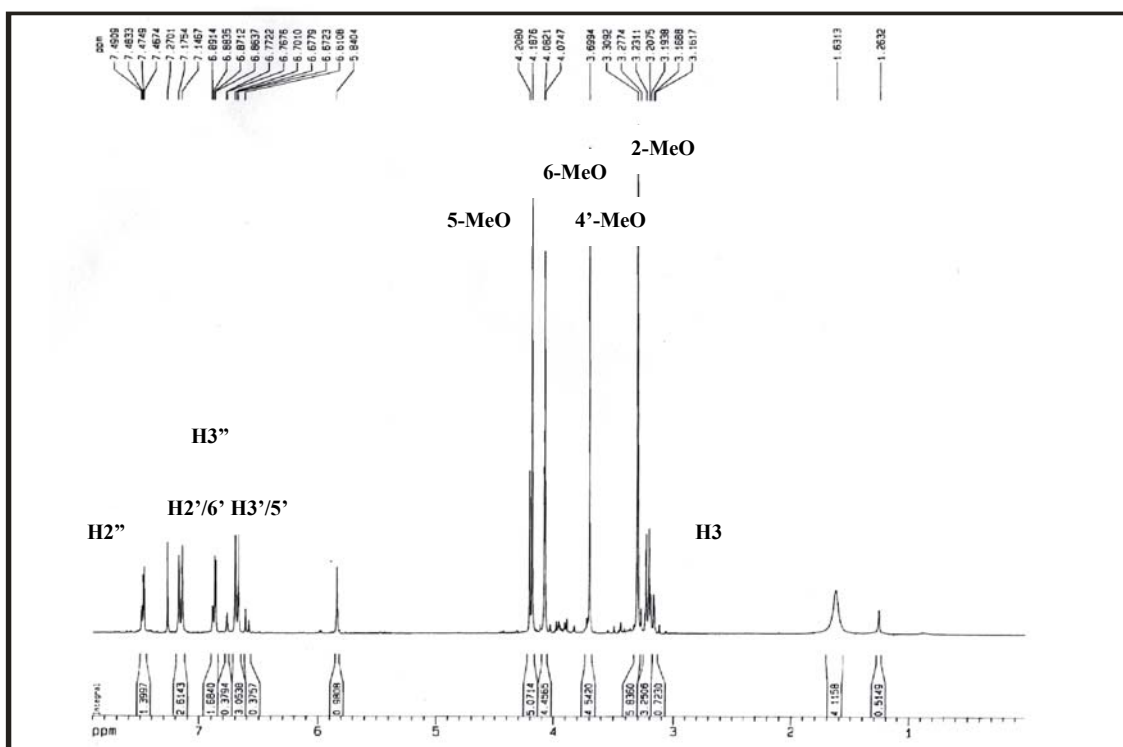


Figura 33: Espectro de RMN ^1H de LA-SU-04.

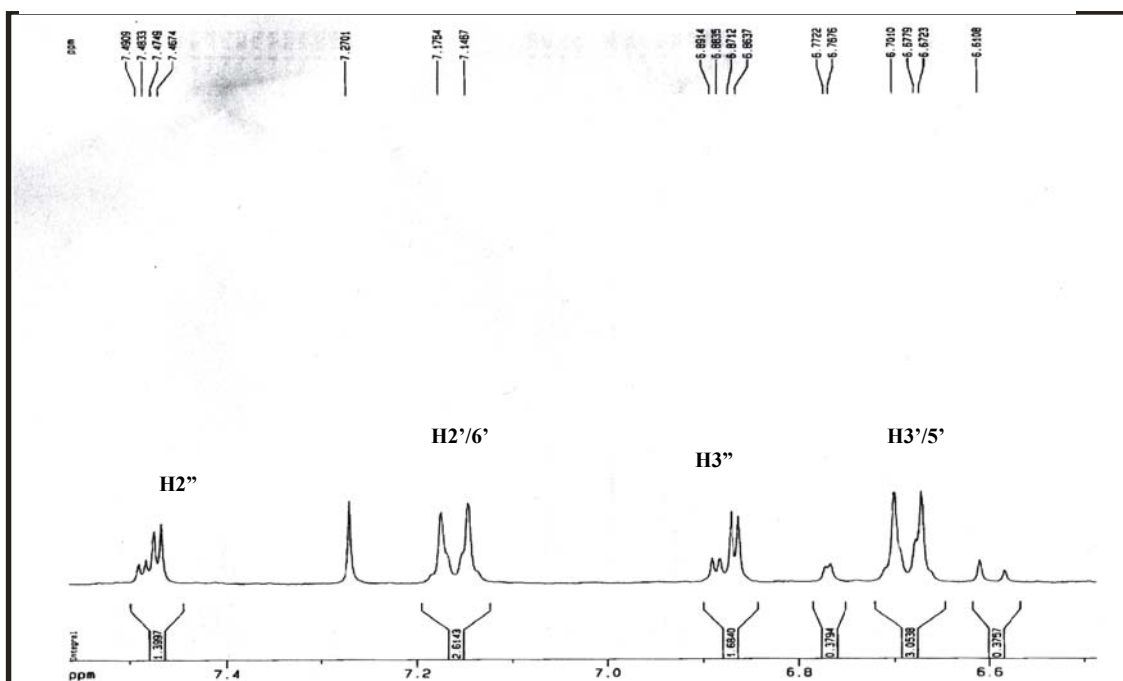


Figura 34: Espectro de RMN ^1H de LA-SU-04 (expansão).

Determinação Estrutural

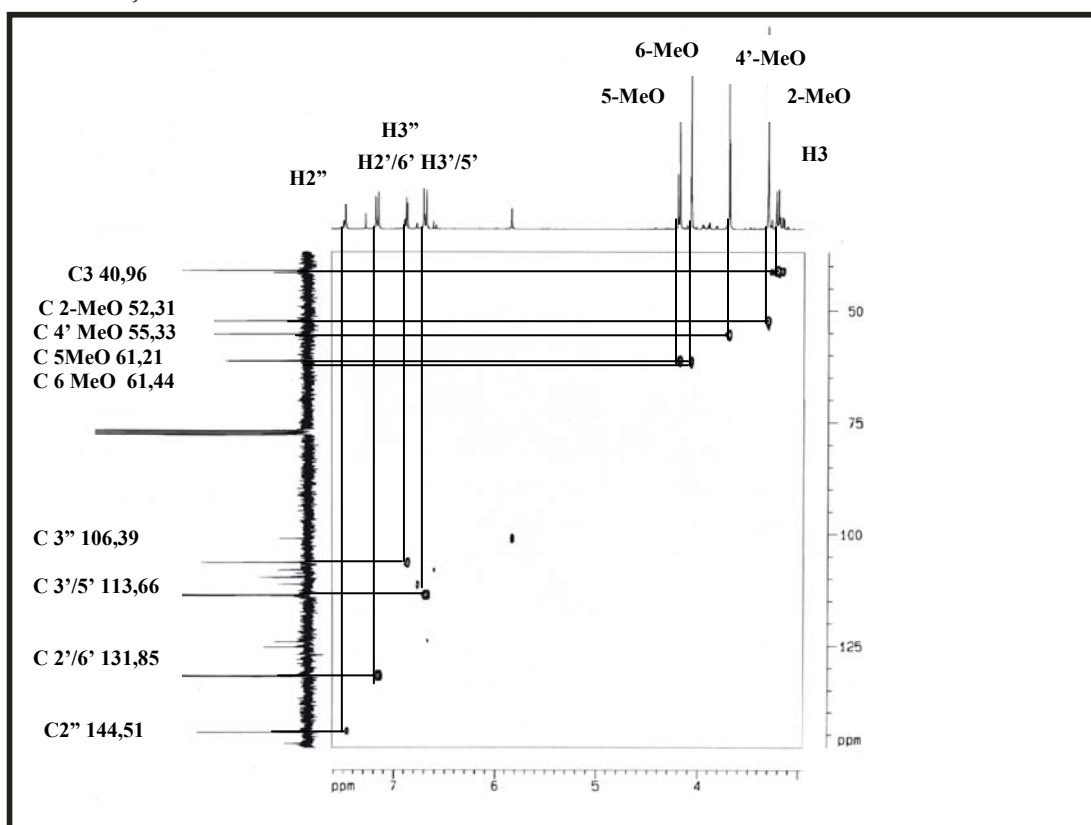


Figura 35: Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-04.

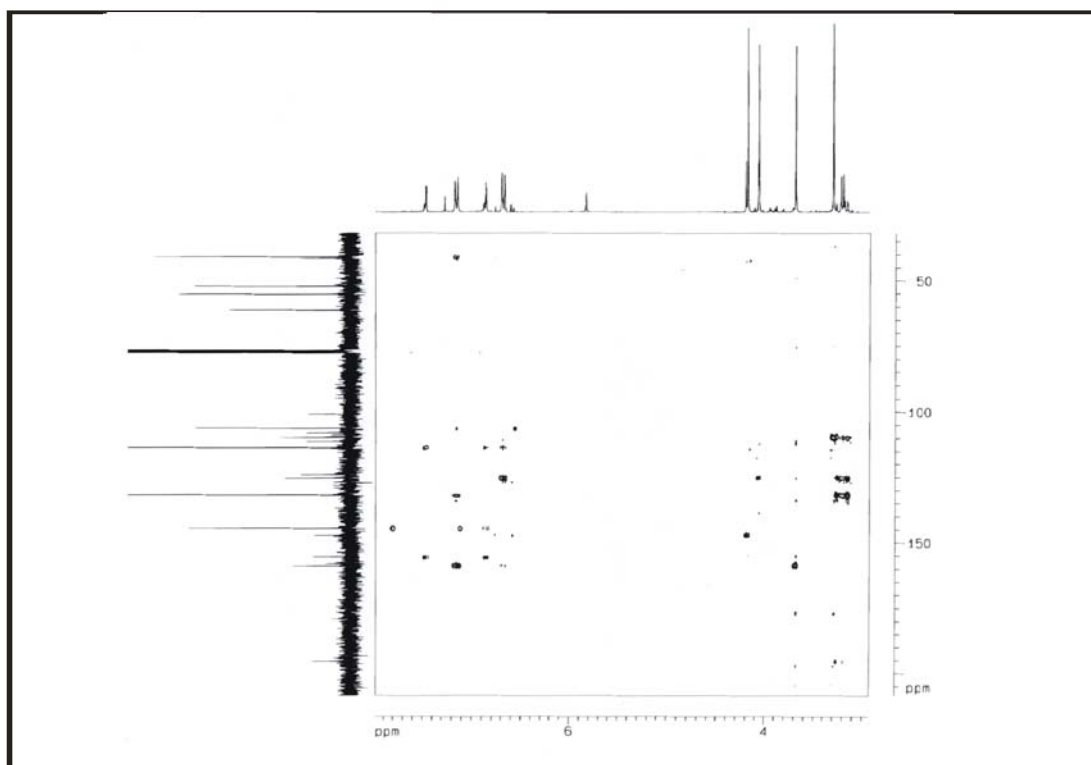


Figura 36: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-04.

Lima, A.F.

Flavonoides de Lonchocarpus araripensis: Aspectos Químicos e Espectroscópicos

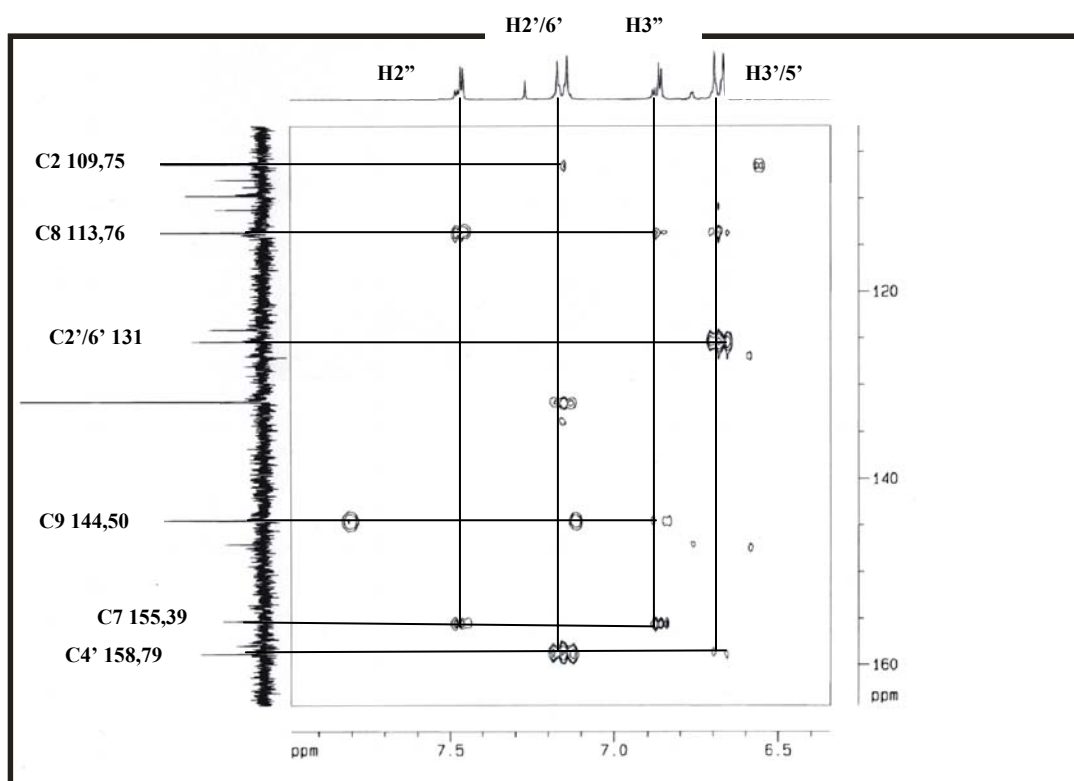


Figura 37: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-04 (expansão 01).

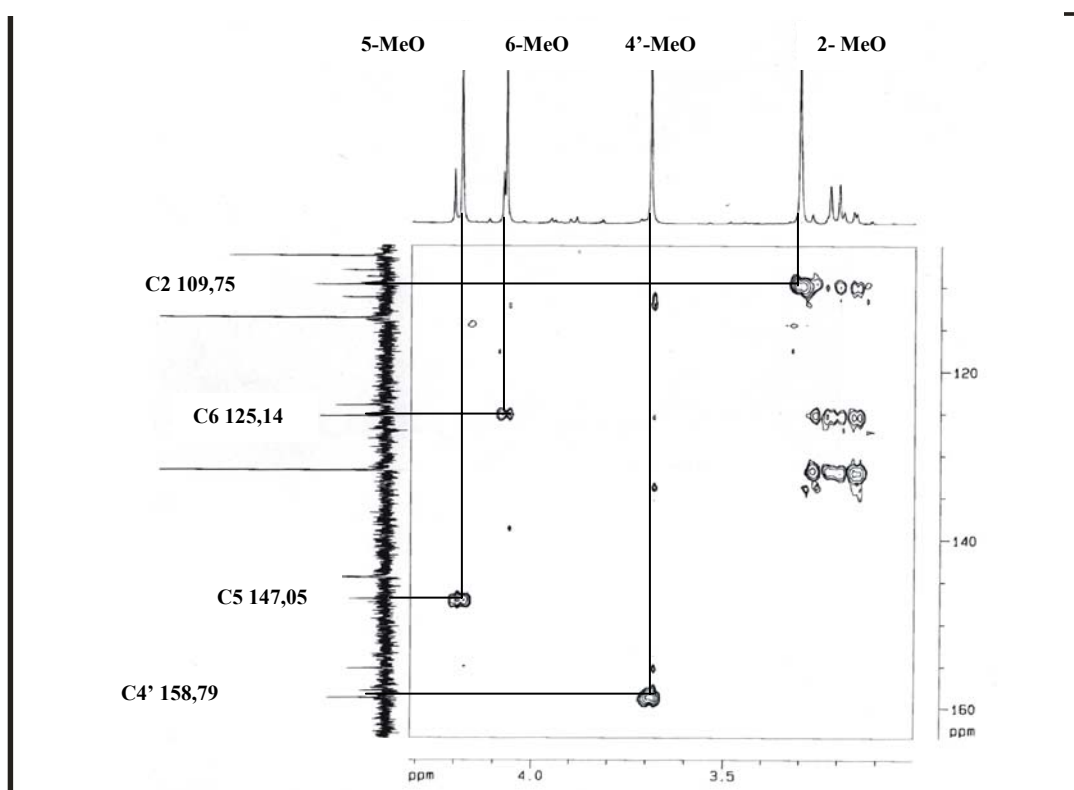


Figura 38: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-04 (expansão 02).

Lima, A.F.

6.5. Determinação estrutural de LA-SU-05.

Através do tratamento cromatográfico da fração CH_2Cl_2 (LAFD) das cascas das raízes de *L. araripensis* foi obtido um sólido esverdeado amorfo, como descrito no item 5.8 Pág. 27, que apresentou p.f 176-180 °C, o qual foi denominado LA-SU-05.

Através do espectro de absorção na região do infravermelho (NaCl , cm^{-1}) (Fig.39, Pág. 89) foi observado uma absorção em 2963 cm^{-1} , características de deformação axial de ligação C-H; uma absorção em 1693 cm^{-1} , referente a deformação axial de ligação C=O; as bandas em 1.608 , 1.542 e 1.477 cm^{-1} , são compatíveis com deformação axial de ligação C=C, um indicativo de compostos aromáticos. As bandas na faixa de 1116 e 1070 cm^{-1} ressaltam o caráter oxigenado de LA-SU-05.

O espectro de RMN ^{13}C -CPD, (CDCl_3) (Fig. 43, Pág. 91) de LA-SU-05 mostrou 19 linhas espectrais. Entre as quais, 14 sinais na região característica de carbono sp^2 , sendo 4 oxigenados em δ 144,74; 150,10; 150,62 e 152,43; um sinal característico de carbonila de cetona α - β insaturada em δ 190,98; 3 linhas espectrais em δ 60,39; 61,56 e 61,83 características de grupos metoxilas, além de 2 sinais na região característicos de átomos de carbono sp^3 oxigenados em δ 83,04 e 82,38. A comparação dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT (Fig. 44, Pág. 91) indicou 3 carbonos metílicos (CH_3), 8 carbonos metínicos (CH) e 8 carbonos não-hidrogenados (C), permitindo montar a Tabela 41 (Pág. 86). A intensidade dos sinais em δ 128,7 e 127,3 pode ser um indicativo de que cada um destes sinais corresponda a 2 átomos de carbono. Esta suposição foi confirmada através do espectro de HSQC (Fig. 45 Pag. 92), já que cada um destes sinais de carbono (δ 128,7 e 127,3) mostraram correlação com os sinais em δ 7,41 e 7,51, respectivamente, cada um com integração correspondente a dois átomos de hidrogênio.

A união dos dados revelados pelos espectros de RMN ^{13}C , juntamente com o espectro de massa (Fig. 40, Pág. 89), o qual revelou o pico do íon-molecular com razão massa/carga (m/z) em 354 daltons, levou a dedução da fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$, o qual apresenta 12 graus de insaturações.

Tabela 41: Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-05.

C	CH	CH ₃
110,5	82,4	60,39
116,00	83,02	61,56
130,00	105,1	61,83
136,94	127,3 (2x)	
150,10	128,7 (2x)	
150,62	128,96	
152,43	144,7	
190,98	-	
8C	9CH	3CH ₃
C₂₀H₁₈O₆		

O espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) (Fig.41, Pág. 90) de LA-SU-05 mostrou 3 singletos com sinais em δ 3,43 (3H, $\text{H}_{3-\text{MeO}}$, s), 4,04 (3H, $\text{H}_{5\text{MeO}}$, s) e 4,09 (3H, $\text{H}_{6\text{MeO}}$, s); confirmando a presença de três metoxilas. Um sistema aromático monosubstituído foi identificado através dos sinais centrados em δ 7,41 (3H, $\text{H}_{4'/3'/5'}$, m) e 7,51 (2H, $\text{H}_{2'/6'}$, d, $J=,25$ Hz). Dois dubletos foram evidenciados, um em δ 7,53 (1 H, $\text{H}_{2''}$, d, $J=1,5$ Hz), e outro em 6,94 (1H, $\text{H}_{3''}$, d, $J=1,5$ Hz), ambos com constante de acoplamento (J) igual 1,5 Hz, referentes a 2 hidrogênios característico de anel furânico. Além destes, identificou-se em δ 4,05 (1H, H_3 , d, $J=10,4$ Hz) e 5,36 (1H, H_2 , d, $J=10,4$ Hz), sinais correspondente a hidrogênios carbinólicos.

O espectro COSY de LA-SU-05 (Fig.42, Pág. 90) mostrou claramente o acoplamento entre os sinais de hidrogênio em δ 7,53 (1H, $\text{H}_{2''}$, d, $J=1,5$ Hz) e 6,94 (1H, $\text{H}_{3''}$, d, $J= 1,5$ Hz), bem como o acoplamento entre os sinais de hidrogênio em δ 4,05 (1H₃, d, $J=10,4$ Hz) 5,36 (1H₂, d, $J=10,4$ Hz), revelando adjacências destes hidrogênios.

Através do espectro HSQC (Fig. 45, Pág. 92) foi possível associar cada sinal de hidrogênio ao seu respectivo carbono conforme mostrado na Tabela 42 (Pág. 88).

O espectro HMBC (Figs. 46 e 47, Pág. 93-94) revelou correlações entre os sinais de hidrogênio em δ 3,43 (3H, H_{3-OMe}, s) e 5,36 (1H, H₂, d, $J=10,4$) com o sinal de carbono em δ 83 (C3, 3J), assim como a correlação do sinal de hidrogênio em δ 5,36 (H₂) com o sinal de carbono em δ 190,9 (C₄, 3J), possibilitando desta forma a localização de um grupo metoxila em C3. Foi verificado também as correlações entre os sinais de hidrogênio em δ 4,09 (H_{5-OMe}) e 4,04 (H_{6-OMe}) com os sinais de carbono em δ 150,06 (C₅, 3J) e 130,00 (C₆, 3J), indicando como substituintes destes carbonos, grupos metoxilas. O carbono C6 possui sinal em δ 130, mais protegido pelo efeito mesomérico por estar *orto* a dois oxigênios, e o C5 possui sinal em δ 150,6. Além das correlações já expostas merece destaque o acoplamento entre o hidrogênio em δ 5,36 (1H, H₂, d, $J=10,4$) com os carbonos em δ 127,3 (C_{2'}, 2J) e 128,7 (C_{3'}, 3J), com o qual podemos determinar a ligação do anel aromático ao carbono C₂.

Os dados expostos e discutidos levaram a concluir que LA-SU-05 se trata de uma flavona de nome 3,5,6-trimetoxi-[2'',3'':7,8]-furanodi-hidroflavona, sendo relatado pela primeira vez na espécie.

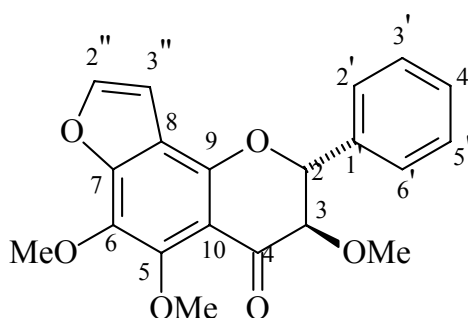


Tabela 42: Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-05, em CDCl_3 .

C	δ_{C}	HSQC		HMBC	
		δ_{H}	2J	3J	
2	82,4	5,36 (1H, d, $J=10,4$ Hz)	H ₃		
3	83,00	4,05 (1H, d, $J=10,4$ Hz)	H ₂	H _{3-OMe}	
4	190,9		H ₃	H ₂	
5	150,6			H _{5-OMe}	
6	130,00			H _{6-OMe}	
7	152,4		H _{2''}	H _{3''}	
8	116,00		H _{3''}	H _{2''}	
9	150,1				
10	110,5				
1'	136,9		H ₂	H ₃	
2'	127,3	7,51 (1H, d, $J=2,2$ Hz)	H _{3'/5'}	H _{4'}	
3'	128,7	7,41 (1H, m)	H _{2'/6'/H_{4'}}		
4'	128,9	7,41 (1H, m)	H _{3'/5'/H_{2'/6'}}		
5'	128,7	7,41 (1H, m)	H _{2'/6'/H_{4'}}		
6'	127,3	7,51 (1H, d, $J=2,2$ Hz)	H _{3'/5'}	H _{4'}	
2''	144,7	7,53 (1H, d, $J=1,5$ Hz)			
3''	105,1	6,94 (1H, d, $J=1,5$ Hz)			
3-OMe	60,39	3,43 (3H, s)			
5-OMe	61,83	4,09 (3H, s)			
6-OMe	61,56	4,04 (3H, s)			

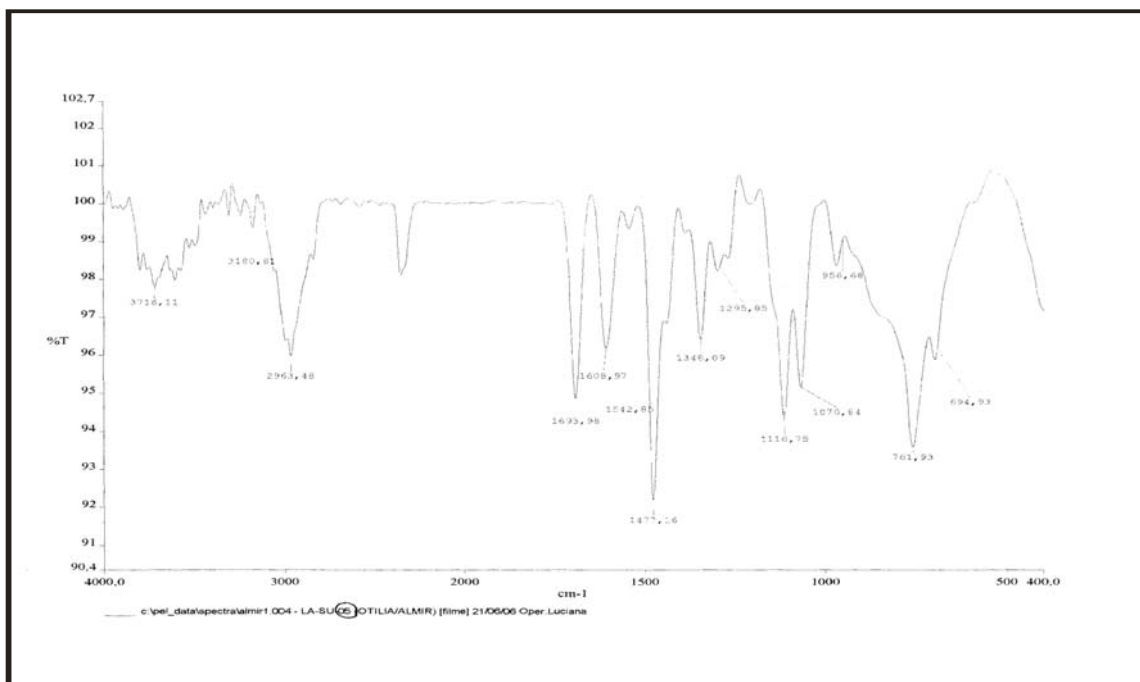
Determinação Estrutural

Figura 39: Espectro de Infravermelho de LA-SU-05.

