



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE  
LABORATÓRIO DE TECNOLOGIA FARMACÊUTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUTOS NATURAIS E  
SINTÉTICOS BIOATIVOS**

**ROOSEVELT ALBUQUERQUE GOMES**

**Estudo fitoquímico de *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) Fryxell e *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl: Uma contribuição à quimiotaxonomia da família Malvaceae**

**JOÃO PESSOA – PB**

**2011**

**ROOSEVELT ALBUQUERQUE GOMES**

**Estudo fitoquímico de *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) Fryxell e *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl: Uma contribuição à quimiotaxonomia da família Malvaceae**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos do Laboratório de Tecnologia Farmacêutica da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos.

Área de concentração: Farmacoquímica

ORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Vanderlei de Souza

**JOÃO PESSOA – PB**

**2011**

**ROOSEVELT ALBUQUERQUE GOMES**

**Estudo fitoquímico de *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) Fryxell e *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl: Uma contribuição à quimiotaxonomia da família Malvaceae**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria de Fátima Vanderlei de Souza  
Orientadora

---

Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Emídio Vasconcelos Leitão da Cunha  
Examinador Interno

---

Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Célia de Oliveira Chaves  
Examinadora Interna

---

Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Danielly Albuquerque da Costa  
Examinador Externo

---

Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Frederico Guaré Cruz  
Examinador Externo

G633e Gomes, Roosevelt Albuquerque.

Estudo fitoquímico de *Sidastrum micranthum* (A. ST.-Hil.) Fryxell e *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl: uma contribuição à quimiotaxonomia da família Malvaceae / Roosevelt Albuquerque Gomes.- João Pessoa, 2011.

307f. : il.

Orientadora: Maria de Fátima Vanderlei de Souza

Tese (Doutorado) – UFPB/CCS

1. Produtos Naturais. 2. Plantas medicinais. 3. *Sidastrum micranthum*. 4. Métodos

À minha avó Maria Abreu de Albuquerque (*in memoriam*) e minha mãe Maria Yeda Albuquerque (*in memoriam*) pelo amor, carinho, educação e dedicação.

## **AGRADECIMENTOS**

A **Deus** por tudo que Ele proporciona na minha vida.

Ao meu pai, **José Gomes da Silva Sobrinho**, pelo carinho e dedicação em favor da minha educação.

Às minhas irmãs **Fernanda** e **Flávia**, pelo companheirismo e apoio durante toda a minha caminhada.

A Professora Dr<sup>a</sup>. **Maria de Fátima Vanderlei de Souza** pela confiança, amizade, pelos seus ensinamentos sempre tão precisos, por me ajudar a construir uma parte do meu futuro e contribuição imprescindível ao meu crescimento intelectual.

Aos meus padrinhos, **José Gomes** e **Lucinha**, pelo amparo e sentido de família ofertados nesses anos que me acolheram.

Aos meus primos **Tiago** e **Elaine** pela acolhida sincera, por terem me sidos companheiros e terem feito me sentir como um irmão.

À minha amiga, companheira, conselheira e namorada **Aline Lira Xavier** por todo apoio, amor e carinho.

Ao irmão e amigo de longas datas **Rafael Rodrigo**.

Ao amigo e professor Dr. **Davi Antas e Silva** pelo enriquecimento deste trabalho, amizade e exemplo de verdadeira humildade a ser seguido.

Ao técnico e amigo **Ataíde Matias** por sempre ter estendido a mão quando foi preciso.

À **Anna Cláudia** (Maga) pela amizade e conselhos sempre pertinentes durante minha caminhada.

À **Yanna Carolina** pelo exemplo de companheirismo.

Aos amigos de Campina Grande-PB, **Germano, Osnes, Roberta, Socis, Júnior e Kelly** pela amizade, torcida e apoio moral.

Aos amigos de laboratório, **Francisco, Jéssica, Marianne, Raquel, Otemberg, Severino, Thallysson, Tiago Bezerra** (Irmaozão) e **Wemerson** por proporcionarem momentos inesquecíveis de alegria e, acima de tudo, pela amizade sincera.