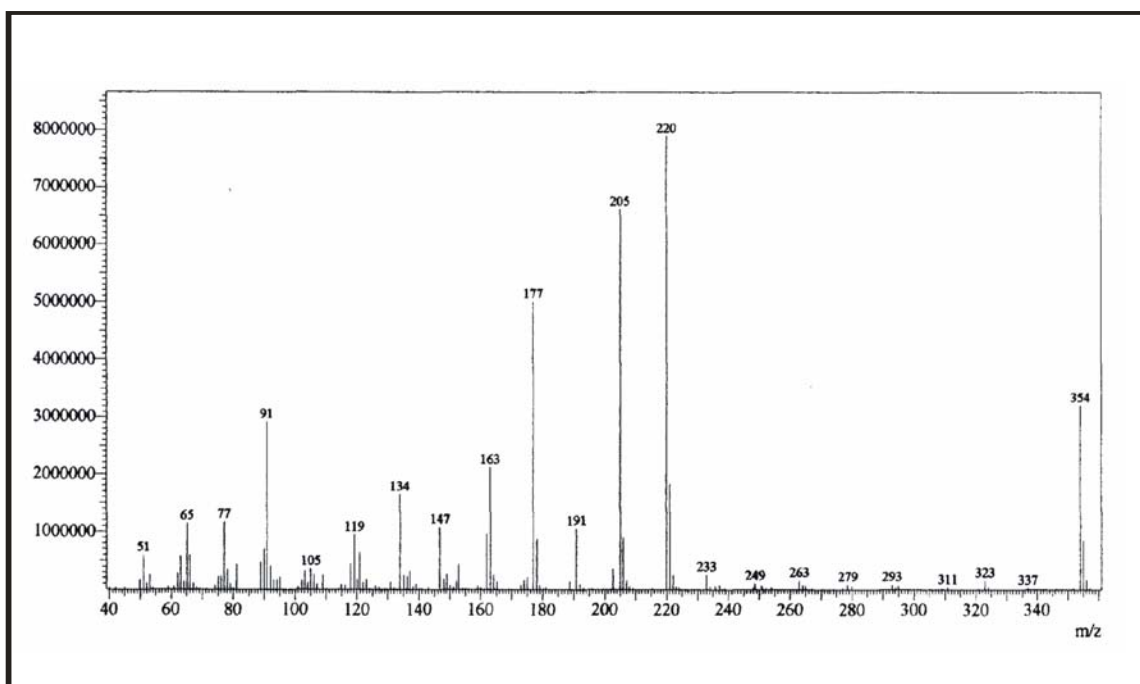
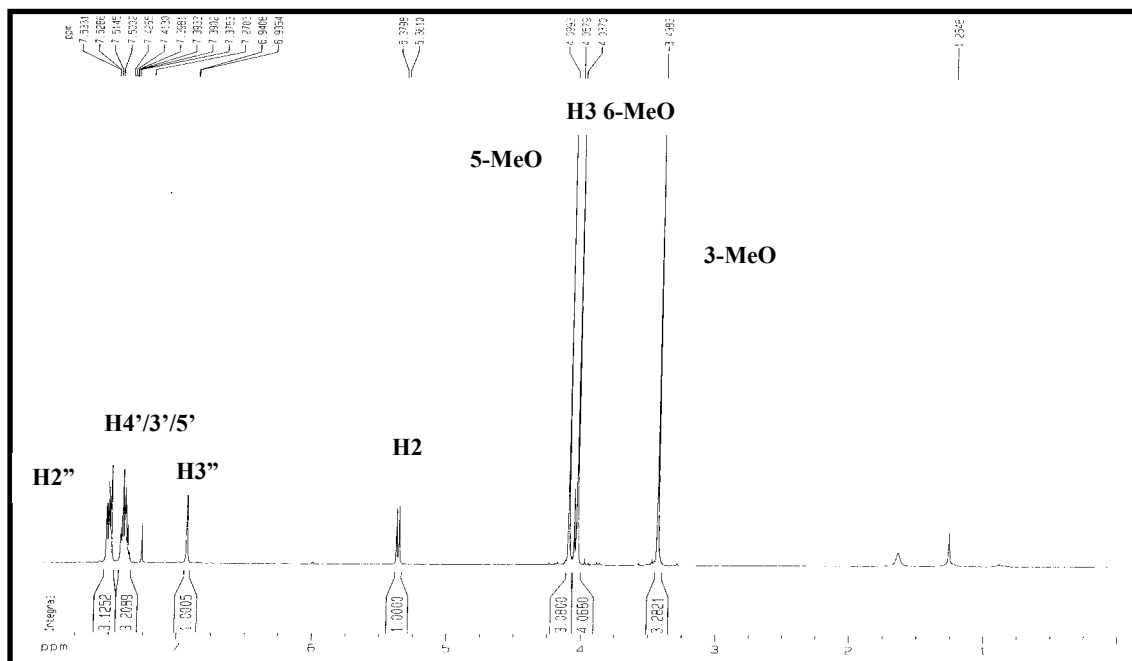


Figura 40: Espectro de Massa de LA-SU-05.

Lima, A.F.



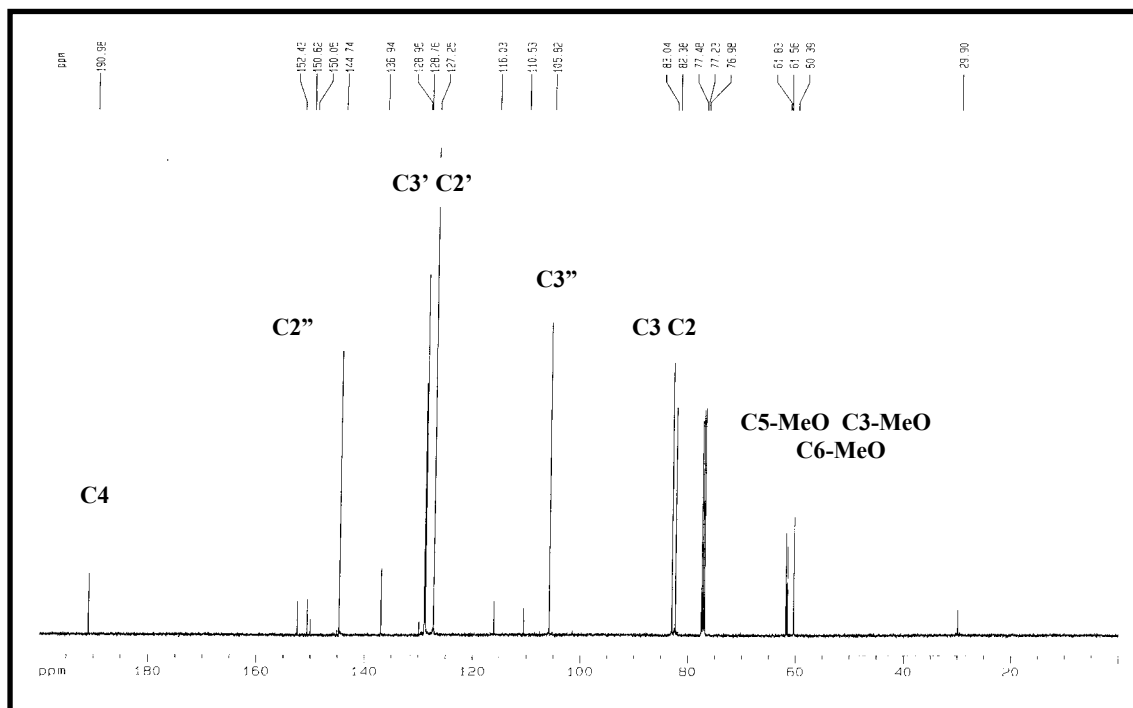


Figura 43: Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-05.

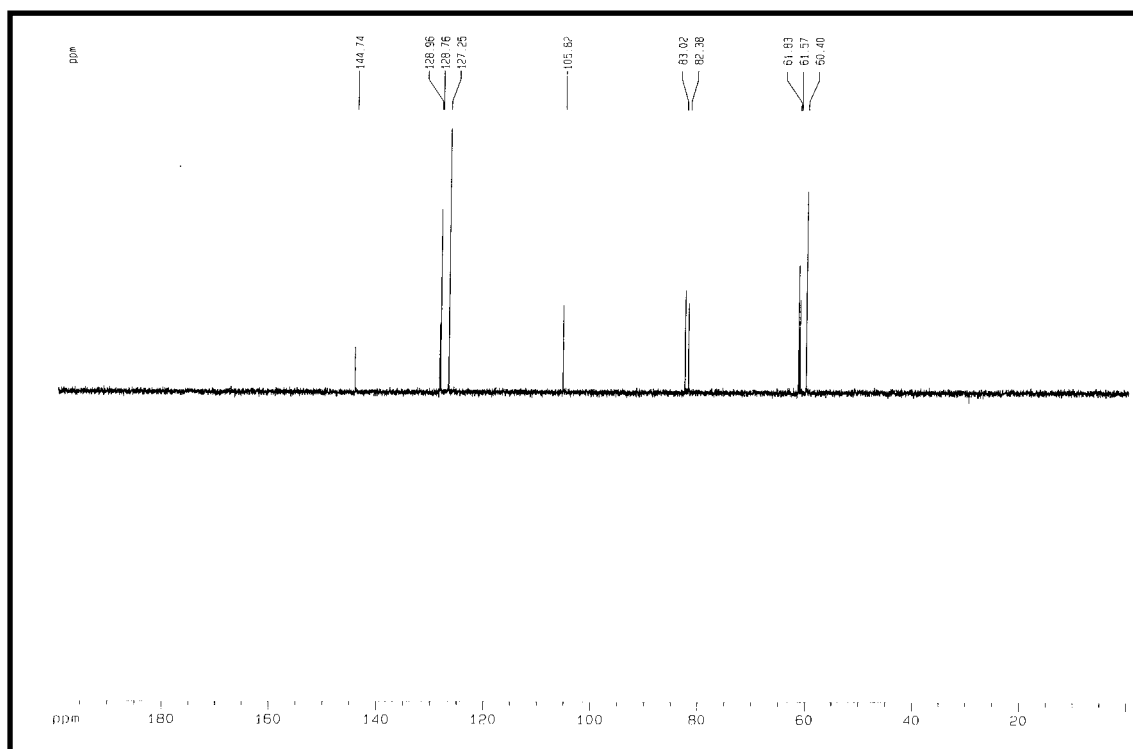


Figura 44: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-05.

Lima, A.F.

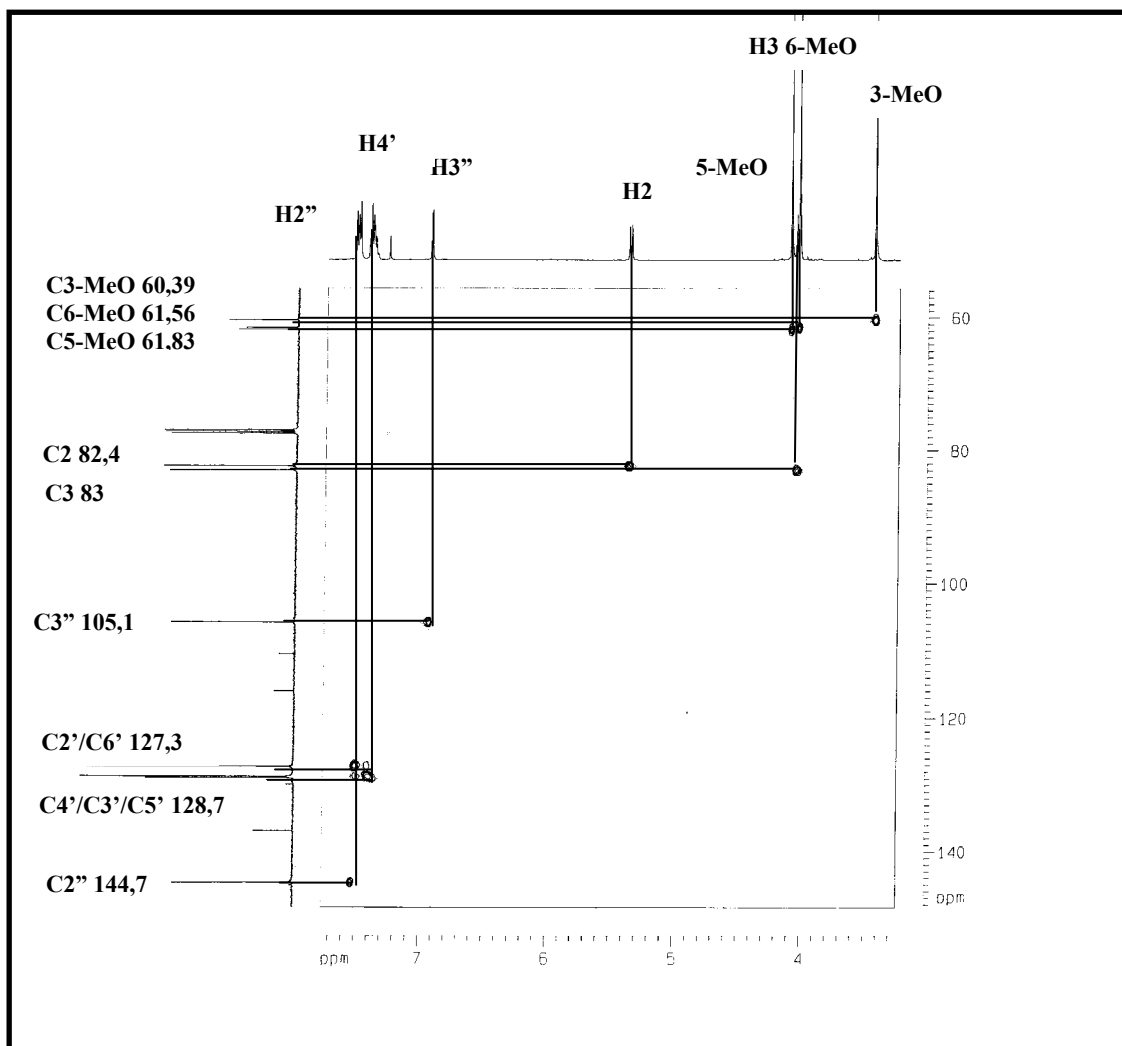
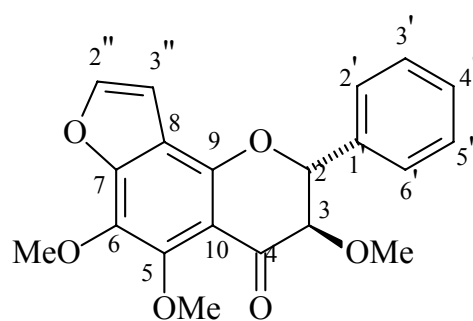


Figura 45: Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-05.



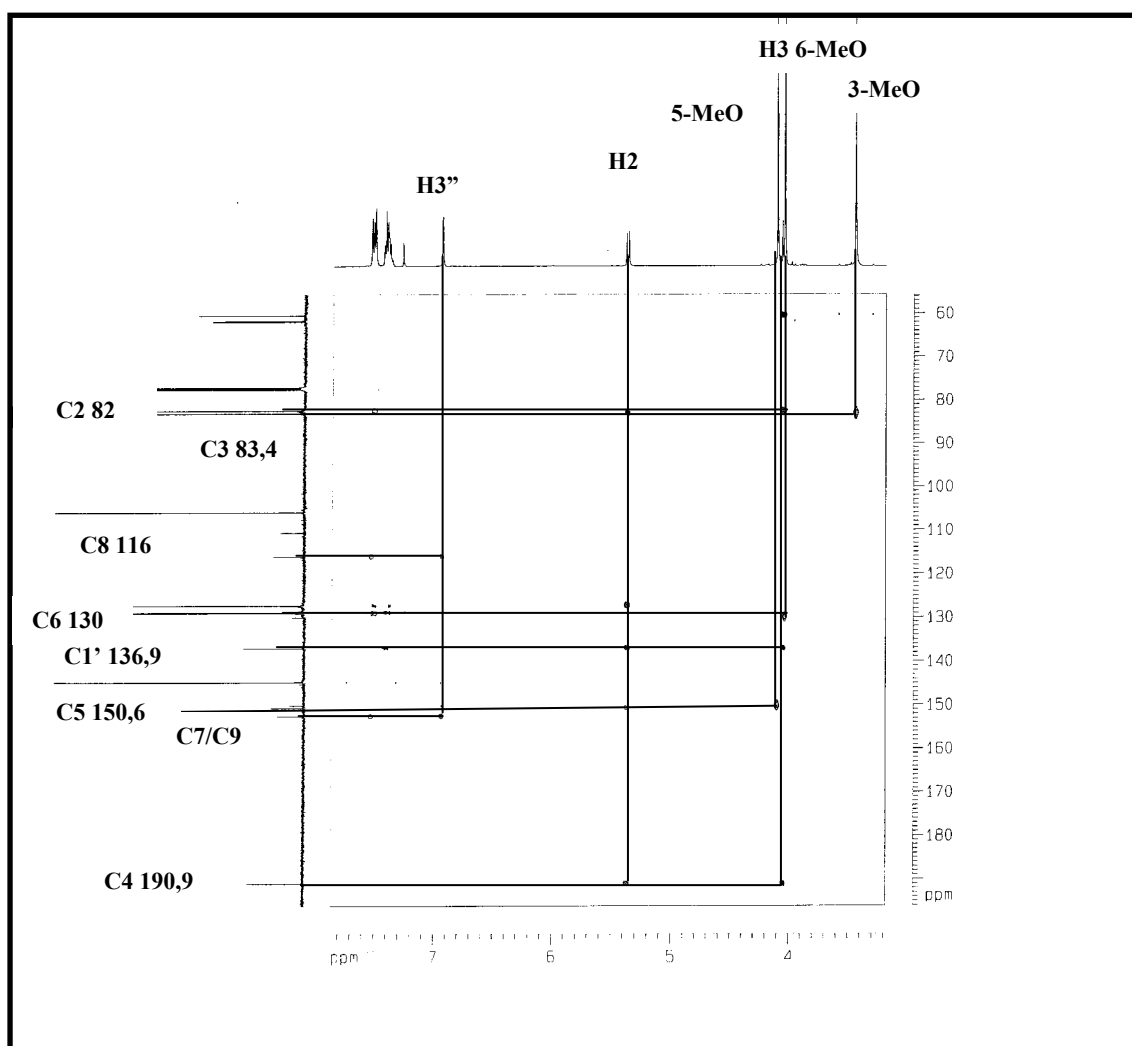
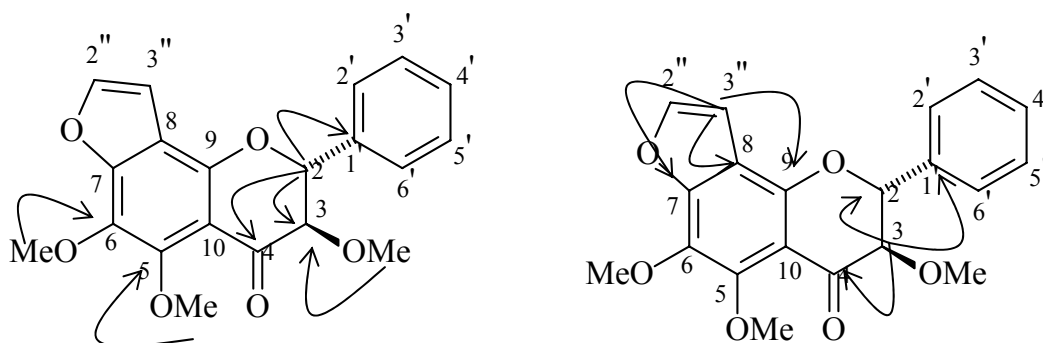


Figura 46: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-05.



Lima, A.F.

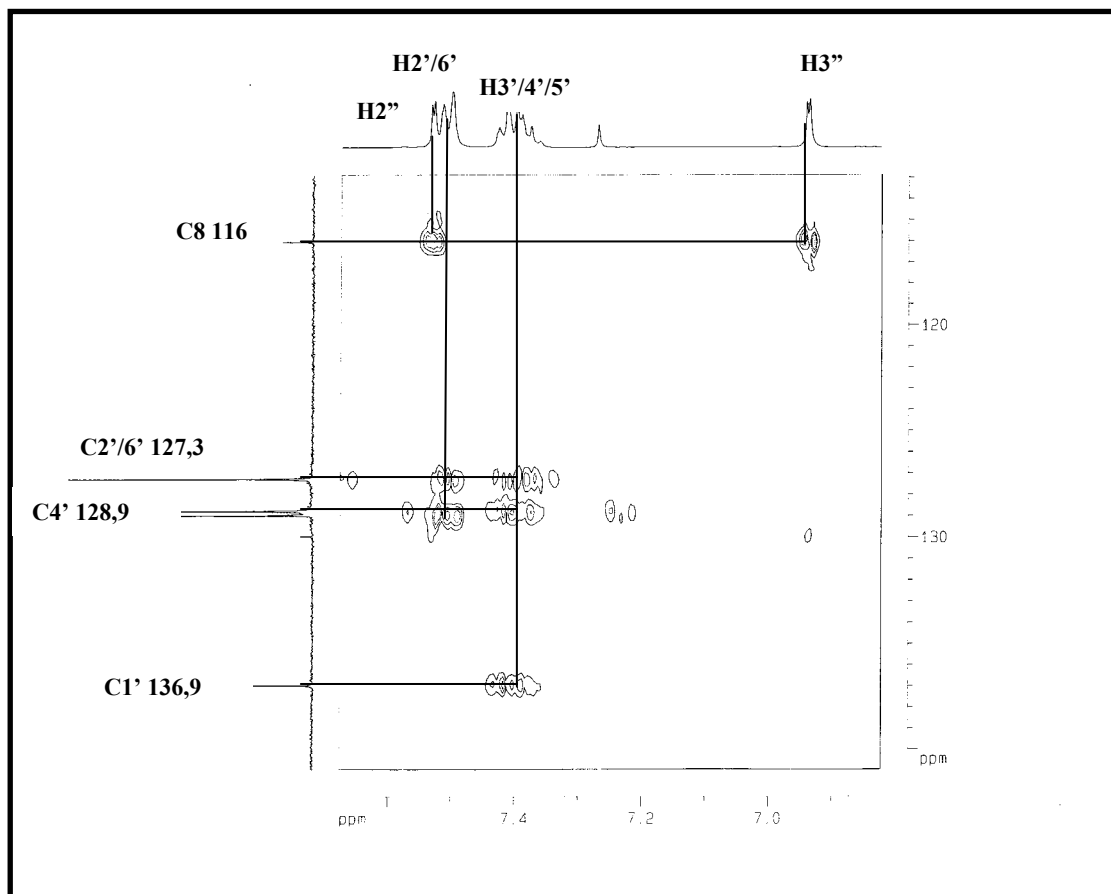
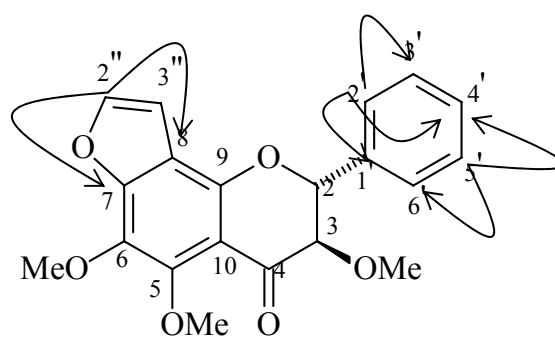


Figura 47: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-05 (expansão).



Lima, A.F.

6.6. Determinação estrutural de LA-SU-06.

Através do tratamento cromatográfico da fração CH₂Cl₂ (LAFD) das cascas das raízes de *L. araripensis* foi obtido um sólido branco como mostra o item 5.9 Pág. 29, que devido a decomposição da amostra não foi possível determinar seu ponto de fusão, denominado LA-SU-06.

O espectro de RMN ¹³C-CPD (CDCl₃) (Fig. 49, Pág.100) de LA-SU-06 mostrou 17 linhas espectrais, onde 12 correspondem a carbono sp² e 5 a carbono sp³, incluindo 2 grupos metoxilas (δ 55,61 e 55,76).

A análise comparativa entre os espectros de RMN ¹³C-CPD e DEPT 135 (Fig.50, Pág. 100) indicou 2 carbonos metílicos oxigenados, 7 carbonos metínicos, 2 carbonos metilênicos, sendo 1 oxigenado, e 7 carbonos não-hidrogenados, incluindo um sp³ e oxigenado, permitindo deste modo montar a Tabela 43 (Pág. 95), e chegar a dedução da formula molecular C₁₇H₁₆O₅, a qual apresenta 10 graus de insaturação.

Tabela 43: Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ¹³C-CPD e DEPT 135 de LA-SU-06.

C	CH	CH ₂	CH ₃
69,82	85,20	69,96	55,61
112,66	97,35		55,76
120,34	101,93		
156,04	107,95		
161,17	110,04		
161,33	124,06		
162,82	132,11		
7C	7CH	1CH₂	2CH₃
			C₁₇H₁₆O₅

Exceto os sinais correspondentes aos grupos metoxilas, os demais sinais são típicos de pterocarpanos, onde 12 representam dois anéis aromáticos δ (97,35; 101,93; 107,95; 110,04; 112,66; 120,34; 124,06; 132,11; 156,04; 161,17; 161,33; e 162,82) e os 3 sinais em δ 85,20; 69,82 e 69,96 são referentes aos carbonos dos anéis heterocíclicos.

O espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) (Fig.48 e 51, Pág. 99 e 101) de LA-SU-06 mostrou 2 singletos com sinais em δ 3,78 (3H, $\text{H}_{3\text{OMe}}$, s) e 3,77 (3H, $\text{H}_{9\text{OMe}}$, s), confirmando a presença de duas metoxilas. O conjunto de sinais representado pelo singlete em δ 5,32 (1H, $\text{H}_{11\text{a}}$, s), os dubletos em δ 4,22 (1H, $\text{H}_{6\text{a}}$, d, $J=11,5$ Hz) e 4,03 (1H, $\text{H}_{6\text{b}}$, d, $J=11,5$ Hz) são característicos do sistema ABMX de esqueleto de pterocarpano [PACHLER, 1967]. A presença de dois anéis aromáticos tetrassubstituídos foi evidenciada pelos sinais em δ 6,42 (1H, H_{10} , d, $J=1,8$ Hz); 7,26 (1H, H_7 , d, $J=6,75$ Hz) e 6,54 (1H, H_8 , dd, $J=1,8$ e $J=8,5$ Hz); e pelos sinais em δ 7,41 (H_1 , d, $J=8,5$ Hz); 6,66 (H_2 , dd, $J=2$ e $J=8,5$ Hz) e 6,46 (H_4 , d, $J=2$ Hz).

Através do espectro HSQC (Fig. 52, Pág. 101) foi possível a associação inequívoca de cada hidrogênio ao seu respectivo carbono, conforme pode ser observado na Tabela 44 Pág. 98.

O espectro HMBC (Figs. 53-54, PágS.102-103) revelou as correlações entre os sinais de hidrogênio em δ 3,78 (3H, $\text{H}_{9\text{OMe}}$, s) e 3,77 (3H, $\text{H}_{3\text{OMe}}$, s) com os sinais de carbono em δ 162,82 (C_9 , 3J) e 161,33 (C_3 , 3J), indicando grupos metoxilas como substituintes destes carbonos. As correlações dos sinais em δ 6,42 (H_{10}) e 6,54 (H_8) com o carbono em δ 162,82 (C_9 , 2J) e do sinal em δ 7,26 (H_7) com o carbono em δ 162,82 (C_9 , 3J), confirmam o posicionamento de 9-OMe. Da mesma forma, as correlações dos hidrogênios com sinal em δ 6,46 (H_4) e 6,66 (H_2) com o carbono em δ 161,33 (C_3 , 2J), juntamente com a correlação do sinal em δ 7,41 (H_1) com o carbono em δ 161,33 (C_3 , 3J) confirmam o posicionamento de 3-OMe. O posicionamento de um grupo hidroxila em C_6a foi possível através da correlação a 2 ligações dos hidrogênios em δ 4,22 ($\text{H}_{6\text{a}}$) e 5,32 ($\text{H}_{11\text{a}}$) com o carbono em δ 77,23 (C_6a).

Os dados expostos e discutidos levaram a concluir que LA-SU-06 se trata do pterocarpano 6a-hidroxi-medicarpina, o qual esta sendo relatado pela primeira vez no Gênero *Lonchocarpus*. É importante ressaltar que devido à decomposição da amostra em clorofórmio deuterado, não foi possível à obtenção dos espectros de IV e EM.

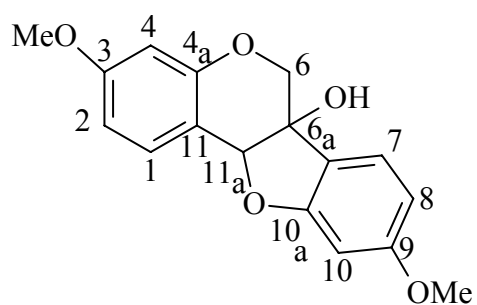


Tabela 44: Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-06, em CDCl_3 .

C	δ_{C}	HSQC		HMBC	
		δ_{H}	^2J	^3J	
1	132,11	7,41 (H ₁ , d, $J=8,5$ Hz)	H ₂	H _{11a}	
2	107,95	6,66 (H ₂ , dd, $J=2$ e $J=8,5$ Hz)		H ₄	
3	161,33		H ₄ /H ₂	H ₁ /H _{3-OMe}	
4	101,93	6,46 (H ₄ , d, $J=2$ Hz)		H ₂	
4a	156,04		H ₄	H ₁ /H _{6$\alpha\beta$} /H _{11a}	
6	69,96	4,03 (H _{6β} , d, $J=11,5$ Hz) 4,22 (H _{6α} , d, $J=11,5$ Hz)			
6a	69,82			H _{6$\alpha\beta$} /H _{11a}	
7a	120,34		H ₇	H ₆ /H ₈ /H _{11a} /H ₁₀	
7	124,06	7,26 (H ₇ , d, $J=8,5$ Hz)			
8	110,04	6,54 (H ₈ , dd, $J=1,8$ e $J=8,5$ Hz)			
9	162,82		H ₁₀ /H ₈	H _{9-OMe} /H ₇	
10	97,35	6,42 (H ₁₀ , d, $J=1,8$ Hz)			
10a	161,17		H ₁₀	H _{11a} /H ₇	
11a	85,20	5,32 (1H, s)		H _{6$\alpha\beta$} /H ₁	
11	112,66			H _{11a} /H ₄	
3-MeO	55,76	3,77 (3H, s)			
9-MeO	55,61	3,78 (3H, s)			

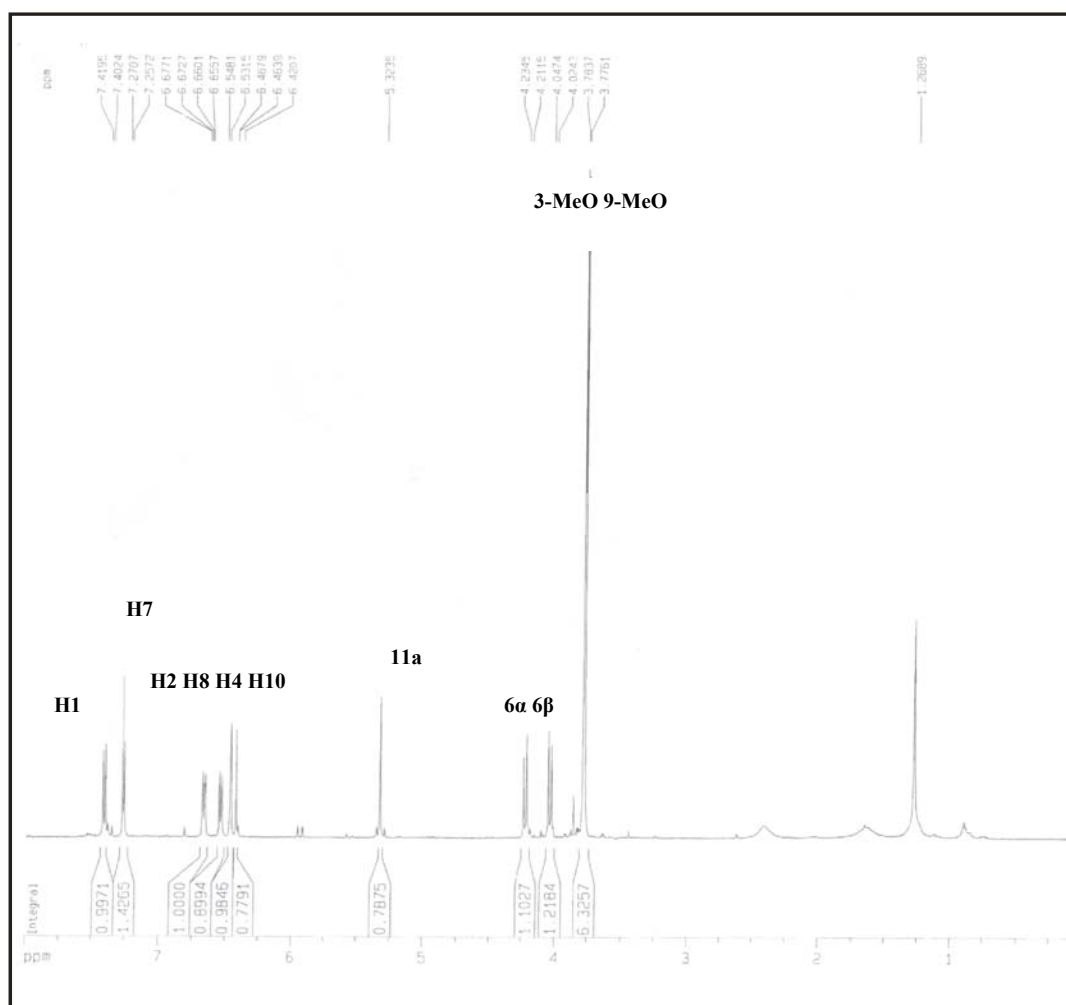
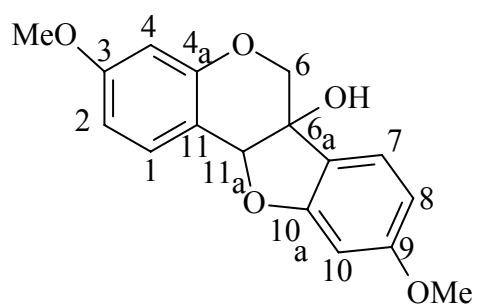


Figura 48: Espectro de RMN ^1H de LA-SU-06.



Lima, A. F.

Determinação Estrutural

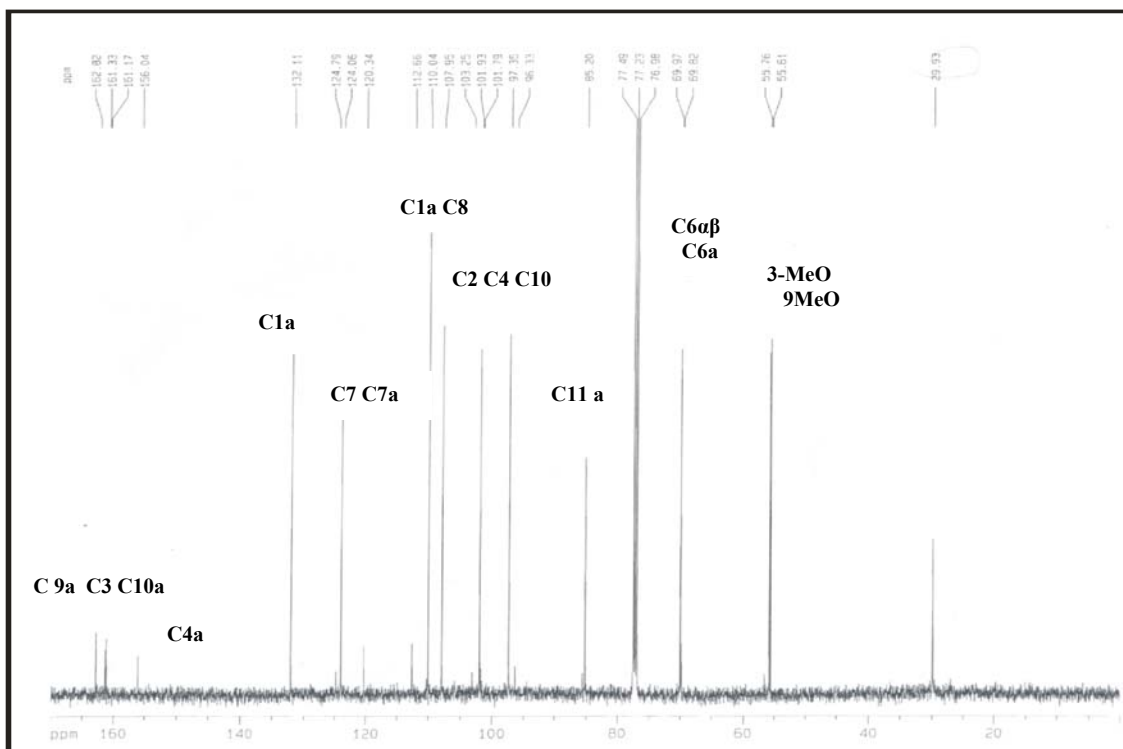


Figura 49: Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-06.

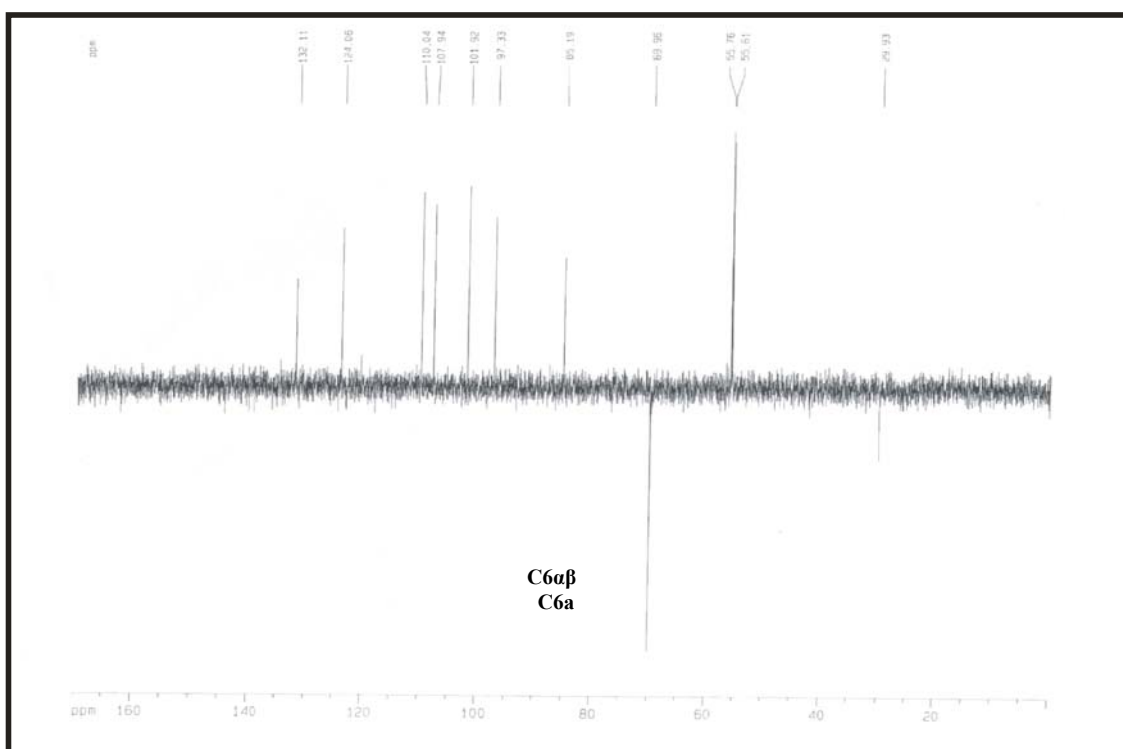


Figura 50: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-06.

Lima, A. F.

Flavanoides de Lonchocarpus araripensis: Aspectos Químicos e Espectroscópicos

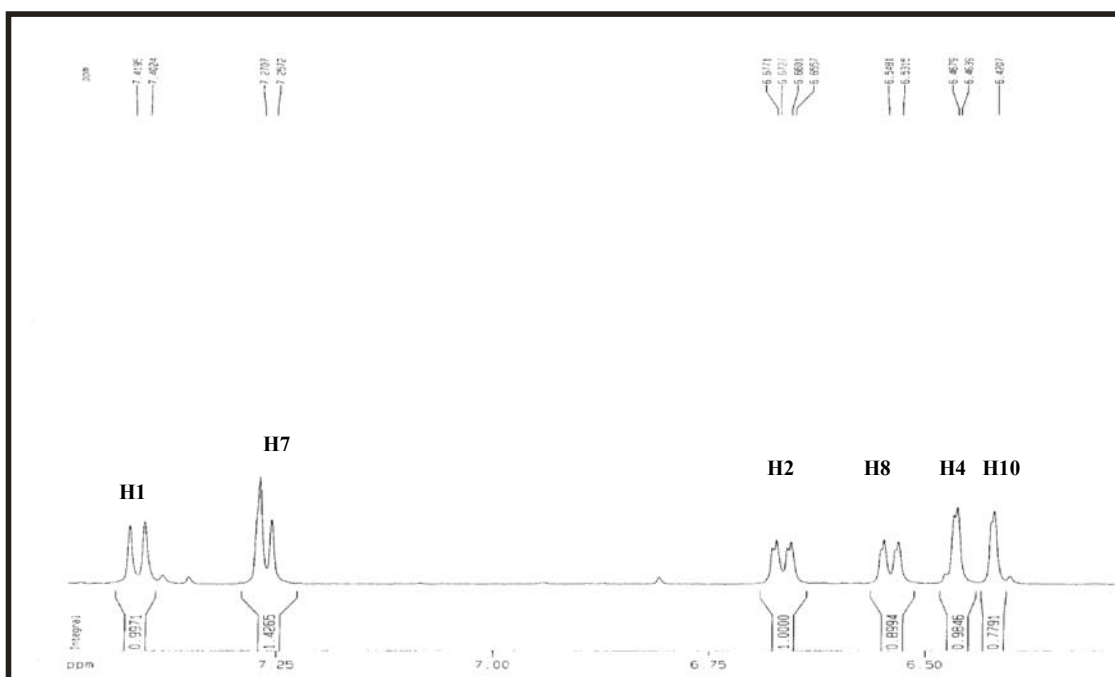


Figura 51: Espectro de RMN ^1H de LA-SU-06 (expansão).

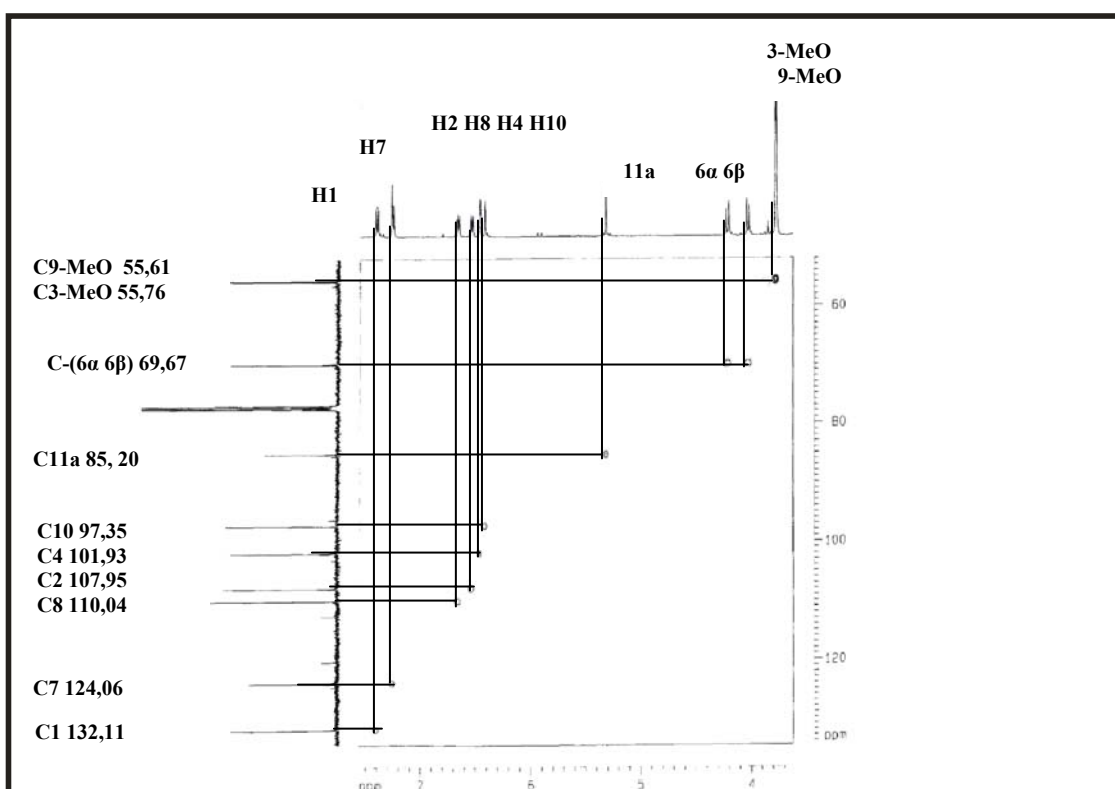


Figura 52: Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-06.

Lima, A. F.

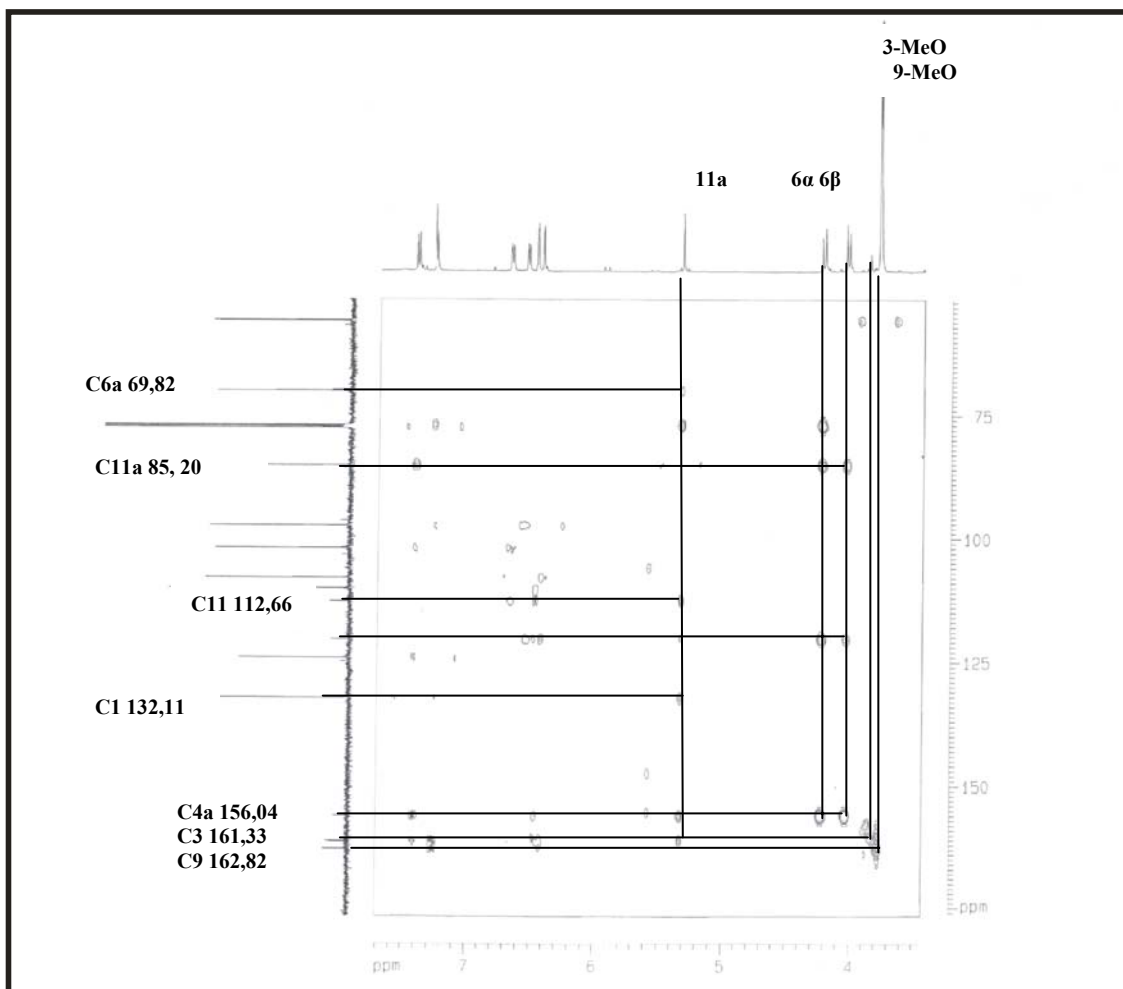
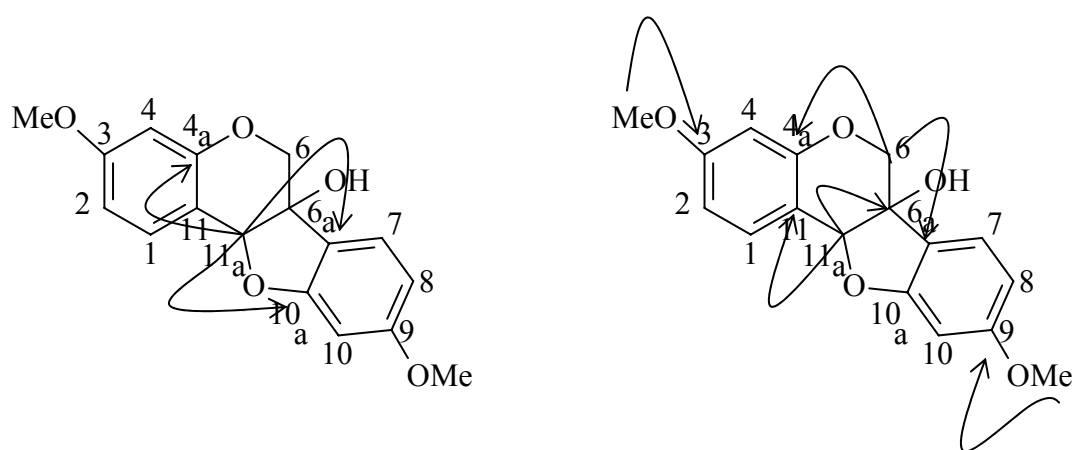


Figura 53: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-06 (1).



Lima, A. F.