Aos que fizeram parte da equipe da Prof<sup>a</sup>. Fátima Vanderlei: **Lázaro Brito, Marcelo Dantas, Marcílio, Diogo** (Bandoleeeero), **Eugenol, Édila**.

Aos amigos: **Adriana, Analúcia, Ana Sílvia, Camila, Carol, Dani Bananinha, Gabriela, Jeanny, Thaís, Helane, Roberto, Vanine, Viviane, Sara, Steno e Karine**, pelo companheirismo sempre sadio e agradável.

Aos técnicos, **Alexsandro** (Dupla), **Raimundo Nonato**, **Vicente Carlos**, **Sócrates Golzio** e **Glória**, por não medirem esforços para proporcionar o bom andamento nos trabalhos experimentais.

À Profª. Dra. **Maria de Fátima Agra** pela identificação botânica das espécies estudadas.

Aos Professores da pós-graduação, cujos ensinamentos me acompanharão por toda vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

**A todos,  
Meus sinceros agradecimentos!**

## RESUMO

Duas espécies da família Malvaceae, *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) Fryxell e *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl., foram submetidas a estudo fitoquímico. Através de métodos cromatográficos usuais, foram obtidos treze constituintes das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*:  $\beta$ -isoarborinol; Uma mistura de sitosterol e estigmasterol, feofitina a, 13<sup>2</sup>-hidroxi-(13<sup>2</sup>-S)-feofitina a, *m*-metoxi-*p*-hidroxi-benzaldeido, sitosterol-3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosídeo, ácido *orto*-hidroxibenzoico, 3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavonol, 5,7-diidroxi-4'-metoxi-flavona, 5,4'-diidroxi-7-metoxi-flavona, 5,8-diidroxi-7,4'-dimetoxi-flavona, canferol 3-*O*- $\beta$ -D-(6''-E-*p*-coumaroil) glicosídeo. De *Wissadula periplocifolia* (Planta total) foi obtida uma mistura de sitosterol-3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosídeo e estigmasterol-3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosídeo, 5,7-diidroxi-4'-metoxi-flavona, 5,8-diidroxi-7,4'-dimetoxi-flavona, luteolina 7-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosídeo. A identificação estrutural de todas as substâncias foi realizada utilizando-se métodos espectroscópicos tais como Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono 13, com o auxílio das técnicas bidimensionais de HOMOCOSY, HMQC, NOESY e HMBC.

## ABSTRACT

A phytochemical study was accomplished with two members of Malvaceae family, *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) Fryxell and *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl.. From the aerial parts of *Sidastrum micranthum* thirteen compounds were obtained using chromatographic methods: a sitosterol and stigmasterol mixture, phaeophytin a;  $^{13}\text{C}$ -hydroxy-( $^{13}\text{C}$ -S)-phaeophytin a, *m*-methoxy-*p*-hydroxy-benzaldehyde, sitosterol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside, *ortho*-hydroxybenzoic acid, 3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavonol, 5,7-di-hydroxy-4'-methoxyflavone, 5,4'-di-hydroxy-7-methoxy-flavone, 5,8-di-hydroxy-7,4'-dimethoxyflavone, kaempferol-3-*O*- $\beta$ -D-(6''-E-*p*-coumaroyl) glucopyranoside. From *Wissadula periplocifolia* (All plant) were isolated a sitosterol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside and stigmasterol-3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside mixture, 5,7-di-hydroxy-4'-methoxy-flavone, 5,8-di-hydroxy-7,4'-dimethoxy-flavone, luteolin 7-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside. The structural identification of all compounds were made by means of spectroscopic methods such as Infrared Spectroscopy and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Resonance, with the add of two dimensional techniques, i.e. HOMOCOSY, HMQC, NOESY and HMBC.