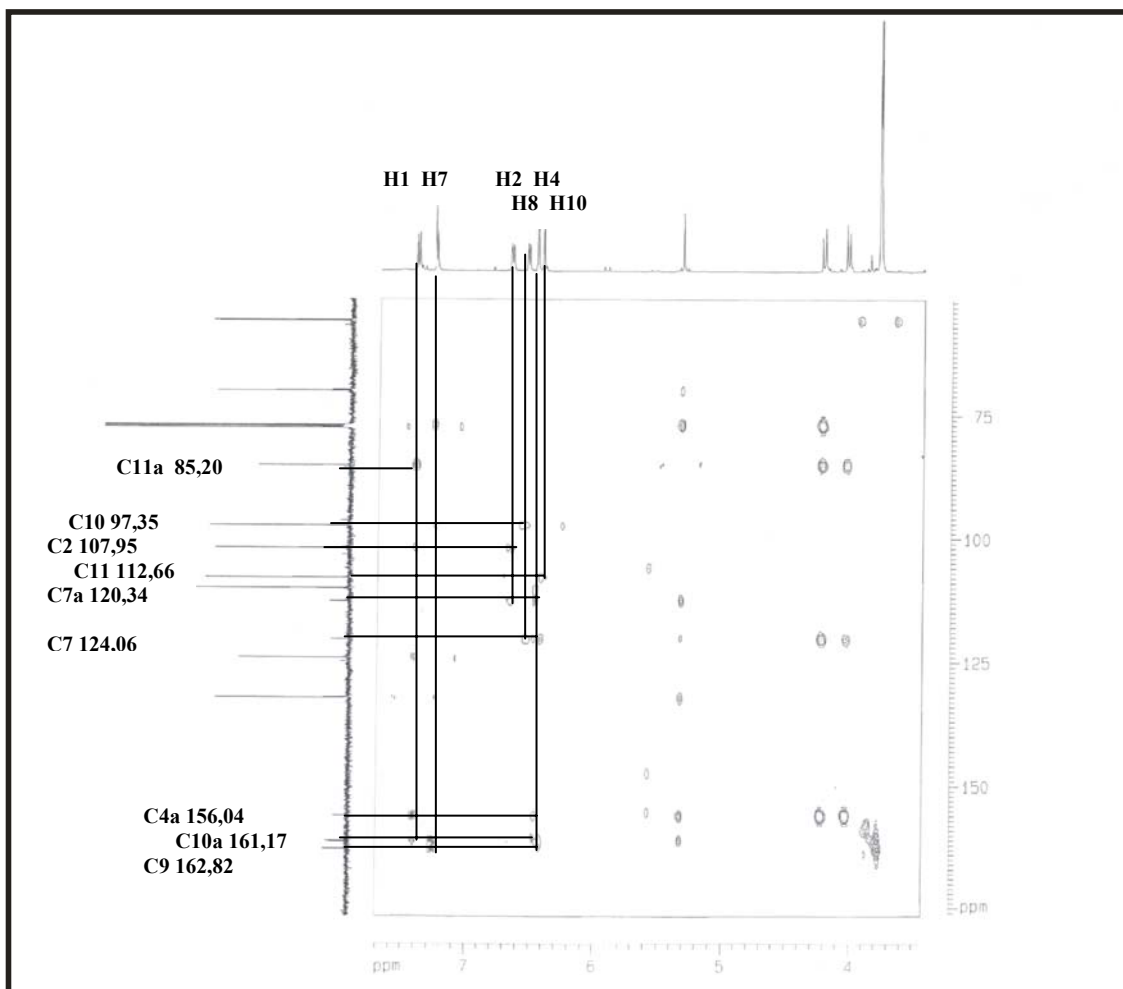
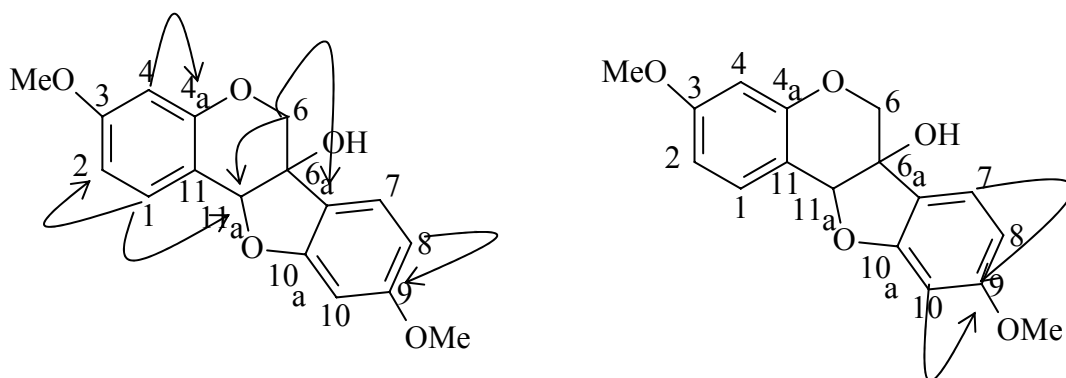


Figura 54: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-06 (2).



Lima, A. F.

6.7. Determinação estrutural de LA-SU-07.

Através do tratamento cromatográfico da fração AcOEt do extrato hexânico (LAFA) das cascas das raízes de *L. araripensis* foi obtido um sólido amarelo amorfo, como descrito no item 5.10 Pág. 33, que apresentou p.f. 170-173 °C, denominado LA-SU-07.

O espectro de absorção na região do infravermelho (NaCl, cm^{-1}) (Fig. 55, Pág. 108) revelou uma banda em 3041 cm^{-1} característica de deformação axial das ligação C-H de carbonos sp^2 de anel aromático, uma banda em 1628 cm^{-1} referente à deformação axial de ligação C=O, onde a baixa frequência sugere conjugação. Absorções em 1482- 1345 cm^{-1} referentes à deformação axial de ligações C=C de compostos aromáticos; bandas em 1273, 1232 cm^{-1} referente à deformação axial assimétrica de ligação C–O–C; em 1059 cm^{-1} referente à deformação axial simétrica de ligação C–O–C também foram evidenciadas.

O espectro de RMN ^{13}C -CPD, (CDCl_3) (Fig. 59 Pág.110) de LA-SU-07 mostrou 18 linhas espectrais. Dentre elas, 15 foram encontrados na região característica de C=C, sendo 7 oxigenados com sinais em δ 141,10; 145,89; 146,30; 147,50; 149,30; 153,60 e 175,33 (C4). Este último sinal compatível com uma carbonila α,β -insaturada. As 3 linhas espectrais em δ 60,33; 61,87 e 62,69; são características de metoxilas. A comparação dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 indicou 3 carbonos metílicos oxigenados (CH_3), 5 carbonos metínicos (CH) e 10 carbonos não-oxigenados(C), sendo 5 oxigenado. A análise do espectro HSQC (Fig. 61 Pag. 111) revelou que cada um dos sinais em δ 128,6 e 128,8 corresponde representam dois átomos de carbonos. Os dados obtidos permitiram montar a Tabela 45 (Pág. 105). O pico do íon-molecular com razão massa/carga (m/z) igual a 352 daltons; foi observado no espectro de massa (Fig. 56, Pág. 108) o que contribuiu para a determinação da fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6$, a qual apresenta grau de insaturação igual a 13.

Tabela 45: Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-07.

C	CH	CH ₃
114,71	105,35	60,33
119,70	128,6 (2x)	61,87
131,30	128,8 (2x)	62,69
141,10	130,8	
130,40	145,89	
146,30		
147,50		
149,30		
153,60		
175,33		
10C	7CH	3CH ₃
		C ₂₀ H ₁₆ O ₆

O espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) (Fig.57-58, Pág.109) mostrou 3 singletos com sinais em δ 3.09 (3H, $\text{H}_{3\text{OMe}}$, s); 4,12 ($\text{H}_{5\text{OMe}}$, s) e 4,23 ($\text{H}_{6\text{OMe}}$, s); corroborando com o espectro de carbono quanto a presença de três metoxilas. Um sistema aromático monossustituído foi identificado através dos sinais centrados em δ 7,52 (3H, $\text{H}_{4'/3'/5'}$, m) e 8,19 (2H, $\text{H}_{2'/6'}$, dd, $J=8,4$ e $1,5$ Hz). Dois dubletos em δ 7,64 (H, $\text{H}_{2''}$, d, $J=2,3$ Hz) e 7,03 (1H, $\text{H}_{3''}$, d, $J=2,3$ Hz), ambos apresentando constante de acoplamento igual a 2,3 Hz, como os demais compostos isolados, são característicos de anel furânico.

O espectro de COSY de LA-SU-07 (Fig.60, Pág. 110) mostrou o acoplamento dos hidrogênios com sinais em δ 7.64 (1H, $\text{H}_{2''}$, d, $J=2,3$ Hz) e 7.03 (1H, $\text{H}_{3''}$, d, $J=2,3$ Hz), em acordo com o espectro de RMN ^1H , confirmando tratar-se de hidrogênios vicinais.

Através do espectro HSQC (Fig. 61, Pág. 111) foi possível associar cada hidrogênio ao seu respectivo carbono e construir a Tabela 46 (Pág. 107). Valem ressaltar as correlações entre os hidrogênio furânicos em δ 7,64 ($H_{2''}$) e 7,03 ($H_{3''}$) com os carbonos em δ 145,89 ($C_{2''}$) e 105,35 ($C_{3''}$), respectivamente. Além destas, as correlações entre os hidrogênios com sinais em δ 8,19 (2H, $H_{2'/6'}$, dd, $J=8,4$ e 1,5 Hz), 3,90 (3H, H_{3OMe} , s); 4,12 (3H, H_{6OMe} , s) e 4,23 (3H, H_{5OMe} , s) com os carbonos em δ 128,6 ($C_{2'/6'}$), 60,33 (3-OMe); 62,69 (6-OMe) e 61,87 (5-OMe), respectivamente.

O espectro HMBC (Figs. 62-63, Págs. 111-112) revelou a correlação entre os hidrogênios com sinais em δ 3,9 (3H, H_{3OMe} , s), 4,12 (3H, H_{5OMe} , s) e 4,23 (3H, H_{6OMe} , s) com os carbonos em δ 141,1 (C_3 , 3J), 147,5 (C_5 , 3J) e 130,4 (C_6 , 3J), respectivamente, indicando os grupos metoxilas como substituinte destes carbonos. O sinal de carbono em δ 130,4 foi identificado como C_6 ; mais protegido devido ao efeito mesomérico causado por dois oxigênios *ortos*, o sinal em δ 141,1 foi atribuído ao carbono C_3 por estar orto a carbonila e meta ao oxigênio, e o sinal em δ 147,5 foi identificado como pertencente ao carbono C_5 . Foram observados os acoplamentos entre os sinais de hidrogênio em δ 8,19 (2H, $H_{2'/6'}$, dd, $J=8,4$ e 1,5 Hz) com os carbonos em δ 153,6 (C_2 , 3J); 128,8 ($C_{3'/5'}$, 2J) e 130,8 (C_4' , 3J), confirmando o anel aromático como substituinte do carbono C_2 . Além das correlações já mencionadas, podemos destacar as correlações entre o sinal em δ 7,64 ($H_{2''}$) com os carbonos em δ 119,7 (C_8 , 2J) e 149,3 (C_7 , 3J), e do hidrogênio com sinal em δ 7,03 ($H_{3''}$) com os carbonos em δ 119,7 (C_8 , 3J) e 149,3 (C_7 , 3J), confirmando a ligação do anel furânico aos carbonos C_7 e C_8 .

Conforme os dados acima discutidos LA-SU-07 se trata da flavona 3,5,6-trimetoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavona; previamente isolado a partir de *L. araripensis* [NASCIMENTO et al., 1980].

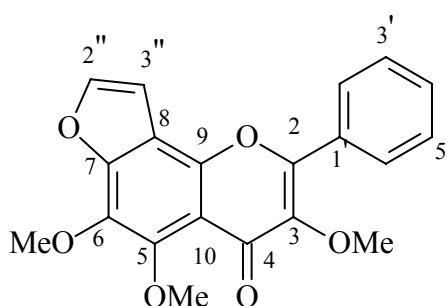
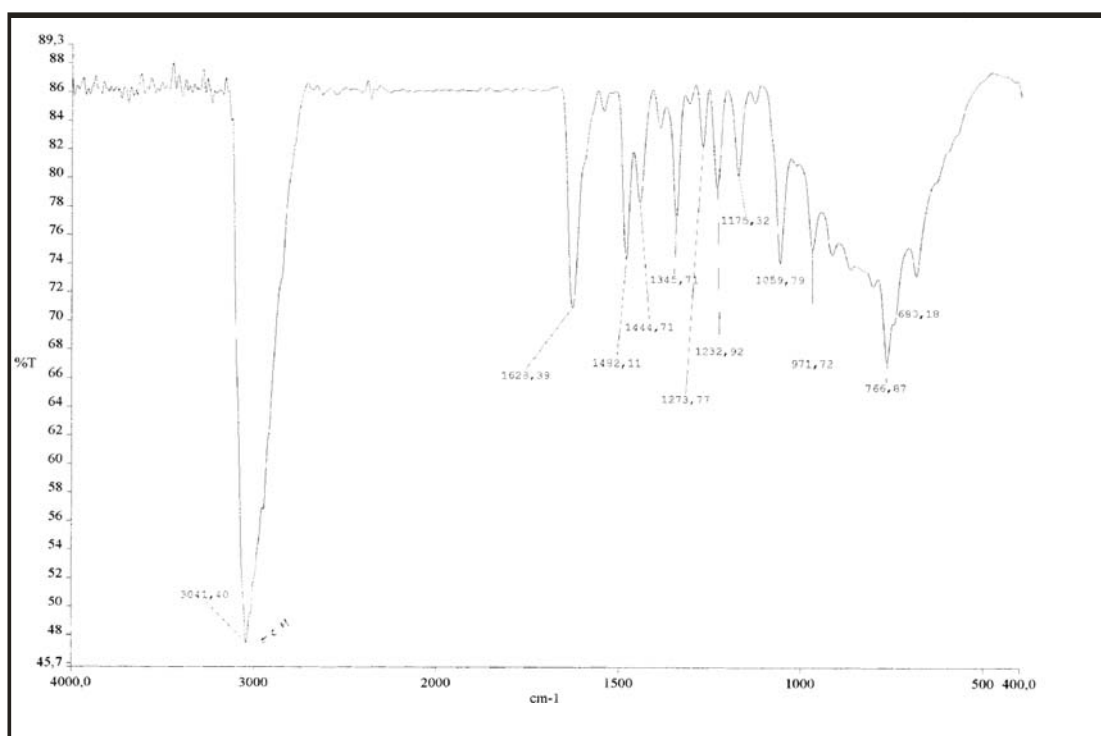
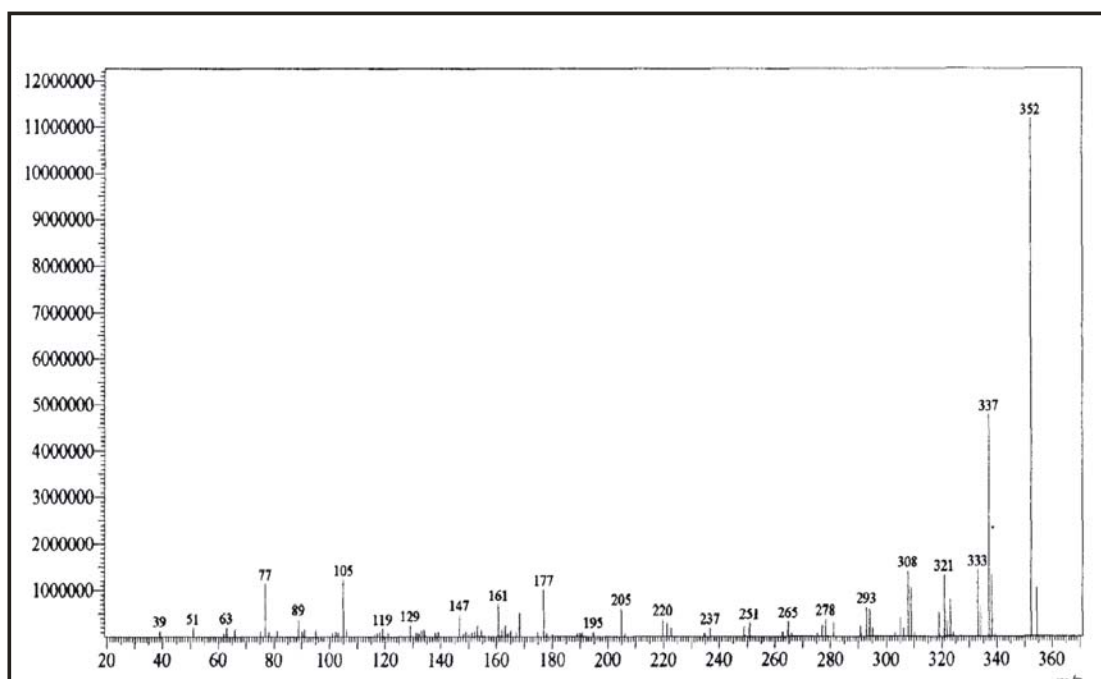


Tabela 46: Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-07, em CDCl_3 .

C	HSQC		HMBC	
	δ_{C}	δ_{H}	2J	3J
2	153,6		$\text{H}_{2'}/\text{H}_{6'}$	$\text{H}_{3'}/\text{H}_{5'}$
3	141,1			$\text{H}_{3\text{-OMe}}$
4	175,33			
5	147,5			$\text{H}_{5\text{-OMe}}$
6	130,4			$\text{H}_{6\text{-OMe}}$
7	149,3			$\text{H}_{2''}/\text{H}_{3''}$
8	119,7		$\text{H}_{3''}$	$\text{H}_{2''}$
9	146,3			
10	114,71			
1'	131,3		$\text{H}_{2'}/6'$	$\text{H}_{3'}/4'/5'$
2'	128,6	8,19 (dd, $J=8,4$ e $1,5$ Hz)	$\text{H}_{3'}/5'$	$\text{H}_{4'}$
3'	128,8	7,52 (1H, m)	$\text{H}_{2'}/6'/\text{H}_{4'}$	
4'	130,8	7,52 (1H, m)	$\text{H}_{3'}/5'$	$\text{H}_{2'}/\text{H}_{6'}$
5'	128,8	7,52 (1H, m)	$\text{H}_{2'}/6'/\text{H}_{4'}$	
6'	128,6	8,19 (dd, $J=8,4$ e $1,5$ Hz)	$\text{H}_{3'}/5'$	$\text{H}_{4'}$
2''	145,89	7,64 (d, $J=2,3$ Hz)		
3''	105,35	7,03 (d, $J=2,3$ Hz)		
3-OMe	60,33	3,90 (3H, s)		
5-OMe	62,69	4,12 (3H, s)		
6-OMe	61,87	4,23 (3H, s)		

Flavonoides de Lonchocarpus araripensis: Aspectos Químicos e Espectroscópicos**Figura 55:** Espectro de Infravermelho de LA-SU-07.**Figura 56:** Espectro de Massa de LA-SU-07.*Lima, A. F.*

Determinação estrutural

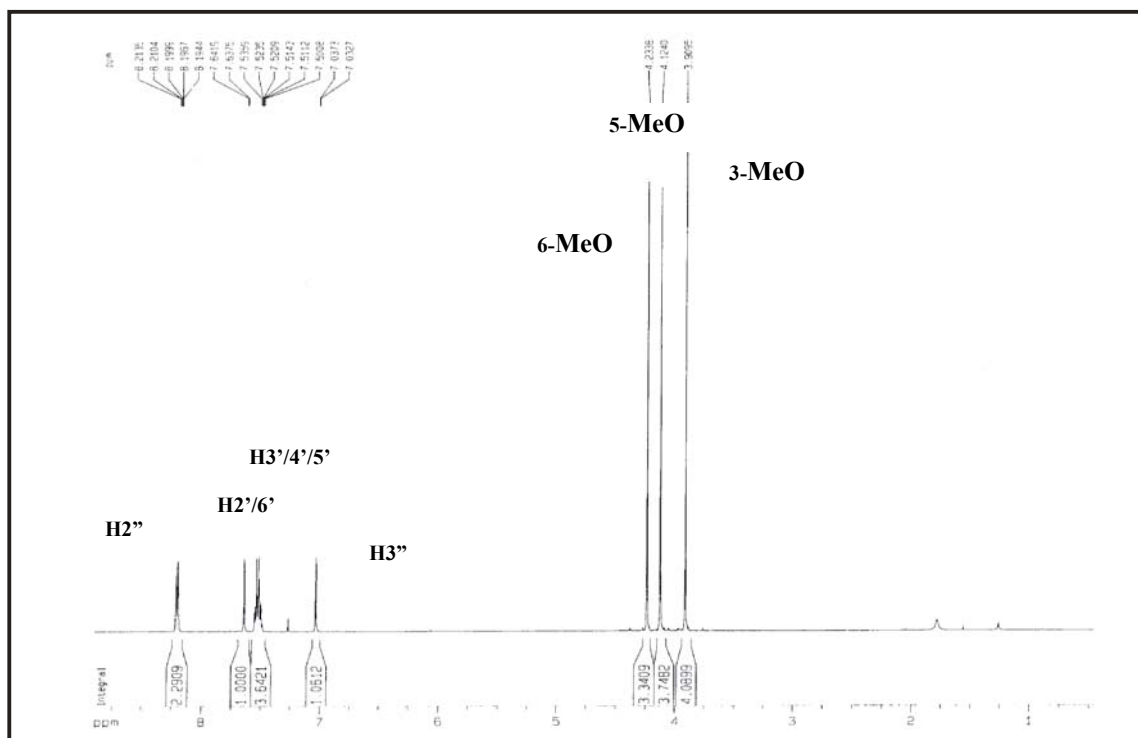


Figura 57: Espectro de RMN ^1H de LA-SU-07.

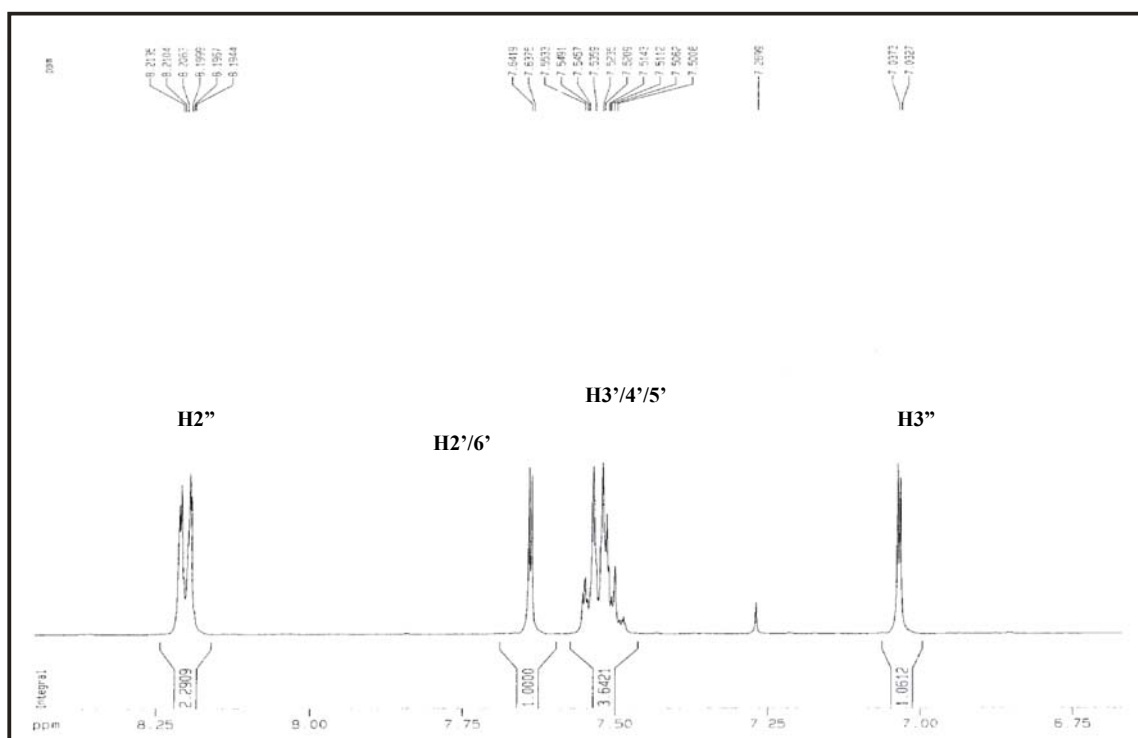


Figura 58: Espectro de RMN ^1H de LA-SU-07 (expansão).

Flavonoides de Lonchocarpus araripensis: Aspectos Químicos e Espectroscópicos

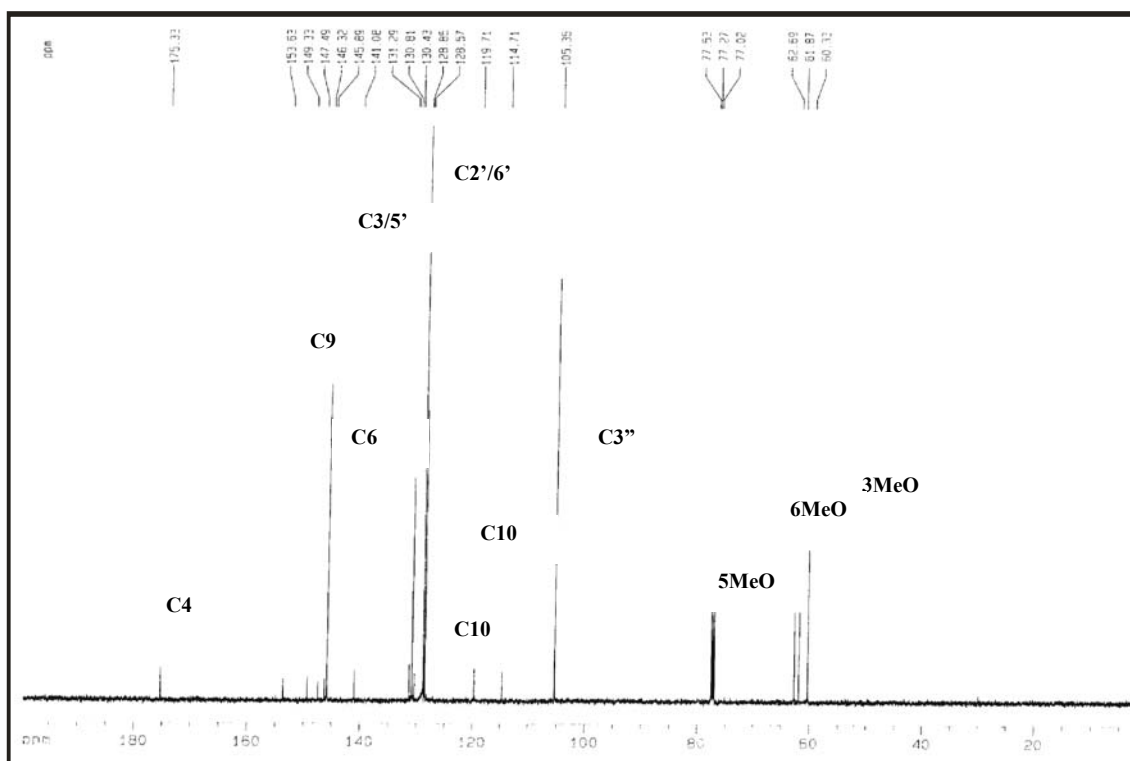


Figura 59: Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-07.

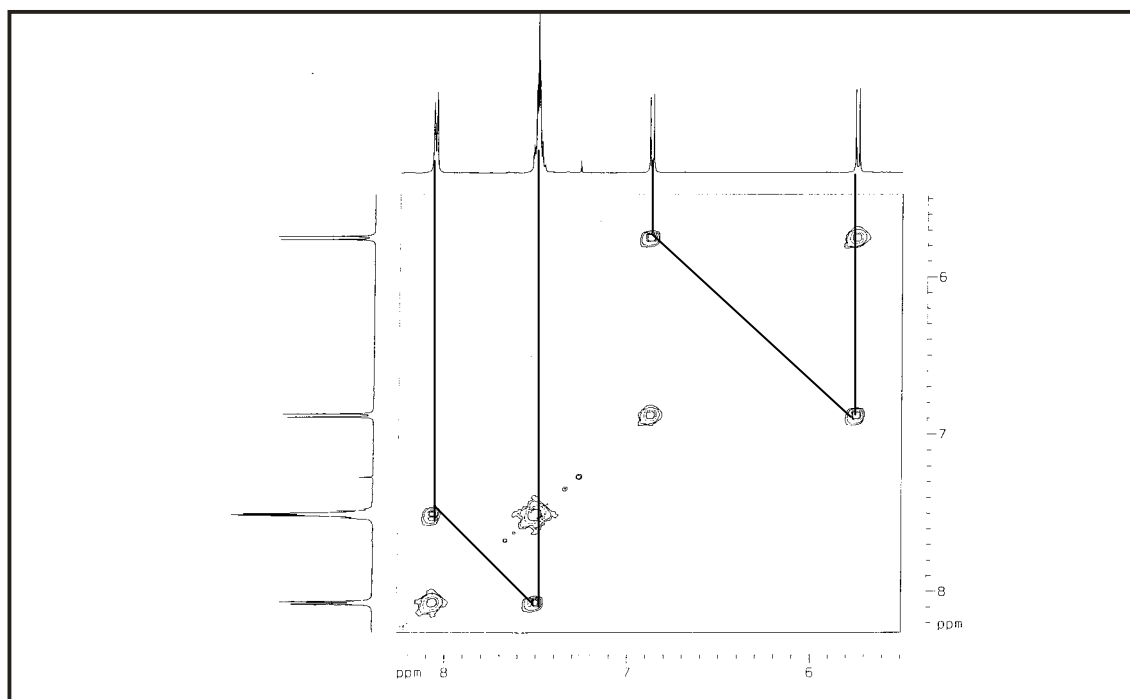


Figura 60: Espectro de RMN COSY de LA-SU-07.

Lima, A. F.

Determinação estrutural

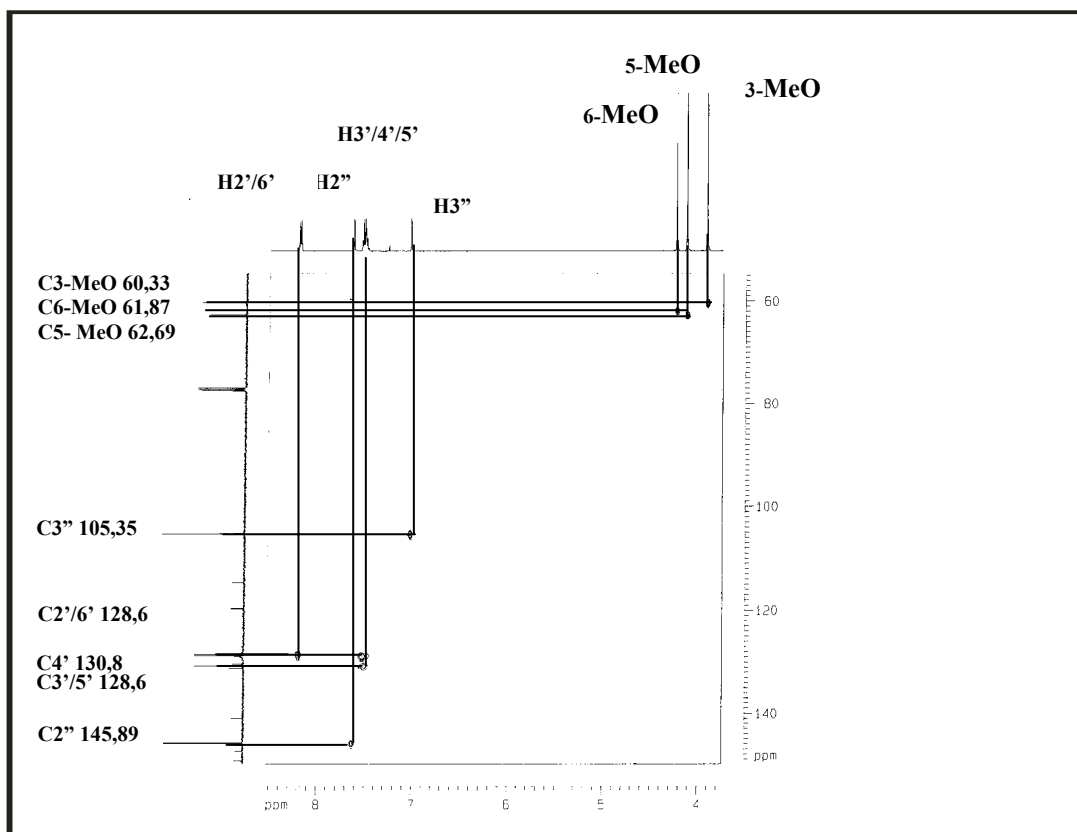


Figura 61: Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-07.

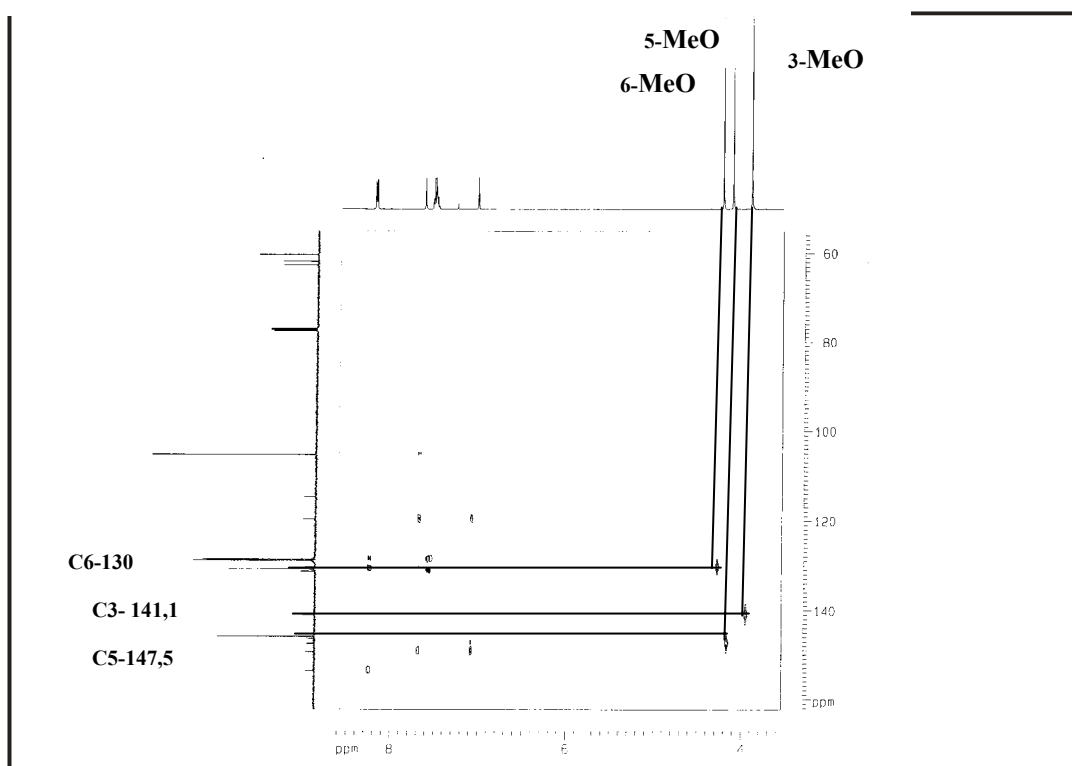


Figura 62: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-07.

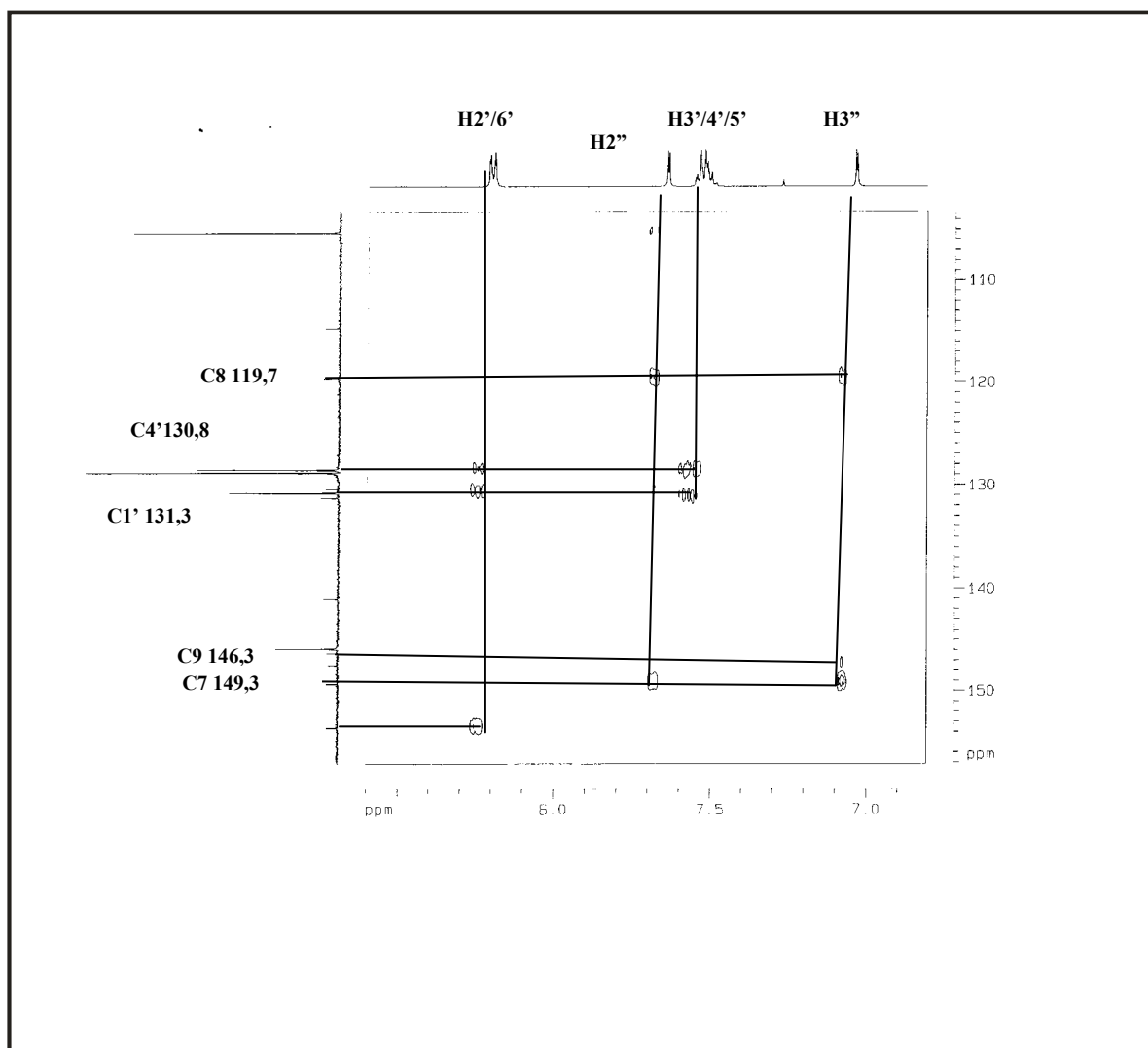
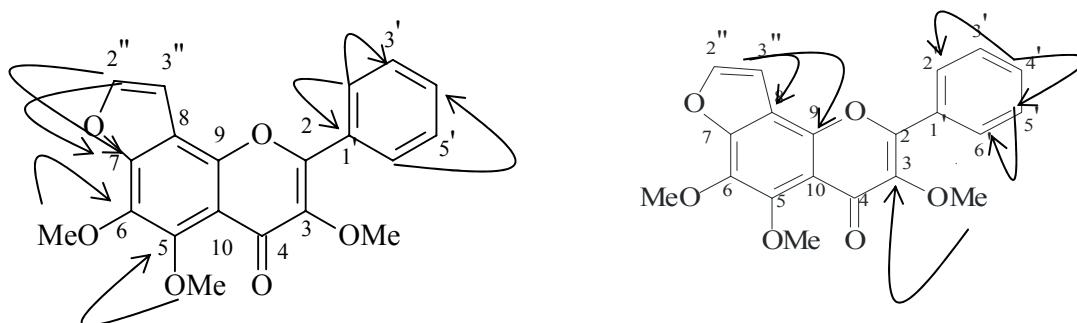


Figura 63: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-07 (expansão).



Lima, F.A.

6.8.Determinação estrutural de LA-SU-08

O metabólito secundário codificado como LA-SU-08 foi isolado da fração hexânica, após sucessivas colunas cromatográficas como mostra o item 5.11 Pág. 36. LA-SU-08 foi isolado na forma de uma resina amarela.

No espectro de absorção na região do infravermelho (NaCl , cm^{-1}) (Fig. 65, Pág. 118) foi visualizado uma absorção em 1705 cm^{-1} referente à deformação axial de ligação $\text{C}=\text{O}$. Absorções em 1479 e 1397 cm^{-1} referentes a deformação axial de ligações $\text{C}=\text{C}$ de compostos aromáticos. As absorções em 1115 a 1066 cm^{-1} , referente à deformação axial de ligação $\text{C}-\text{O}$, confirmando o caráter oxigenado de LA-SU-08.

O espectro de RMN ^{13}C -CPD, (CDCl_3) (Figs. 66-67 Pág. 119) de LA-SU-08 mostrou 18 linhas espectrais distribuídas em treze carbonos com hibridação sp^2 e cinco com hibridação sp^3 . Entre os sinais de carbono sp^3 , três foram encontradas em região característica de metoxilas em δ 61,26, 61,45 e 62,60, e dois em região característica de carbono metilênico em δ 29,86 e 46,82, o último provavelmente ligado a uma carbonila. Entre os sinais de carbono de dupla ligação, o sinal em δ 203,51 corresponde a uma carbonila de cetona conjugada, enquanto os sinais em δ 134,56, 141,51, 144,27, 144,77, 145,83, 148,89 correspondem a carbonos oxigenados.

A análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -CPD (Fig.66. Pág. 119) e RMN ^{13}C -DEPT (Fig.68 Pág. 120) permitiu determinar o padrão de hidrogenação relativo a cada átomo de carbono permitindo montar a Tabela 47 (Pág. 114). Assim, foram identificados 3 carbonos metílicos oxigenado; 5 carbonos metínicos 2 carbonos metilênicos e 8 carbonos não-hidrogenados. Com a posterior análise do espectro bidimensional HSQC (Fig.72 Pág. 122) foi possível correlacionar os carbonos em δ 128,55 e 128,70 com o sinal de hidrogênio em δ 7,30 (m) que possui integração para 4 hidrogênios, indicando que cada um destes sinais representa dois carbonos. A união destes dados, juntamente com os do espectro de massa obtido a 70 eV (Fig. 64, Pág. 118), que mostrou o pico correspondente ao íon-molecular com razão massa/carga (m/z) igual a 340 daltons, levou a proposição da fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$, a qual mostra grau de insaturação igual a 11.

Tabela 47: Determinação do padrão de hidrogenação com base na análise comparativa dos espectros de RMN ^{13}C -CPD e DEPT 135 de LA-SU-08.

C	CH	CH ₂	CH ₃
116,71	105,19	29,86	61,26
124,00	126,12	46,82	61,45
135,56	128,55 (2x)		62,60
141,50	128,70 (2x)		
144,27	144,77		
145,83			
148,89			
203,51			
8C	7CH	2CH ₂	3CH ₃
			C₂₀H₂₀O₅

O espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) (Figs.69-70, Págs. 120-121) mostrou 3 singletos em δ 3,86 (3H, $\text{H}_{6'\text{MeO}}$, s), 3,93 (3H, $\text{H}_{2'\text{MeO}}$, s) e 4,10 (3H, $\text{H}_{5'\text{MeO}}$, s), confirmando a existência de três metoxilas como esperado, um multipletto centrado em δ 7,30 (4H, $\text{H}_{2/6}$ e $\text{H}_{3/5}$, m) e um tripleto com sinal em δ 7,21 (1H, H_4 , t, $J=3,8$ Hz), evidenciando a presença de um anel aromático monossustituído (**B**). Também foram evidenciados, dois dubletos com sinais em δ 7,59 (1H, $\text{H}_{2''}$, d, $J=2,2$ Hz), e 6,88 (1H, $\text{H}_{3''}$, d, $J=2,2$ Hz), ambos apresentando constante de acoplamento igual a 2,2 Hz, indicando a presença de um anel furânico na molécula. Foi também verificado dois tripletos do tipo $\text{A}_2 \text{B}_2$ com sinais em δ 3,07 (2H, H_α , dt, $J=8,2$ e 13,7 Hz) e δ 3,17 (2H, H_β , dt, $J=8,2$ e 13,7 Hz), pertencente a um sistema de hidrogênios metilênicos isolados, corroborando com o espectro ^{13}C RMN-DEPT (Fig.68 Pag.120) anteriormente mencionado.

O espectro COSY (Fig. 71 Pág. 121) mostrou acoplamento entre os sinais de hidrogênio em δ 7,59 (1H, $\text{H}_{2''}$, d, $J=2,2$ Hz) com δ 6,88 (1H, $\text{H}_{3''}$, d, $J=2,2$ Hz), corroborando com a suspeita de se tratarem de hidrogênios vicinais pertencentes a um

anel furânico, além do acoplamento entre os sinais em δ 3,07 (2H, H_{α} , dt, $J=8,2$ e 13,7 Hz) e 3,17 (2H, H_{β} , dt, $J=8,2$ e 13,7 Hz).

Através do espectro HSQC (Figs. 72-73, Pág. 122) foi possível associar cada sinal de hidrogênio ao seu respectivo carbono como ilustrado na Tabela 48 (Pág. 117). Conforme este experimento, observou-se as seguintes correlações δ_C δ_H : 105,19/6,88; 144,77/ 7,59; 128,70/7,30 (2H); 128,55/7,30 (2H); 126,12/7,21; 105,19/6,88; 46,82/3,17 e 29,86/3,07, além dos sinais relativos a três grupos metoxilas em 62,60/3,86; 3,93/61,45; 61,26/4,10.

A análise do espectro de HMBC (Figs. 74-75, Pág. 123) revelou a correlação do hidrogênio olefínico com sinal em δ 7,59 (1H, $H_{2''}$, d, $J=7,5$ Hz) com os carbonos em δ 105,19 ($C3''$, 2J), 116,71 ($C3'$, 3J) e 148,89 ($C4'$, 3J); assim como a correlação do hidrogênio olefínico com sinal em δ 6,88 (1H, $H_{3''}$, d, $J=7,5$ Hz) com os carbonos em δ 116,71 ($C3'$, 2J) e 144,77 ($C2''$, 2J) comprovando a ligação do anel furânico os carbono $C3'$ e $C4'$ do anel aromático (**A**). Os sinais de hidrogênio em δ 3,93 (3H, $H_{2'OMe}$, s) e 6,88 (1H, $H_{3''}$, d, $J=7,5$ Hz) mostraram correlação com o sinal de carbono em δ 144,27 ($C2'$, 3J) confirmando um grupo metoxila em $C2'$ (anel aromático **A**). Os sinais de hidrogênio relativo aos grupos metoxilas em δ 4,10 (3H, $H_{5'OMe}$, s) e 3,86 (3H, $H_{6'OMe}$, s) mostraram correlação com os sinais de carbonos em δ 134,56 ($C5'$, 3J) e 145,83 ($C6'$, 3J), concomitantemente, identificados como pertencentes ao anel aromático (**A**) por comparação com os compostos já isolados neste trabalho, indicando como substituintes destes carbonos as metoxilas 5'-OMe e 6'-OMe, respectivamente. Vale ressaltar, que o carbono em δ 134,5 foi identificado como sendo $C5'$ por estar mais protegido devido ao efeito mesomérico causado por dois oxigênios *orto*, com isso o sinal de carbono em δ 145,83 foi identificado como pertencente ao carbono $C6$. Os sinais correspondentes aos hidrogênios metilênicos em δ 3,07 (2H, H_{α} , dt, $J=8,2$ e 13,7 Hz) mostraram correlação com os carbonos em δ 46,82 ($C\beta$, 2J), 124,00 ($C1$, 3J) e 203,51 ($C\beta'$, 2J). Já os sinais relativos aos hidrogênios em δ 3,17 (2H, H_{β} , dt, $J=8,2$ e 13,7 Hz) se correlacionaram com os carbonos em δ 29,86 ($C\alpha$, 2J) e 128,70 ($C6'/2'$, 3J), esta confirma a ligação do anel benzênico (**B**) ao carbono $C\beta$.

Os dados expostos levam a concluir que LA-SU-08 se trata de uma nova chalcona 2',5',6'-trimetoxifurano-[3',4':2'',3'']- dihidrochalcona, cuja estrutura está sendo relatada pela primeira vez.

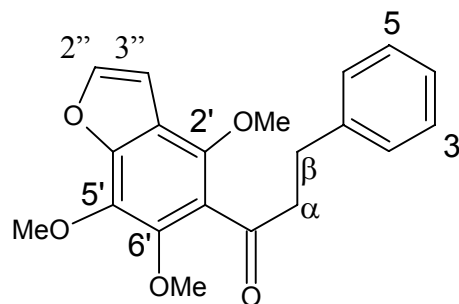


Tabela 48: Deslocamentos químicos de RMN ^1H (500 MHz) e ^{13}C (125 MHz) de LA-SU-08, em CDCl_3 .

Átomo	HSQC		HMBC	
	δ_{C}	δ_{H}	2J	3J
α	29,86	3,07 (2H, dt, $J=8,2$ e $13,7$ Hz)	H_{β}	
β	46,82	3,17 (2H, dt, $J=8,2$ e $13,9$ Hz)	H_{α}	$\text{H}_{2/6}$
β'	203,51		H_{β}	H_2
$6'$	145,83			$\text{H}_{6'-\text{OMe}}$
$5'$	135,56			$\text{H}_{5'-\text{OMe}}$
$4'$	148,89			$\text{H}_{2''}/\text{H}_{3''}$
$3'$	116,71		$\text{H}_{3''}$	$\text{H}_{2''}$
$2'$	144,27			$\text{H}_{2'-\text{OMe}}/\text{H}_{3''}$
$1'$	141,50		H_{α}	
1	124,00		H_{β}	H_{α}
2	128,70	7,30 (m)	$\text{H}_{3/5}$	$\text{H}_{\beta}/\text{H}_4$
3	128,55	7,30(m)	$\text{H}_{2/6}/\text{H}_4$	
4	126,12	7,21(1H, t, $J= 3,8$ Hz)	$\text{H}_{3/5}$	$\text{H}_{2/6}$
5	128,55	7,30(m)	$\text{H}_{2/6} / \text{H}_4$	
6	128,70	7,30(m)	$\text{H}_{3/5}$	$\text{H}_{\beta}/\text{H}_4$
$2''$	144,77	7,59 (d, $J=2,2$ Hz)	$\text{H}_{3''}$	
$3''$	105,19	6,88 (d, $J=2,2$ Hz)	$\text{H}_{2''}$	
$6'$ -MeO	62,60	3,86 (3H, s)		
$5'$ -MeO	61,26	4,10 (3H, s)		
$2'$ -MeO	61,45	3,93 (3H, s)		

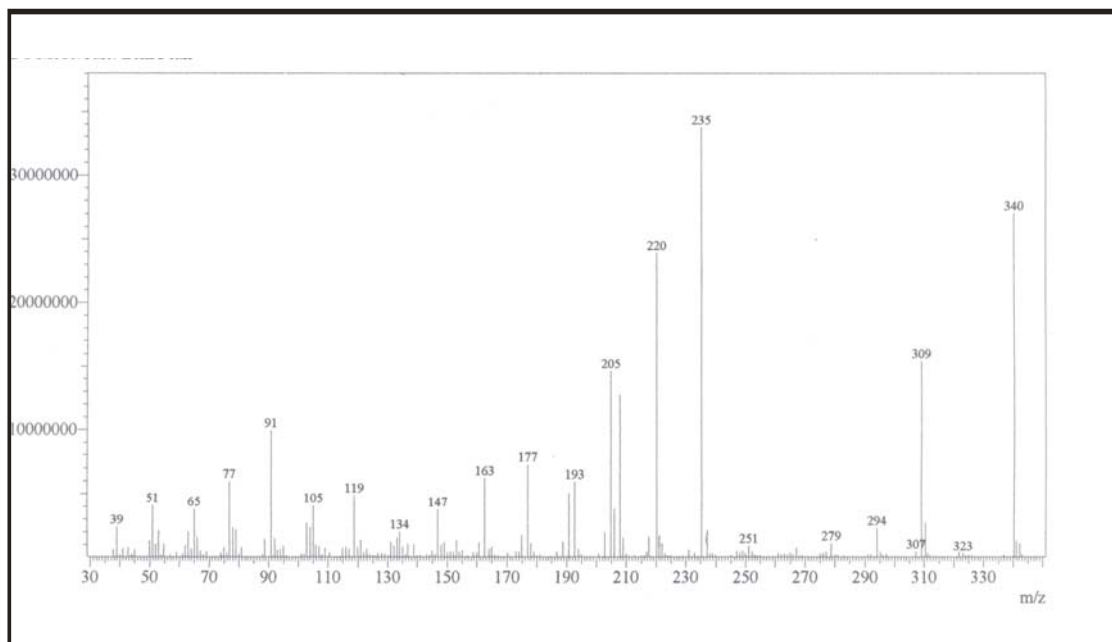
Flavonoides de Lonchocarpus araripensis: Aspectos Químicos e Espectroscópicos

Figura 64: Espectro de Massa de LA-SU-08.

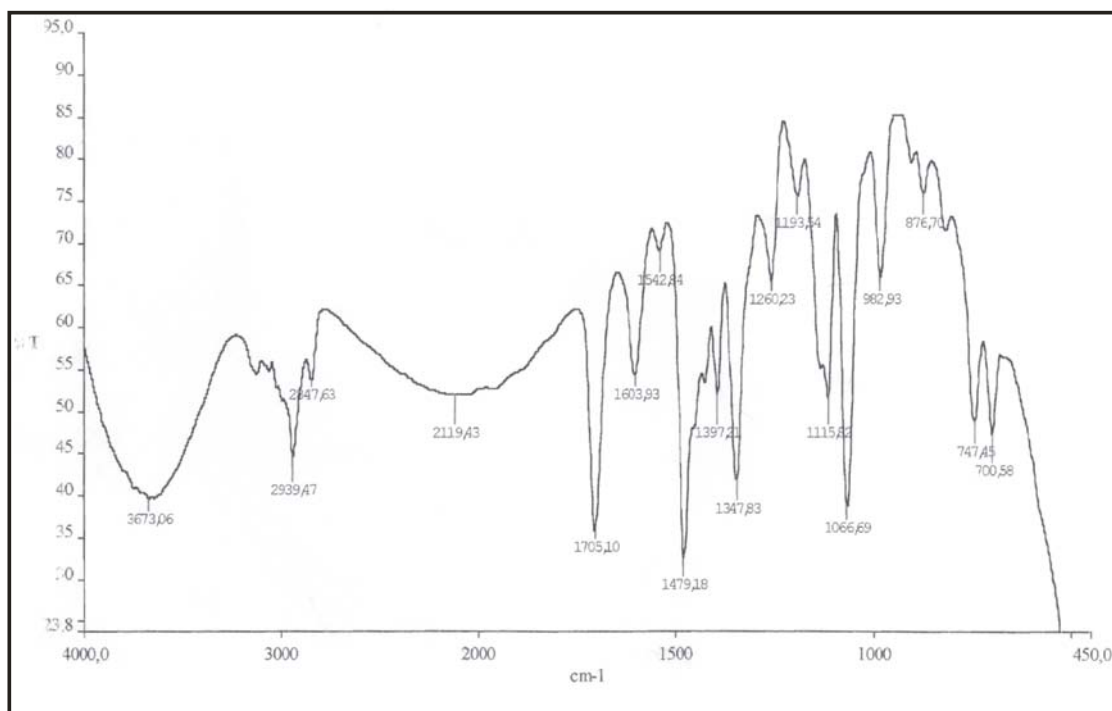


Figura 65: Espectro de Infravermelho de LA-SU-08.

Determinação Estrutural

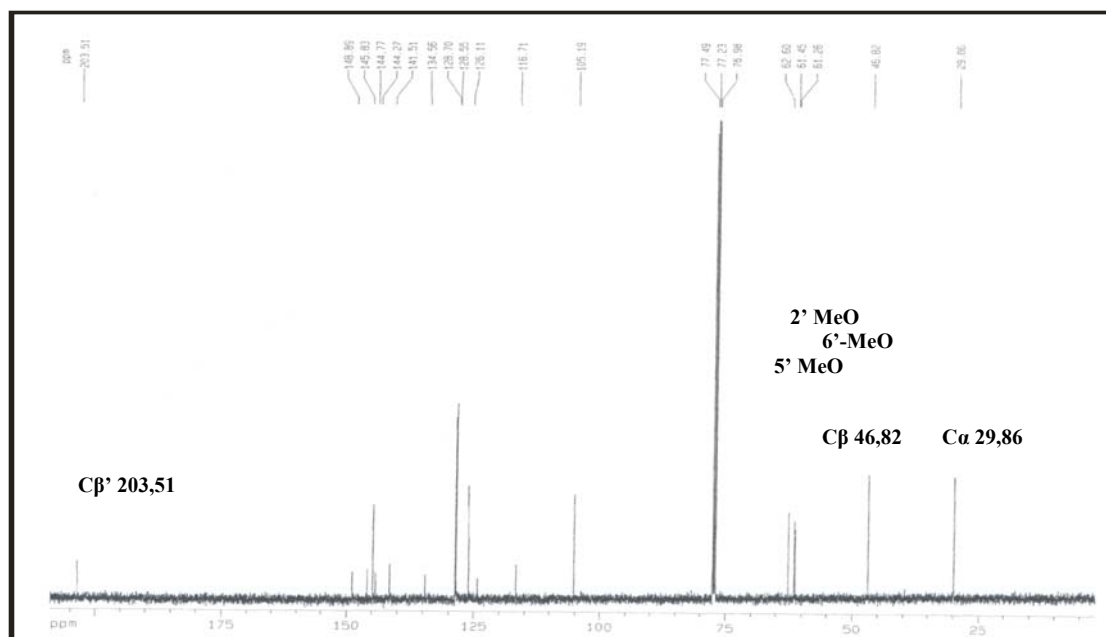


Figura 66: Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-08.

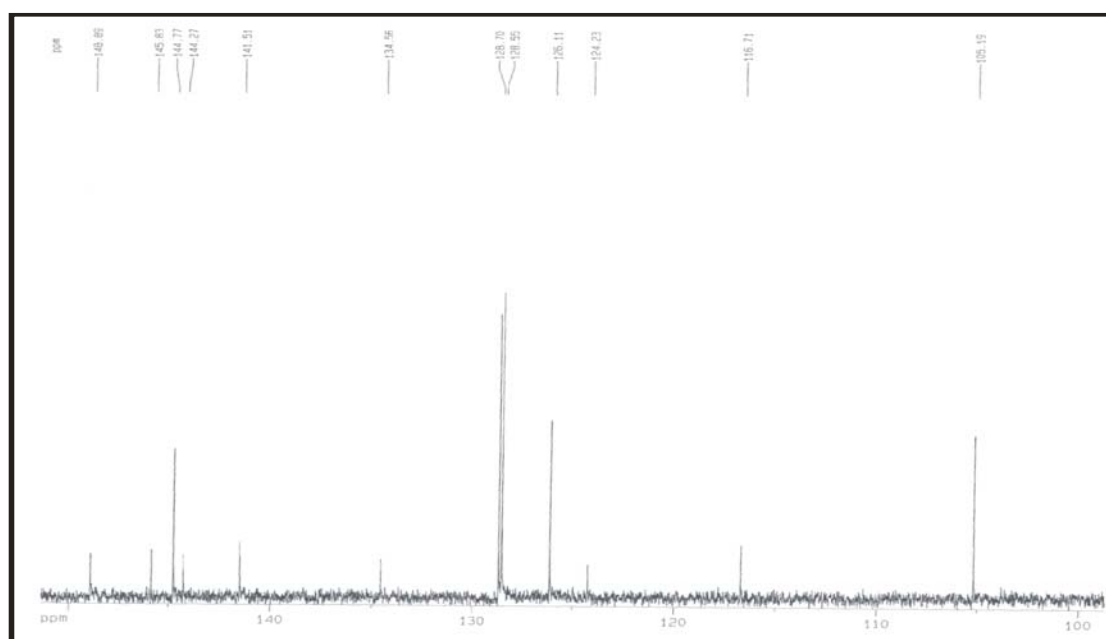


Figura 67: Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-08 (expansão).

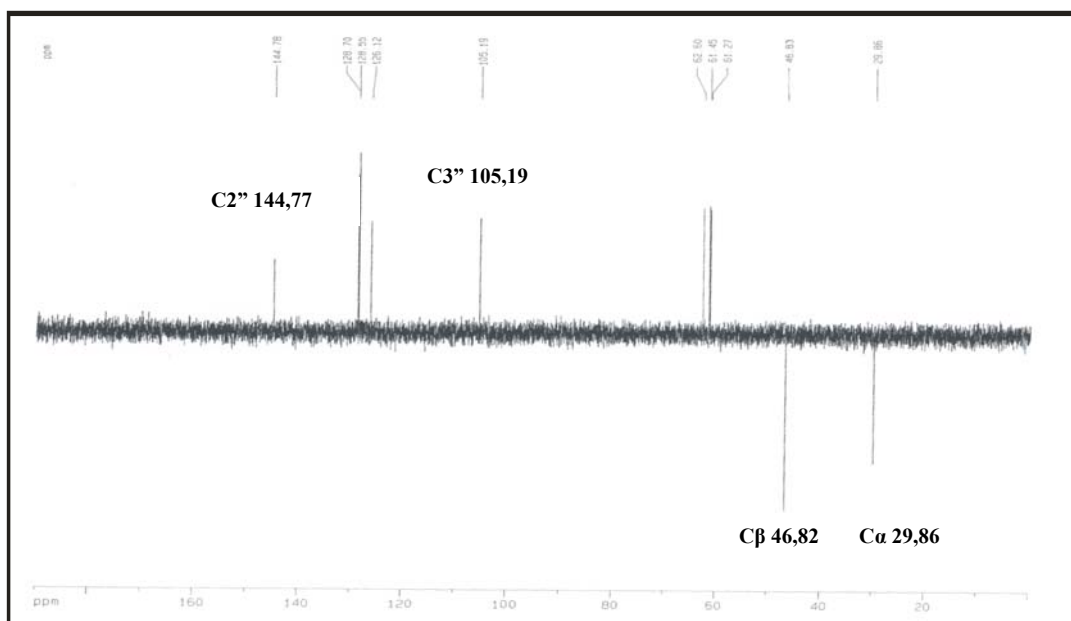
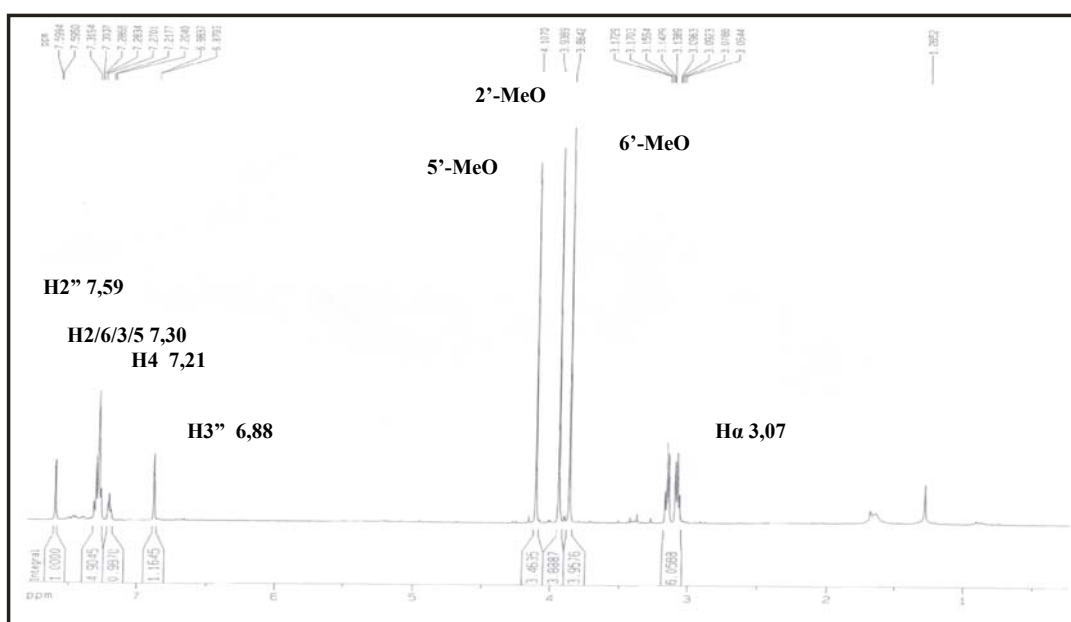


Figura 68: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-08.



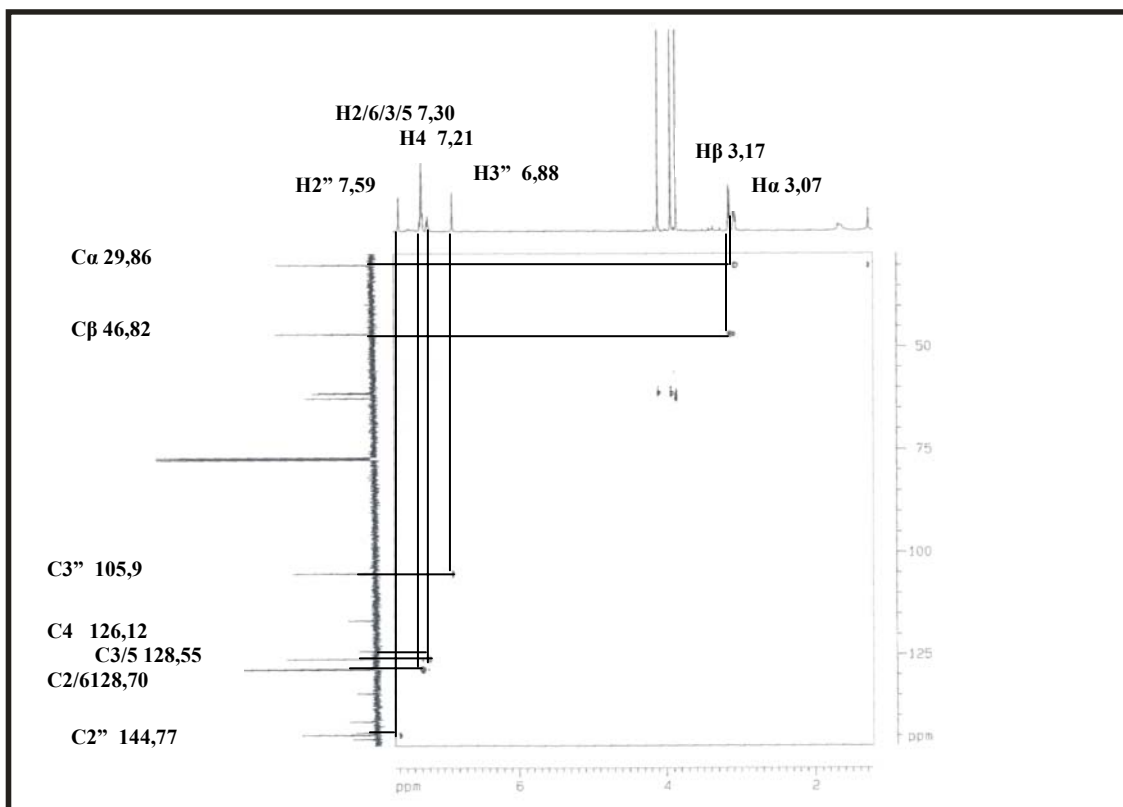


Figura 72: Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-08.

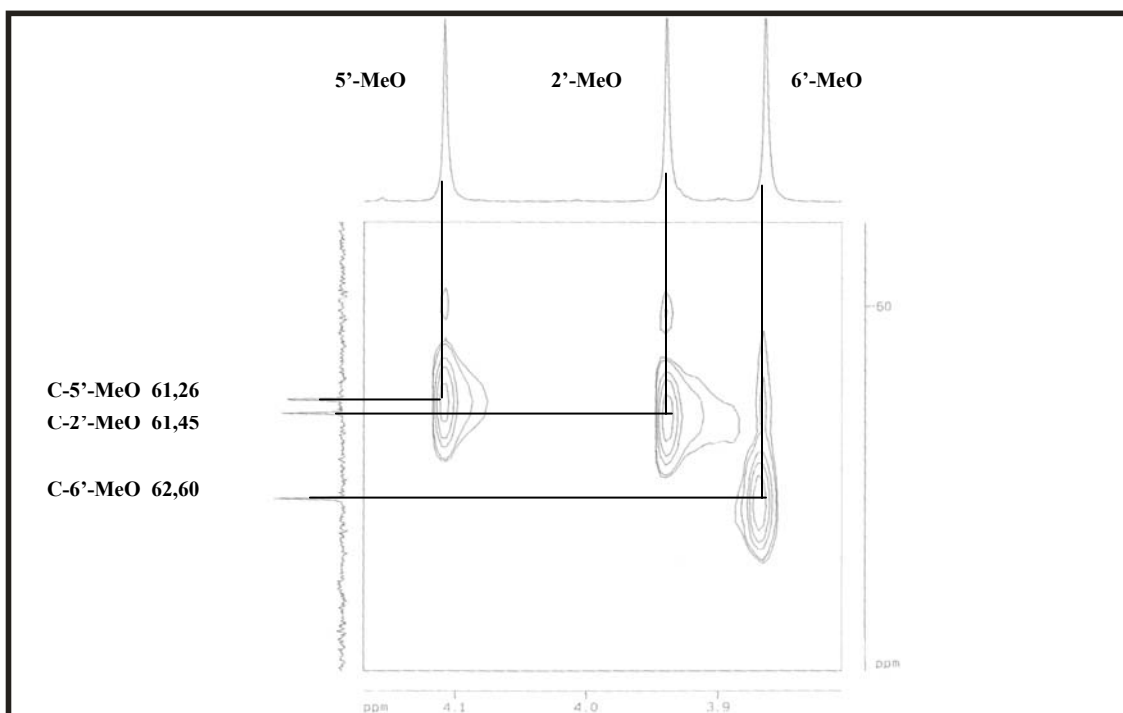


Figura 73: Espectro de RMN-HSQC de LA-SU-08 (expansão).

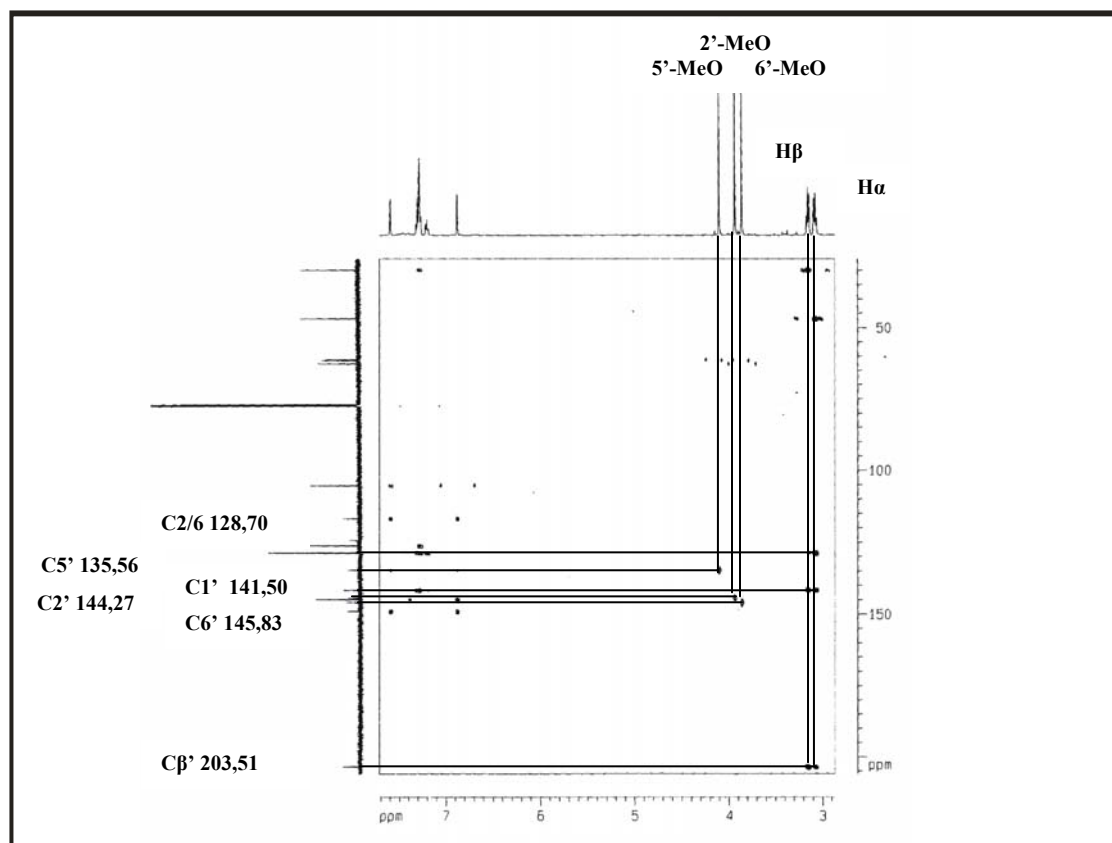


Figura 74: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-08.

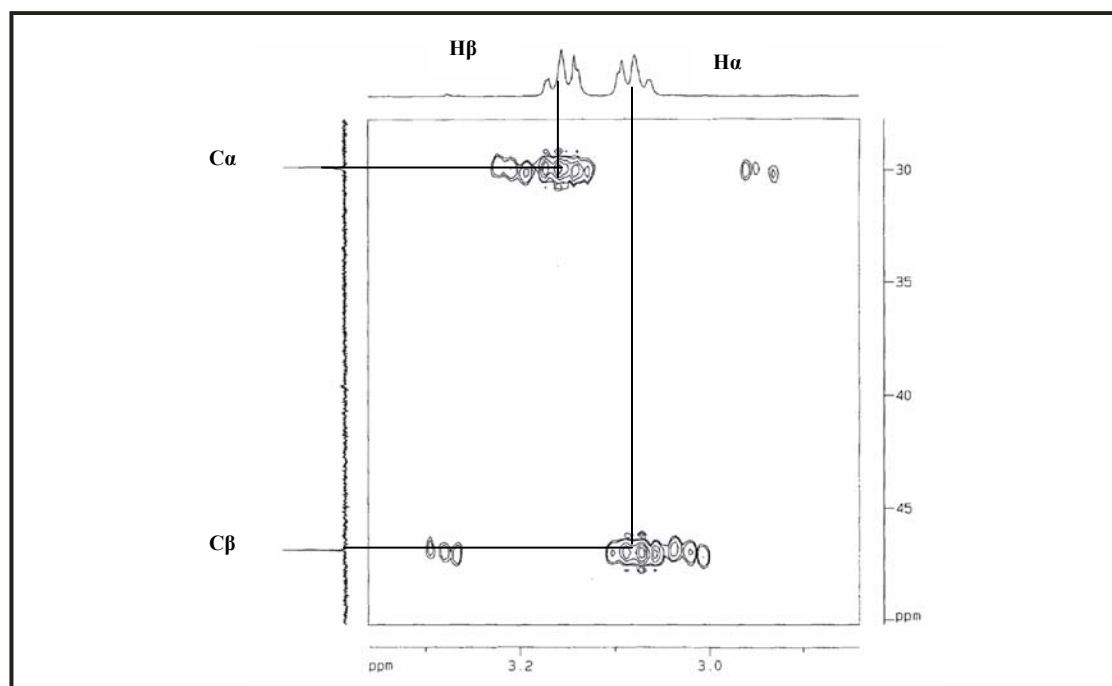
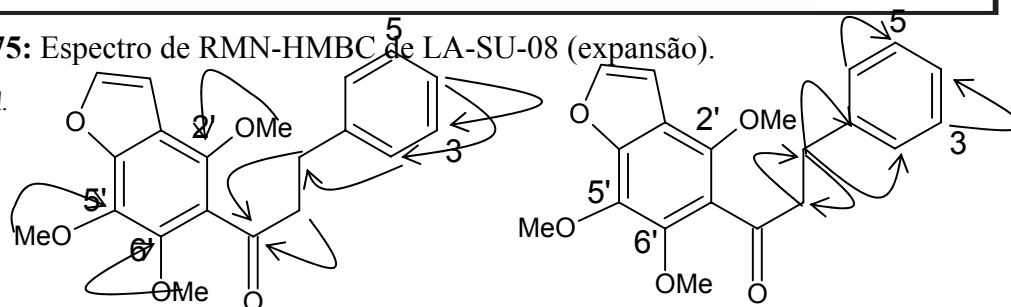


Figura 75: Espectro de RMN-HMBC de LA-SU-08 (expansão).

Lima, F.A.



6.9. Determinação Estrutural de LA-SU-09.

A prospecção química da fração Dicloro do extrato hexânico (LAFD) das cascas das raízes de *L. araripensis* resultou no isolamento de cristais brancos, denominado LA-SU-09, como foi descrito no item 5.12 Pág. 38, que apresentou pf. 119-121 °C.

O espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) (Fig. 77 Pág. 127) de LA-SU-09 mostrou 30 linhas espectrais, 27 delas foram encontradas na região característica de carbono sp^3 não oxigenados com sinais entre δ 16,72 e 57,01. De acordo com o elevado número de sinais na região de carbonos sp^3 (CH_3 , CH_2 e CH) no espectro de RMN ^{13}C - CPD, assim como no espectro de RMN ^1H (sinais compreendidos entre 0,7 e 2,0 ppm) foi possível propor que LA-SU-09 tratava-se de um triterpenóide. Um sinal na região característica de carbono carbinílico em δ 78, 54, um sinal em δ 110 referente a carbono olefínico e um sinal em região característica de carbono pertencente à carbonila de ácido carboxílico em δ 179,21 indicou que o composto tratava-se do Ácido Betulínico. A comparação com os dados da literatura e a análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C -DEPT (Fig. 79, Pág. 128) indicou a presença de 6 carbonos metílicos (CH_3 , 5 não oxigenados e um vinílico); 11 carbonos metilênicos (CH_2 , 10 não oxigenados e um olefínico); 6 carbonos metínicos (CH , sendo um carbinólico); 7 carbonos não-hidrogenados (C).

O espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) (Fig. 76 Pág. 127) mostrou sinais característicos do Ácido Betulínico em δ 5,69(1H, s) e 5,21 (1H, d, $J=2.0$ Hz), e sinais característico de esqueleto de triterpenóides em δ 3,55 (1H, m); 3,46 (1H, t, $J=8,0$ Hz); 2,74 (1H, m); 2,62 (1H, dd); 2,26 (2H, m) e 1,93; 1,23; 1,21; 1,08; 1,02; 0,83 (3H, s, 6x CH_3).

Os dados expostos e discutidos até o momento e comparados com os da literatura, conforme apresentado na Tabela 49, Pág. 126, levam a concluir que LA-SU-09 se trata de um triterpeno, cujo nome é: ácido 3 β -Hidroxyilup-20 (29)-en-28-óico (Ácido Betulínico). Este composto esta sendo relatado pela primeira vez na espécie *Lonchocarpus araripensis*.

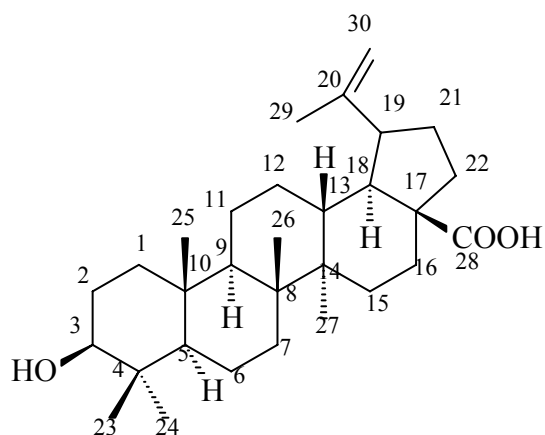


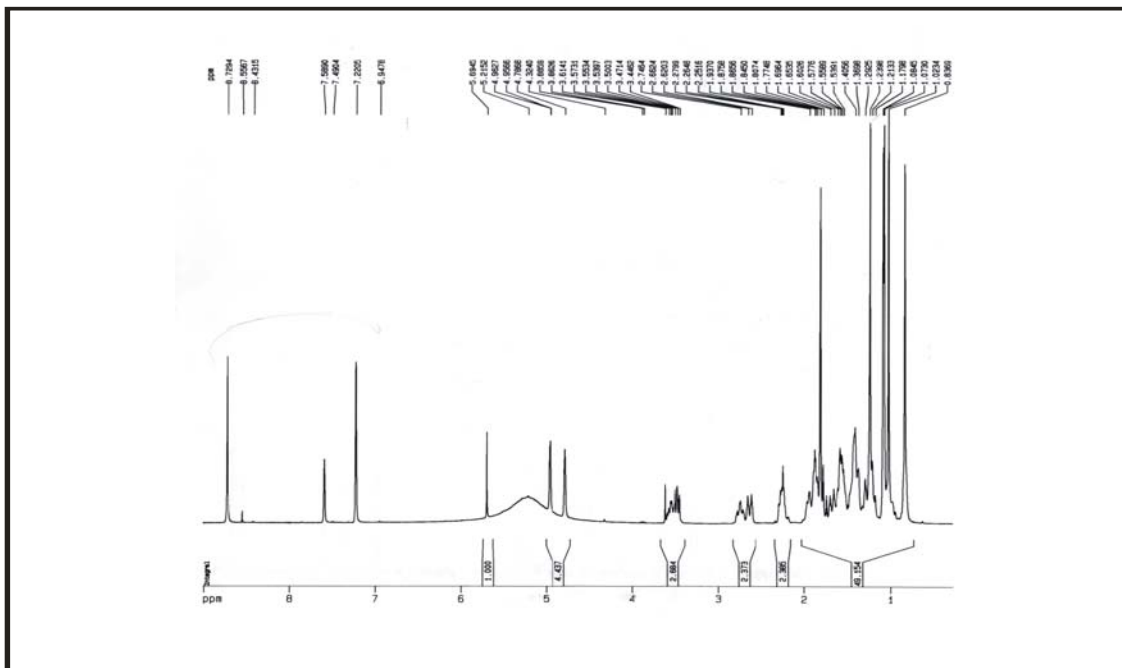
Tabela 49: Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C (δ) para LA-SU-09 e Ácido Betulínico.

	LA-SU-09	Ácido Betulínico
C		

	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$
1	39,68	39,3
2	26,51	28,3
3	78,54	78,1
4	39,88	39,5
5	56,32	55,9
6	19,16	18,8
7	33,26	34,9
8	41,51	41,1
9	51,36	50,9
10	35,23	37,5
11	21,60	21,2
12	28,64	26,1
13	39,01	38,6
14	43,23	42,9
15	30,65	30,3
16	31,61	32,9
17	57,01	56,6
18	50,18	49,8
19	48,13	47,8
20	151,70	151,3
21	29,04	31,2
22	37,91	37,6
23	29,06	28,7
24	16,72	16,3
25	16,81	16,4
26	16,79	16,4
27	15,29	14,9
28	179,21	178,8
29	110,00	109,9
30	19,87	19,5

PENG et al., 1998, CARPENTER et al., 1980 RMN ^{13}C dados experimentais.

Determinação Estrutural



Flavanoides de Lonchocarpus araripensis: Aspectos Químicos e Espectroscópicos

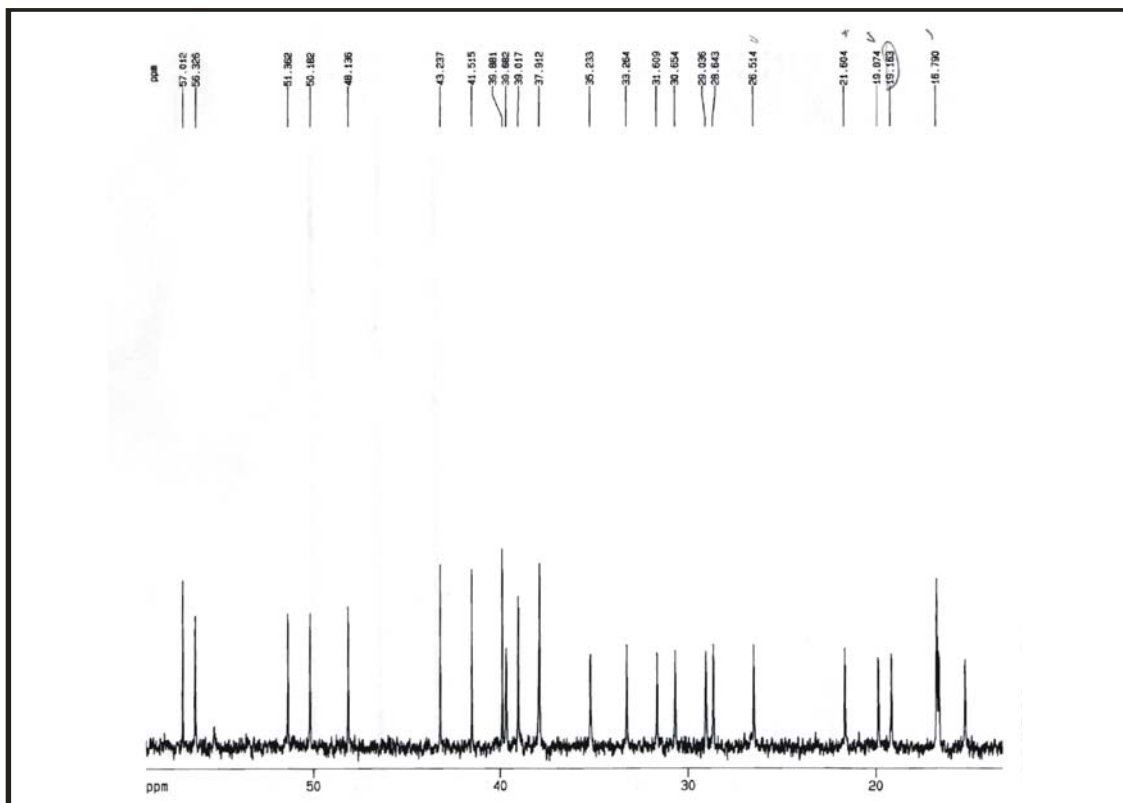


Figura 78: Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-09 (expansão).

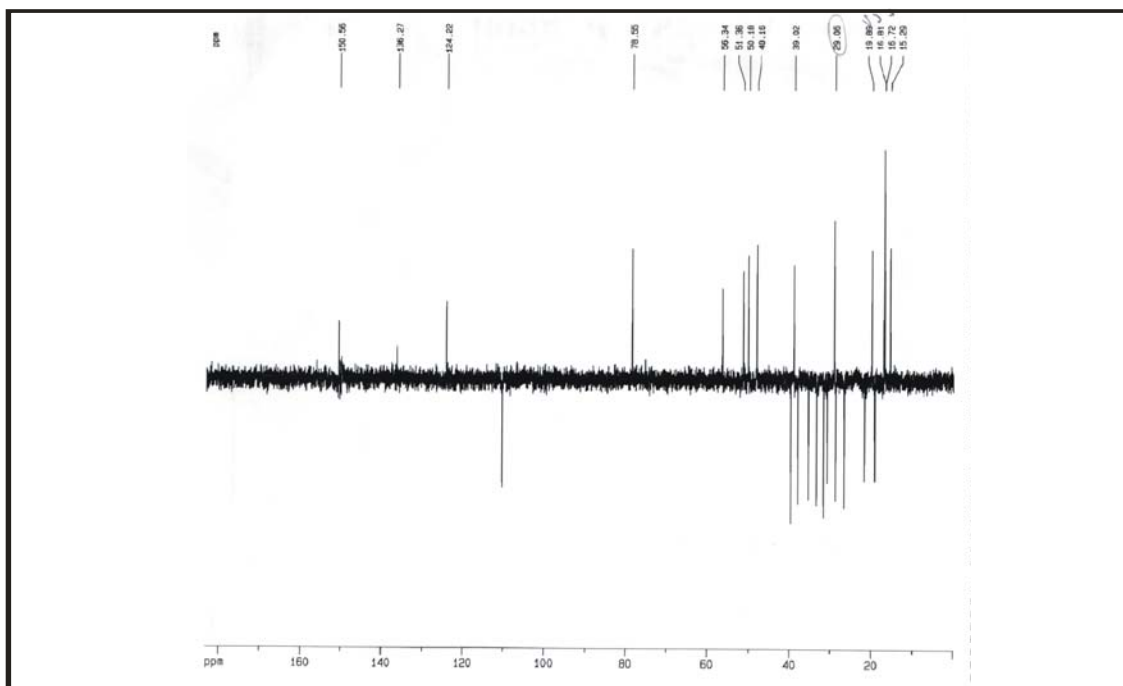


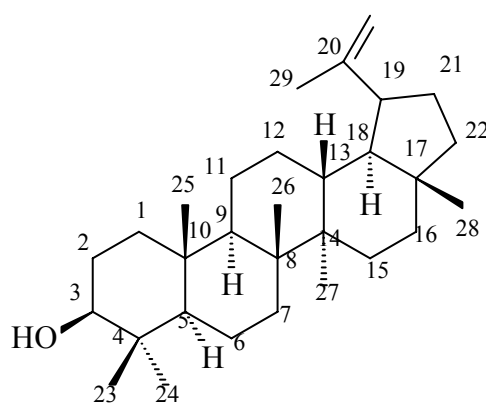
Figura 79: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-09.

Lima, A.F.

6.10. Determinação estrutural de LA-SU-10.

LA-SU-10 foi obtido como um sólido branco, solúvel em CHCl_3 , com faixa de fusão 132,6-134,8 °C, como foi descrito no item 5.12 da Pág. 39.

O espectro de absorção na região do IV (Fig.82 Pág. 132) exibiu bandas indicativas de grupo hidroxila (ν_{OH} 3,232), grupos de natureza alifáticas (ν_{CH} 2925), ligação olefínica ($\nu_{\text{C=C}}$ 1561) e banda intensa em 1174 representativa de deformação axial C-O de álcool ($\nu_{\text{C-O}}$). De acordo com o elevado número de sinais na região de carbonos sp^3 (CH_3 , CH_2 e CH) no espectro de RMN ^{13}C - CPD de LA-SU-10, assim como, no espectro de RMN ^1H (Fig. 83 Pág. 133) na faixa compreendida entre 0,7 e 2,0 ppm foi possível propor que LA-SU-10 tratava-se de um triterpenóide. A presença de sinais característicos nos espectros de RMN [^{13}C : 151,18 (C) e 109,54 (CH_2); ^1H : 4,69 (sl) e 4,57 (sl): indicou que o composto trata-se de lupeol. A comparação com dados espectrais de RMN ^{13}C (Fig. 80. Pág. 131) com os dados da literatura e, a análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C e DEPT (Fig. 81. Pág. 131) permitiu concluir que o metabólito LA-SU-10 possui: 7 átomos de carbonos metílicos (CH_3) (um vinílico), 11 metilênicos (CH_2)(um sp^2), 6 metínicos (CH) (um carbinólico) e 6 sinais de carbonos não hidrogenados (C) (um sp^2). Os deslocamentos químicos do composto isolado e da literatura (Mahato, 1994) estão mostrados na Tabela 50 (Pág. 130).

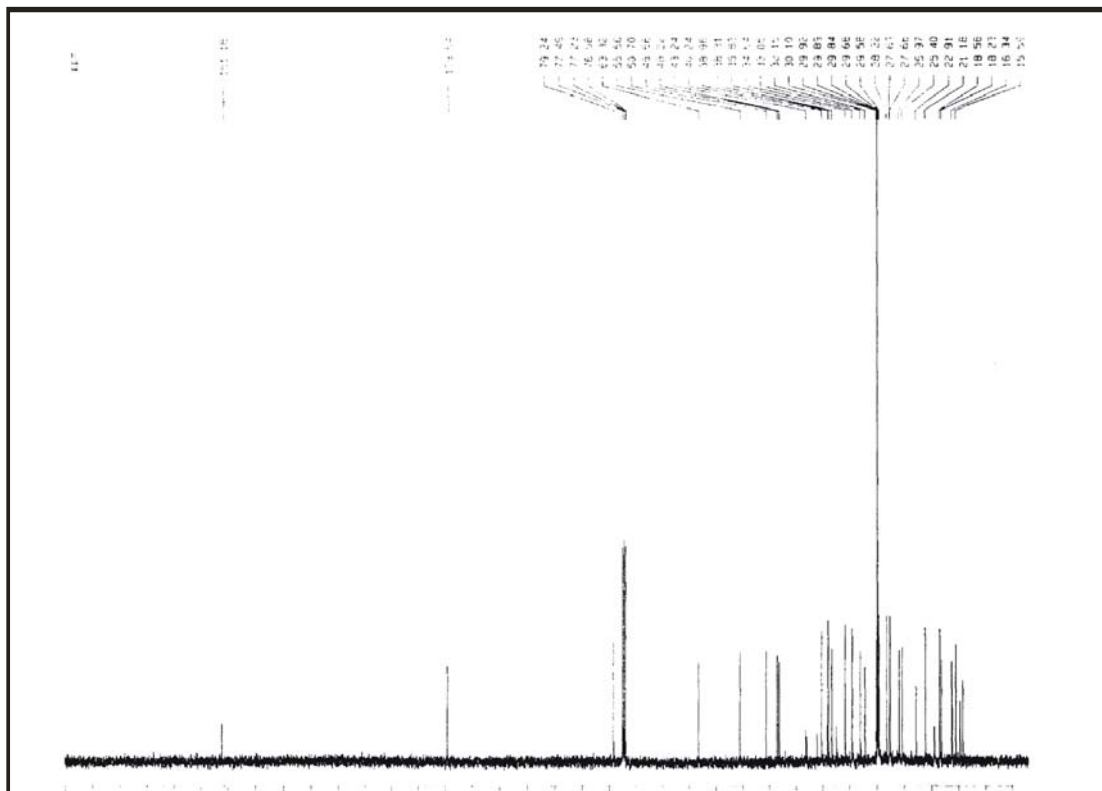
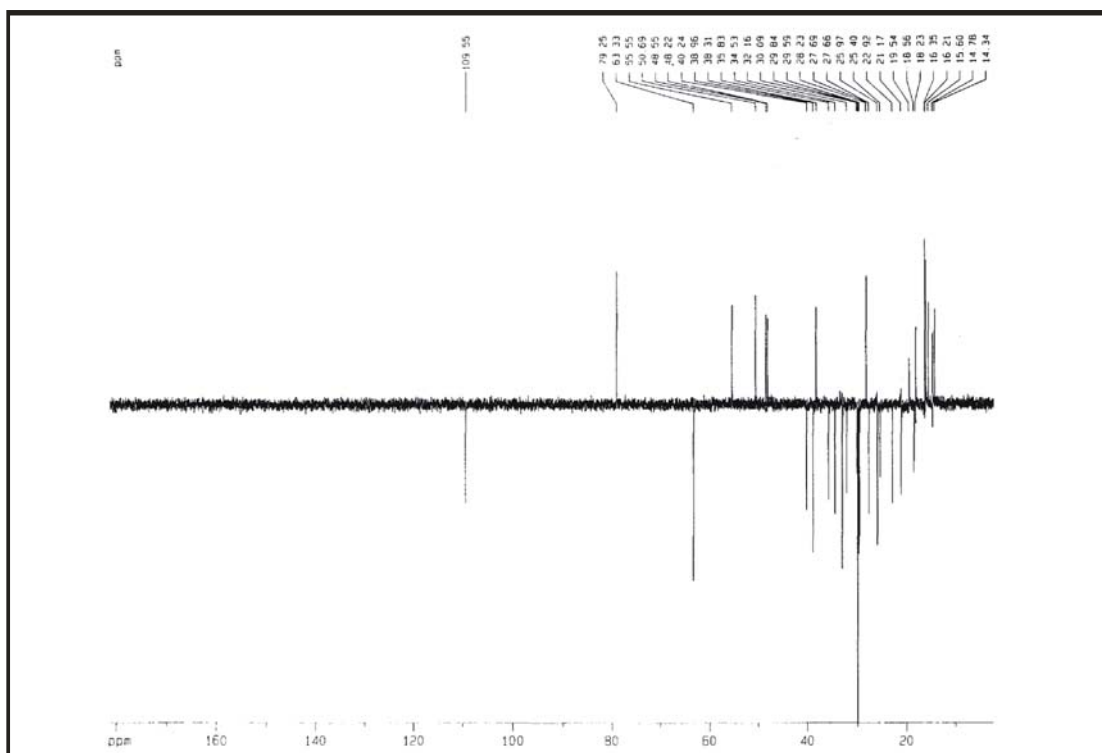


Este composto está sendo relatado pela primeira vez na espécie *Lonchocarpus araripensis*.

Tabela 50: Comparação dos dados de Carbono-13 de LA-SU-10 e os dados de carbono-13 do triterpeno lupeol, encontrado na literatura (Mahato, 1994).

Carbono	LUPEOL	LA-SU-10	CRF-6A
1	38,7	40,24	40,23
2	27,4	27,69	27,68
3	78,8	79,24	79,19
4	38,8	39,09	38,96
5	55,2	55,56	55,55
6	18,3	18,55	18,57
7	34,2	34,53	34,53
8	40,8	41,08	41,06
9	50,4	50,70	48,54
10	37,1	37,41	37,39
11	20,9	21,17	21,16
12	25,1	25,40	25,38
13	38,0	38,31	38,29
14	42,8	43,07	43,05
15	27,4	27,65	27,58
16	35,5	35,82	35,81
17	42,9	43,24	43,21
18	48,2	48,22	48,20
19	47,9	48,56	48,54
20	150,6	151,18	151,11
21	29,8	29,92	30,08
22	49,9	38,96	50,60
23	28,0	28,23	27,68
24	15,4	14,78	15,60
25	16,1	16,21	16,20
26	15,9	15,59	15,60
27	14,5	14,32	14,77
28	18,0	18,23	18,22
29	109,2	109,54	109,55
30	19,3	19,54	19,53

Determinação Estrutural

**Figura 80:** Espectro de RMN ^{13}C de LA-SU-10.**Figura 81:** Espectro de RMN ^{13}C -DEPT de LA-SU-10.

Lima, A.F.

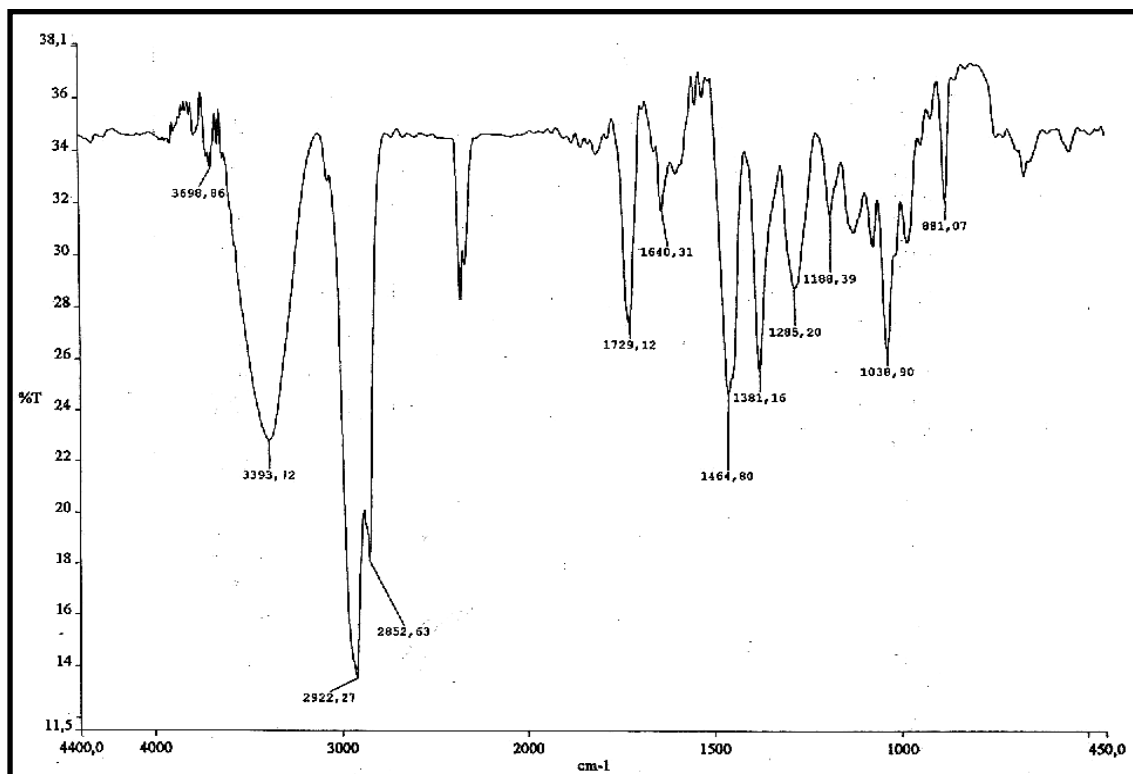


Figura 82: Espectro de absorção na região do IV de LA-SU-10.

Flavonoides de Lonchocarpus araripensis: Aspectos Químicos e Espectroscópicos

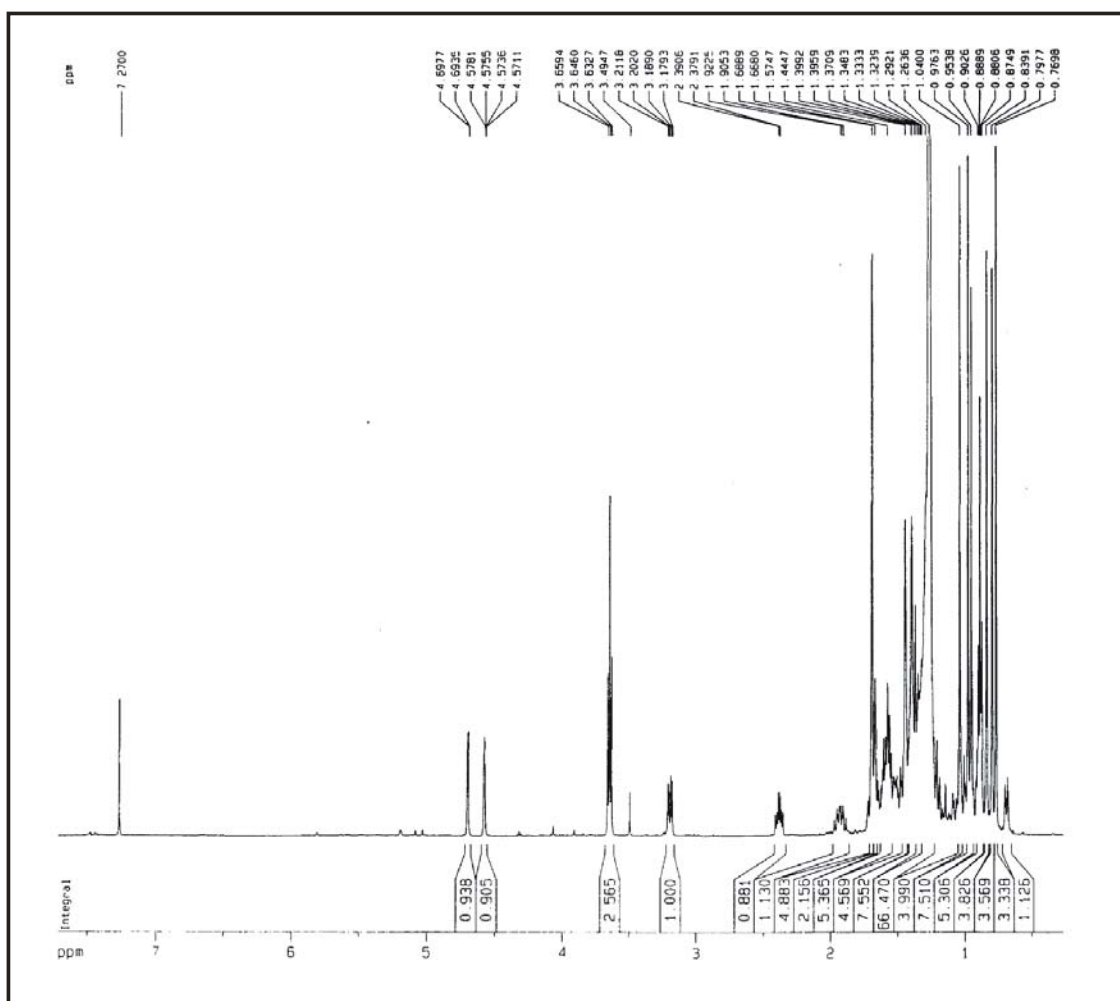


Figura 83: Espectro de RMN ¹H de LA-SU-10.

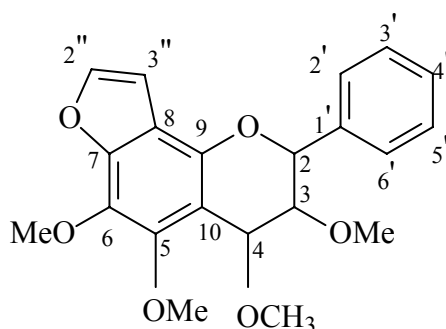
Lima, A.F.

CONCLUSÃO 7

A investigação fitoquímica do extrato hexânico das cascas das raízes de *Lonchocarpus araripensis* (Leguminosae), conduziu ao isolamento de oito flavanóides, dentre os quais, apenas quatro tinham sido previamente isolados a partir da espécie: 3,4,5,6-tetrametoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavona; 3,6-dimetoxi-1'',1''-dimetilcromeno-[2'',3'':7,8]-flavona; 3',4'-metilenodioxo-5,6-dimetoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavona e 3,5,6-trimetoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavona. Entre os demais, os flavonóides 2,5,6-trimetoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavona e 2',6',5'-trimetoxi-[2'',3'':4',3']-furanodihidrochalcona estão sendo relatados pela primeira vez na literatura, enquanto os outros dois, 6a,11a-dihidro-3,9-dimetoxi-6H-benzofuro[3,2c](1)benzopirano e 3,5,6-trimetoxi-[2'',3'':7,8]-furanoflavona, estão sendo pela primeira vez registrados no gênero. Foram também isolados dois triterpenos, o ácido betulínico e o lupeol.

Pesquisa bibliográfica a respeito dos constituintes químicos já isolados a partir de espécies do gênero *Lochocarpus*, mostrou que triterpenos têm sido ocasionalmente isolados. Entretanto, os flavonóides são encontrados em grande profusão, com destaque para as chalconas, flavonas, flavanonas e auronas. Em menor proporção aparecem os pterocarpanos. Digno de nota, é a presença destes constituintes contendo grupos metoxilas e sub-unidades constituídas de anéis furânicos, pirânicos e metilenodioxo.

Os resultados obtidos neste trabalho são motivadores e incitam a continuidade do estudo da planta, estendendo-se a outras partes da planta, inclusive a exemplares de outras espécies nativas da flora nordestina.

CAPÍTULO 8**8. Constantes físicas e dados espectrométricos.****LA-SU-01****Fórmula Molecular:** C₂₁H₁₇O₆**Peso Molecular:** 370**Ponto de fusão:** 119-121 °C**Aspecto:** sólido branco cristalino em forma de agulha.**Espectrometria de Infravermelho (IV) (NaCl, cm⁻¹):** 3120; 2938; 1628; 1545; 1486; 1407; 1254; 1191; 1096; 751; 700.**Espectrometria de massa (IE, 70 eV):** 45; 51; 65; 75; 91; 121; 134; 147; 163; 176; 193; 207; 221; 236; 249; 261; 279; 307; 325; 339; 356; 370.**Espectrometria de RMN ¹H (500 MHz, CH₂Cl₂):** δ 5,04 (d, *J*=6,4 Hz); 3,92 (dd, *J*=6,4 e 4,0 Hz); 4,81 (d, *J*=4,0 Hz); 7,49 (2H,s); 7,37 (2H,s); 7,51 (d, *J*=1,5 Hz); δ 6,87 (d, *J*=1,5 Hz); 4,05 (3H, s); 4,07 (3H, s); 3,30 (3H, s); 3,36 (3H,s).**Espectrometria de RMN ¹³C(125 MHz, CH₂Cl₂):** 111,16 (C); 114,00 (C); 129,78 (C); 139,38 (C); 145,15 (C); 147,46 (C); 148,70 (C); 148,70 (C); 74,60 (CH); 80,62 (CH); 105,00 (CH); 126,72 (CH); 127,87 (CH); 128,35 (CH); 128,35 (CH); 143,99 (CH); 56,87 (CH₃); 58,46 (CH₃); 60,70 (CH₃); 61,47 (CH₃).

LA-SU-02

Fórmula Molecular: C₂₂H₂₀O₅

Peso Molecular: 364

Ponto de fusão: 200-204 °C

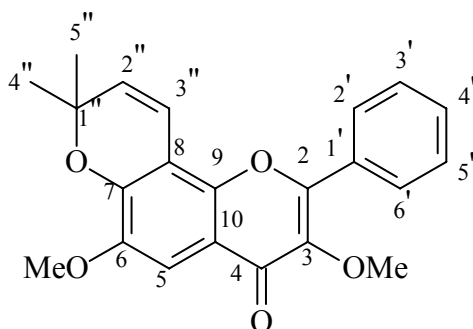
Aspecto: sólido branco amorfo

Espectrometria de Infravermelho (IV) (NaCl cm⁻¹): 3471; 3001; 1624; 1469; 1397; 1284; 1212; 1168; 1067.

Espectrometria de Massa (IE, 70 eV): 39; 41; 53; 63; 77; 89; 105; 115; 129; 146; 167; 174; 189; 202; 217; 235; 249; 263; 277; 291; 306; 319; 331; 349; 363; 364.

Espectrometria de RMN ¹H (500 MHz, CH₂Cl₂): δ 7,5 (s); 8,07 (dd, *J*=8,4 e 1,8 Hz); 7,5 (3H, m); 8,07 (dd, *J*=8,4 e 1,8 Hz); 1,55 (3H, s); 3,96 (3H, s); 3,88 (3H, s).

Espectrometria de RMN ¹³C (125 MHz, CH₂Cl₂): 110,39 (C); 117,56 (C); 131,52 (C); 141,29 (C); 146,66 (C); 147,20 (C); 147,56 (C); 154,66 (C); 174,45 (C); 104,67 (CH); 115,54 (CH); 128,40 (CH); 127,74 (CH); 130,55 (CH); 130,58 (CH); 28,16 (CH₃); 56,51 (CH₃); 60,30 (CH₃).



LA-SU-03

Fórmula Molecular: C₂₀H₁₄O₇

Peso Molecular: 336

Ponto de Fusão: 231-233 °C

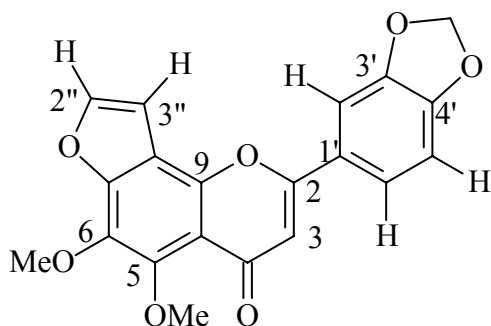
Aspecto: sólido amorfo marrom

Espectrometria de Infravermelho (IV) (NaCl cm⁻¹): 3117; 1643; 1483; 1450; 1259
1069; 1031.

Espectrometria de Massa (IE, 70 eV): 37; 38; 53; 62; 77; 88; 109; 119; 134; 145; 161;
177; 183; 205; 223; 237; 251; 265; 281; 295; 308; 322; 337; 351; 366.

Espectrometria de RMN ¹H (500 MHz, CH₂Cl₂): δ 6,88 (s); 7,44 (d, *J*=1,7 Hz); 6,96
(d, *J*=8,2 Hz); 7,57 (dd, *J*=8,2 e 1,7 Hz); 7,65 (d, *J*=2,2 Hz); 7,05 (d, *J*=2,2 Hz); 6,10
(3H, s); 4,12 (3H, s).

Espectrometria de RMN ¹³C (125 MHz, CH₂Cl₂):114,15 (C); 119,88 (C); 125,88 (C);
130,57 (C); 147,06 (C); 147,68 (C); 148,71 (C); 149,42 (C); 150,78 (C); 161,35 (C);
178,71 (C); 105,54 (CH); 106,55 (CH); 109,05 (CH); 121,61 (CH); 145,82 (CH);
102,11 (CH₂); 61,93 (CH₃); 62,70 (CH₃).



LA-SU-04

Fórmula Molecular: C₂₁H₂₀O₇

Peso Molecular: 384

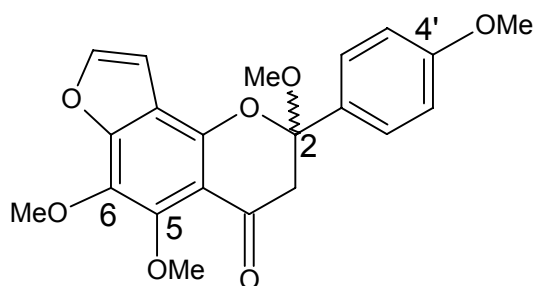
Aspecto: resina amarelada

Espectrometria de Infravermelho (IV) (NaCl cm⁻¹): 2936; 2842; 1717; 1609; 1505; 1342; 1155; 1078; 762; 564.

Espectrometria de Massa (IE, 70 eV): 35; 39; 51; 63; 77; 90; 105; 121; 135; 147; 161; 177; 192; 205; 220; 231; 248; 263; 279; 293; 308; 323; 337; 353; 367; 384; 398.

Espectrometria de RMN ¹H (500 MHz, CH₂Cl₂): δ 3,21 (dd, *J*=29,5 e *J*=14 Hz); 7,48 (d, *J*=2 Hz); 6,86 (d, *J*=2 Hz); 7,16 (d, *J*=2,3 Hz); 6,68 (d, *J*=8,5 Hz); 3,30 (3H, s); 3,69 (3H, s); 4,07 (3H, s).

Espectrometria de RMN ¹³C (125 MHz, CH₂Cl₂): 52,31 (C); 55,33 (C); 61,21 (C); 61,44 (C); 106,39 (C); 113,66 (C); 109,75 (C); 113,76 (C); 124,09 (C); 125,14 (C); 125,32 (C); 131,85 (C); 144,50 (C); 144,55 (C); 147,05 (C); 155,39 (C); 158,79 (C); 195,47 (C); 105,35 (CH); 128,6 (CH); 128,8 (CH); 130,8 (CH); 145,89 (CH); 60,33 (CH₃); 61,87 (CH₃); 62,69 (CH₃).



LA-SU-05

Fórmula Molecular: C₂₀H₁₈O₆

Peso Molecular: 354.36

Ponto de fusão: 176-180 °C

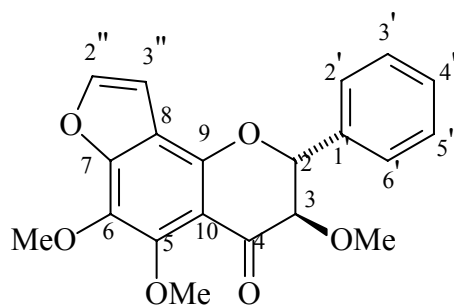
Aspecto: sólido amorfo de cor verde claro

Espectrometria de Infravermelho (IV) (NaCl cm⁻¹): 3716; 2963; 1696; 1608; 1542; 1477; 1348; 1295; 1087; 1070; 761; 694.

Espectrometria de Massa (IE, 70 eV): 51; 65; 77; 91; 105; 119.; 134; 147; 163; 177; 191; 205; 220; 233; 249; 263; 279; 293; 311; 323; 337; 354.

Espectrometria de RMN ¹H (500 MHz, CH₂Cl₂): δ 5,36 (d, *J*=10,4 Hz); 4,05 (d, *J*=10,4 Hz); 7,53 (d, *J*= 2,2 Hz); 7,41 (3H, m); 7,53 (d, *J*=2,2); 7,51 (d, *J*=1,5 Hz); 6,94 (d, *J*=1,5 Hz); 3,43 (3H, s); 4,09 (3H, s); 4,04 (3H, s)

Espectrometria de RMN ¹³C (125 MHz, CH₂Cl₂): 136,94 (C); 150,05(C); 150,62(C); 152,43 (C); 190,98 (C); 82,38 (CH); 83,02 (CH); 105,82 (CH); 127,25 CH); 128,76 (CH); 128,96 (CH); 144,7 (CH); 60,83 (CH₃); 61,56 (CH₃); 61,83 (CH₃).



LA-SU-06

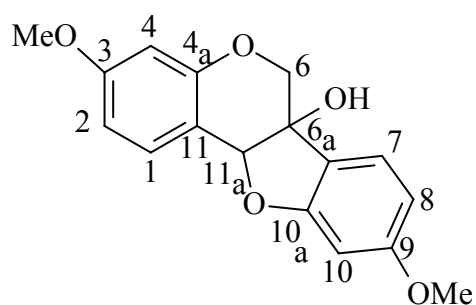
Fórmula Molecular: C₂₀H₁₆O₆

Peso Molecular: C₁₇H₁₆O₅

Aspecto: sólido branco.

Espectrometria de RMN ¹H (500 MHz, CH₂Cl₂): δ 7,41(d, *J*=8,5 Hz); 7,26 (d, *J*=8,5 Hz); 6,66 (dd, *J*=2 e *J*=8,5 Hz); 6,54 (dd, *J*= 1,8 e *J*=8,5 Hz); 6,46 (d, *J*=2 Hz); 6,42 (d, *J*=1,8 Hz); 5,32(s); 4,22 (d, *J*=11,5 Hz); δ 4,03 (d, *J*=11,5 Hz); 3,78 (3H, s); 3,77 (3H, s).

Espectrometria de RMN ¹³C (125 MHz, CH₂Cl₂): 77,23 (C); 112,66 (C); 120,34 (C); 156,04 (C); 161,17 (C); 161,33 (C); 162,82 (C); 69,96 (CH₂); 85,19 (CH₂); 97,35 (CH₂); 101,93 (CH₂); 107,95 (CH₂); 110,04 (CH₂); 124,06 (CH₂); 132,11 (CH₂); 55,61 (CH₃); 55,76 (CH₃).



LA-SU-07

Fórmula Molecular: C₂₀H₁₆O₆

Peso Molecular: 352

Ponto de fusão: 170-173 °C

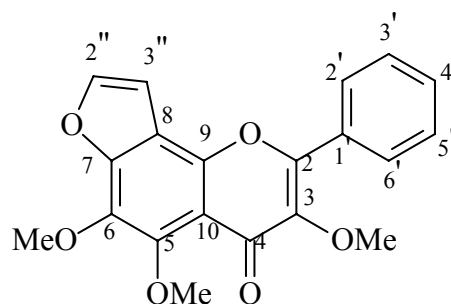
Aspecto: sólido amorfo de cor amarelo.

Espectrometria de Infravermelho (IV) (NaCl cm⁻¹): 3041; 1628; 1482; 1444; 1345; 1345; 1273; 1232; 971; 766.

Espectrometria de Massa (IE, 70 eV): 39; 51; 63; 77; 89; 105; 119; 129; 147; 161; 177; 195; 205; 220; 237; 251; 265; 278; 293; 308; 321; 333; 337; 352.

Espectrometria de RMN ¹H (500 MHz, CH₂Cl₂): δ 8,19 (dd, *J*=8,4 e 1,5 Hz); 7,52 (3H, m); 8,19 (dd, *J*=8,4 e 1,55 Hz); 7,64 (d, *J*=2,3 Hz); 7,64 (d, *J*=2,3 Hz); 7,03 (d, *J*=2,3 Hz); 3,90 (3H, s); 4,12(3H, s); 4,23(3H, s).

Espectrometria de RMN ¹³C (125 MHz, CH₂Cl₂): 114,71 (C); 119,71 (C); 131,29 (C); 141,08 (C); 145,89 (C); 143,32 (C); 147,49 (C); 149,33 (C); 153,63 (C); 175,33 (C); 105,35 (CH); 128,6 (CH); 128,8 (CH); 130,8(CH); 145,89(CH); 60,33 (CH₃); 61,87(CH₃); 62,69(CH₃).



LA-SU-08

Fórmula Molecular: C₂₀H₂₀O₅

Peso Molecular: 340

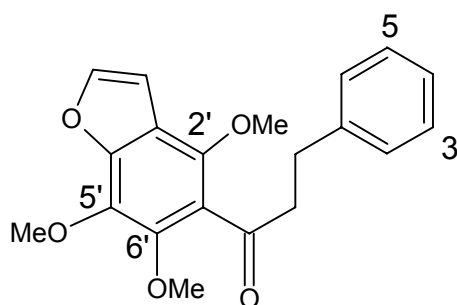
Aspecto: resina amarela.

Espectrometria de Infravermelho (IV) (NaCl cm⁻¹): 2939; 1705; 1479; 1397; 1347; 1115; 1066; 747; 700.

Espectrometria de Massa (IE, 70 eV): 39; 51; 65; 77; 91; 105; 119; 134; 147; 163; 177; 193; 205; 220; 235; 309; 340.

Espectrometria de RMN ¹H (500 MHz, CH₂Cl₂): δ 7,59 (d, *J*=2,2 Hz) 7,30 (m); 7,21(t); 6,88 (d, *J*=2,2 Hz); 4,10 (3H, s); 3,93 (3H, s); 3,86 (3H, s); 7,21 (t); 3,17 (s); 3,07 (s);.

Espectrometria de RMN ¹³C (125 MHz, CH₂Cl₂): 116,71 (C); 124,00 (C); 134,56 (C); 141,50 (C); 144,27 (C); 144,77 (C); 145,83 (C); 148,89 (C); 203,51 (C); 105,19 (CH); 126,12 (CH); 128,55 (CH); 128,70 (CH); 29,86 (CH₂); 46,82 (CH₂); 61,26 (CH₃); 61,45 (CH₃); 62,60 (CH₃).



LA-SU-09

Fórmula Molecular: C₃₀H₄₈O₃

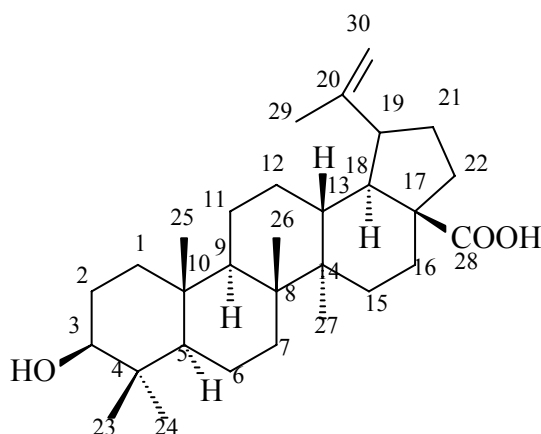
Peso Molecular: 456

Ponto de fusão: 119-121 °C

Aspecto: sólido branco.

Espectrometria de RMN ¹H (500 MHz, CH₂Cl₂): δ 5,69 (1H, d, *J*=2,0 Hz); 5,21 (1H, s); 3,55 (1H, m); 3,46 (1H, t, *J*= 8,0 Hz); 2,74 (1H, m); 2,62 (1H, dt); 2,26 (2H, m); 1,93; 1,23; 1,08; 1,02 e 0,83 (3H, s, 6x CH₃).

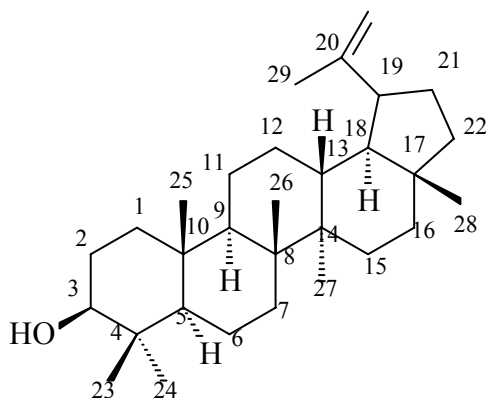
Espectrometria de RMN ¹³C (125 MHz, CH₂Cl₂): 35,23 (C); 39,88 (C); 41,51(C); 43,23 (C); 57,01 (C); 151,70 (C); 179,21 (C); 39,01 (CH); 50,18 (CH); 51,36 (CH); 56,32 (CH); 78,54 (CH); 48,13 (CH); 19,16 (CH₂); 21,60 (CH₂); 26,51 (CH₂); 28,64 (CH₂); 29,04 (CH₂); 30,65 (CH₂); 31,61 (CH₂); 33,26 (CH₂); 37,91 (CH₂); 39,68 (CH₂); 110,00 (CH₂); 15,29 (CH₃); 16,72 (CH₃); 16,79 (CH₃); 16,81 (CH₃); 19,87 (CH₃); 29,06 (CH₃).



LA-SU-10**Fórmula Molecular:** C₃₀H₅₀O**Peso Molecular:** 426**Ponto de fusão:** 122,6-134,8 °C**Aspecto:** sólido branco.

Espectrometria de RMN ¹H (500 MHz, CH₂Cl₂): δH; em δ 4,69(1H, d, *J*=2.0 Hz), 4,57 (1H, s), 3,64 (1H, m), 3,20 (1H, t, *J*=8,0 Hz), 3,17 (1H, m), 2,39 (1H, dd), 1,90 (2H, m); 1,68 (s); 1,26 (s); 1,04 (s); 0,88 (s); 0,79 (s); 0,76 (s).

Espectrometria de RMN ¹³C (125 MHz, CH₂Cl₂): 37,41 (C); 39,09 (C); 41,08 (C); 43,07 (C); 43,24 (C); 151,18 (C); 38,31(CH); 48,22 (CH); 48,56 (CH); 50,70 (CH); 55,56 (CH); 79,24 (CH); 18,55 (CH₂); 21,17 (CH₂); 25,40 (CH₂); 27,65 (CH₂); 27,69 (CH₂); 29,92 (CH₂); 34,53 (CH₂); 35,82 (CH₂); 38,96 (CH₂); 40,24 (CH₂); 109,54 (CH₂); 14,32 (CH₃); 14,78 (CH₃); 15,59 (CH₃); 16,21 (CH₃); 18,23 (CH₃); 19,54 (CH₃); 28,23 (CH₃).



CAPÍTULO 8

8. Referências Bibliográficas

ARGÁEZ, R. B., LUIS, M. P. R., PETER, G. W. Flavonoids from the stem bark of *Lonchocarpus xuul*. **Phytochemistry**, vol. 54, p. 611-614, 2000.

ARGÁEZ, R. B., LUIS, M. P. R., PETER, G. W. Flavonoids from two *Lonchocarpus* species of the Yucatam Peninsula. **Phytochemistry**, vol. 60, p. 533-540, 2002.

BIRCH, N., CROMBIE, L., CROMBIE, W. M. Rotenoids of *Lonchocarpus Salvadorensis*: Their effectiveness in protecting seeds against bruchid predation. **Phytochemistry**, vol. 24, n. 12, p. 2881-2883, 1985.

CARPENTER, R.C., SOTHEESWARAN, S., SUTANBAWA, U.S. ¹³C NMT studie of some lupane and taraxerane triterpenes. **Organic Magnetic Ressonance**. vol 14, n. 6, p. 462-465, 1980.

EVANS, S. V., FELLOWS, L. E., JANZEN, D. H., CHAMBERS, J., HIDER, R. C. Erythro- γ -hydroxyhomo-l-arginine: An amino acid from seed of *Lonchocarpus costaricensis*, end its preferential interaction with Borate. **Phytochemistry**, vol. 24, n. 6, p. 1289-1292, 1985.

FELLOWS, L. E., BELL, E. A., LEE, T. S., JANZEN, D. H. Tetrahydrolathyrine: A new amino acid from seeds of *Lonchocarpus costaricensis*. **Phytochemistry**, vol. 18, p. 1333-1335, 1979.

FERNANDES, A.G et al. *Lonchocarpus araripensis* Betham. **Boletim da Sociedade Cearense de Agronomia**. vol. 53, n. 5, p. 184-189, 1964.

IOSET, J. R., MARSTON, A., GUPTA, M. P., HOSTETTMANN, K. Five new prenylated stilbenes from the root bark of *Lonchocarpus chiricanus*. **J. Nat. Prod**, vol. 64, n. 6, p. 710-715, 2001.

JOLY, A.B. Botânica: introdução à taxonomia vegetal. São Paulo, Cia Editora Nacional, 1977.

LAWSON, M A., KAOUADJI, M., ALLAIS, D. P., CHAMPAVIER, Y., CHULIA, A. J. Substituted tubaic acids, new oxidative rotenoid metabolites from *Lonchocarpus nicou*. **Tetraedron Letters**, vol. 47, p. 451-454, 2006.

MAGALHÃES, A. F., RUIZ, A. L. T. G., TOZZI, A. M. G. .A., MAGALHÃES, E. G. Dihydroflavonols and flavanones from *Lonchocarpus atropurpureus* roots. **Phytochemistry**, vol. 52, p. 1681-1685, 1999.

MAGALHÃES, A. F., RUIZ, A. L. T. G., TOZZI, A. M. G. A., MAGALHÃES, E. G., NOGUEIRA, M. A., QUEIROZ, S. C. N. Flavonoids from *Lonchocarpus latifolius* roots. **Phytochemistry**. vol. 55, p. 787-792, 2000.

MAGALHÃES, A. F., TOZZI, A. M. G. A., MAGALHÃES, E. G., BLANCO, I. S., SORIANO, M. D. P. C. Flavonoids from *Lonchocarpus muehlbergianus*. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, vol. 76, n. 4, p. 651-661, 2004.

MAGALHÃES, A. F., TOZZI, A. M. G. A., SALES, B. H. L. N., MAGALHÃES, E. G. Twenty-Three flavanoids from *Lonchocarpus subglaucens*. **Phytochemistry**, vol. 42, n. 5, p. 1459-1471, 1996.

MAGALHÃES, A. F., TOZZI, A. M. G. A., MAGALHÃES, E. G., BLANCO, I. S., NOGUEIRA, M. A. Three dibenzoylmethane derivatives from *Lonchocarpus* species. **Phytochemistry**, vol. 46, n. 6, p. 1029-1033, 1997.

MAHATO, S. B., KUNDU, A.P. ¹³C NMR spectra of pentacyclic triterpenoids- A compilation and some salient features. **Phytochemistry**. vol. 37, n. 6, p.1517-1575. 1994.

MAHMOUD, E. N., WATERMAN, P. G. Minimiflorin: A new 2'-hydroxyflavonone from *Lonchocarpus minimiflorus* seeds. **J. Nat. Prod.**, vol. 48, n. 4, p. 648-650. 1985.

NACIMENTO, M. C., DIAS, R. L. V., MORS, W. B. Flavonoids of *Derris obtusa*: auronones and auronols. **Phytochemistry**, vol. 15, p. 1553-1558. 1976.

NACIMENTO, M. C., DIAS, R. L. V., MORS, W. B. Flavonoids of *Derris araripensis*. **Phytochemistry**, vol. 20, p. 147-152, 1980.

NACIMENTO, M. C., MORS, W. B. Chalcones of the roots bark of *Derris Sericea*. **Phytochemistry**, vol. 11, p. 3023-3028. 1972.

NACIMENTO, M. C., MORS, W. B. Chalcones of the roots bark of *Derris obtusa*. **Phytochemistry**, vol. 11, p. 3023-3028, 1972.

PACHLER, K.G. R., UNDERWOOD, W. G. E. A Proton Magnetic Resonance study of some pterocarpan derivatives: The conformations of the 6a, 11a-dihydro-6H-bezofuro[3,2-c][1]benzopyran ring system. **Tetrahedron**, vol. 23, p. 1817-1826, 1967.

PENG, C., BODENHAUSEN, G., QIU, S., FONG, H. H. S., FARNSWORTH, N. R., YUA, S., ZHENG, C. Computer-assisted structure elucidation: application of CISOCSES to resonance assignment and structure generation of betulinic acid. **Magnetic Resonance in Chemistry**, vol. 36, p. 267-278, 1998.

PINHEIRO, S.M. “Flavanóides de *Harpalyce brasiliana* BENTH: ASPECTOS QUÍMICOS E ESPECTROSCÓPICOS”, 2006, 243f, Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce.

QUEIROZ, R. F., OLIVEIRA, A. L., SOUZA, D. P., LIMA, K. T., NETO, R. F., FERNANDES, A., NUNES, E. Estudo do táxon genérico *Lonchocarpus* (*Leguminosae*) no Estado do Ceará, 2000, Dissertação (Mestrado em Biologia), Departamento de Biologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce.

ROUSSIS, V., AMPOFO, S. A., WIEMER, D. F. Flavonones from *Lonchocarpus minimiflorus*. **Phytochemistry**, vol. 26, n. 8, p. 2371-2375, 1987.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, R. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 3ª ed. Editora Guanabara Dois, cap. 3, p. 84, 1979.

SIMÕES, C.M.O. FARMACOGNOSIA: da Planta ao Medicamento. Editora Ernesto Reichmann, 2000.

SOLANO, D. A., CHILPA, R. R., ESTRADA, M. J., GARIBAY, F. G., URIBE, I. C., SÁMCHÉZ, M. S. Flavonones and 3-hydroxiflavanones from *Lonchocarpus oaxacensis*. **Phytochemistry**, vol. 55, p. 953-957, 2000.

VELA, S. M., SANCHES, R. I., MUÑIZ, E. E., SOLANO, D. A., SOSA, C. T., ESTRADA, M. J., CHILPA, R. R., KAUFFIMAN F. C. Natural products isolated from Mexican medicinal plants: Novel inhibitor of sulfotransferases, SULT1A1 and SULT2A1. **Phytochemistry**, vol. 8, n 6, p. 481-488, 2001.

WATERMAN, P. G., MAHAMOUD, E. N. Flavonoids from the seeds of *Lonchocarpus costaricensis*. **Phytochemistry**, vol. 24, n. 3, p. 571-574, 1985.

WATERMAN, P. G., MAHAMOUD, E. N. Usual flavanoids from *Lonchocarpus orotinus* seeds. **Phytochemistry**, vol. 26, n. 4, p. 1189-1193, 1987.