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E FÓRMULAS

AcOEt: Acetato de etila

APT: Attached Proton Test

BB: Broad Band

CCDA: Cromatografia em Camada Delgada Analítica

CCEN: Centro de Ciências Exatas e da Natureza

CDCl<sub>3</sub>: Clorofórmio deuterado

CD<sub>3</sub>OD: Metanol deuterado

CHCl<sub>3</sub>: Clorofórmio

cm: Centímetro

COSY: Correlation Spectroscopy

C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N: Piridina deuterada

d: Duplo

dd: Duplo duplo

DMSO-d<sub>6</sub>: Dimetil sulfóxido deuterado

EEB: Extrato Etanólico Bruto

EtOH: Etanol

g: Grama

HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HMQC: Heteronuclear Multiple Quantum Correlation

HSQC: Heteronuclear Single Quantum Correlation

Hz: Hertz

IV: Infravermelho

*J*: Constante de acoplamento

KBr: Brometo de potássio

LTF: Laboratório de Tecnologia Farmacêutica

m: Multiplet

MeOH: Metanol

MHz: Megahertz

mg: Miligrama

mL: Mililitro

NAPRALERT: Natural Products Alert

NOESY: Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy

OMS: Organização Mundial da Saúde

ppm: Partes por milhão

p.: Página

q: Quarteto

Rf: Fator de Retenção

RMN  $^1\text{H}$ : Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN  $^{13}\text{C}$ : Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

s: Simpleto

t: Tripleto

UFPB: Universidade Federal da Paraíba

UV: Ultravioleta

$\delta$ : Deslocamento químico em ppm

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 – <i>Sidastrum micranthum</i> e <i>Wissadula periplocifolia</i></b>	51
<b>Figura 2 – Constituintes químicos isolados de <i>Sidastrum micranthum</i> (A. St.-Hil.) Fryxell</b>	86
<b>Figura 3 – Correlações observadas no espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> x <math>^{13}\text{C}</math>-HMBC</b>	88
<b>Figura 4 – Espectro de IV (KBr, <math>\text{cm}^{-1}</math>) de <i>Sm-1</i></b>	92
<b>Figura 5 – Espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	93
<b>Figura 6 – Expansão 1 do espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	94
<b>Figura 7 – Expansão 2 do espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	94
<b>Figura 8 – Expansão 3 do espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	95
<b>Figura 9 – Espectro de RMN <math>^{13}\text{C}</math> (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 125 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	96
<b>Figura 10 – Expansão 1 do espectro de RMN <math>^{13}\text{C}</math> (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 125 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	97
<b>Figura 11 – Expansão 2 do espectro de RMN <math>^{13}\text{C}</math> (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 125 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	97
<b>Figura 12 – Espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> x <math>^{13}\text{C}</math> HMQC (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	98
<b>Figura 13 – Expansão 1 do espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> x <math>^{13}\text{C}</math> HMQC (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	99
<b>Figura 14 – Expansão 2 do espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> x <math>^{13}\text{C}</math> HMQC (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	100
<b>Figura 15 – Expansão 3 do espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> x <math>^{13}\text{C}</math> HMQC (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	101
<b>Figura 16 – Expansão 4 do espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> x <math>^{13}\text{C}</math> HMQC (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	102
<b>Figura 17 – Espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> x <math>^{13}\text{C}</math> HMBC (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	103
<b>Figura 18 – Expansão 1 do espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> x <math>^{13}\text{C}</math> HMBC (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	104
<b>Figura 19 – Expansão 2 do espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> x <math>^{13}\text{C}</math> HMBC (<math>\delta</math>, <math>\text{CDCl}_3</math>, 500 MHz) de <i>Sm-1</i></b>	105

<b>Figura 20</b> – Expansão 3 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-1</i>	106
<b>Figura 21</b> – Expansão 4 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-1</i>	107
<b>Figura 22</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200MHz) de <i>Sm-2</i>	112
<b>Figura 23</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200MHz) de <i>Sm-2</i>	113
<b>Figura 24</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200MHz) de <i>Sm-2</i>	113
<b>Figura 25</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 50MHz) de <i>Sm-2</i>	114
<b>Figura 26</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 50MHz) de <i>Sm-2</i>	115
<b>Figura 27</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 50MHz) de <i>Sm-2</i>	115
<b>Figura 28</b> – Expansão 3 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 50MHz) de <i>Sm-2</i>	116
<b>Figura 29</b> – Espectro de IV (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) de <i>Sm-3</i>	122
<b>Figura 30</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-3</i>	123
<b>Figura 31</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-3</i>	124
<b>Figura 32</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-3</i>	124
<b>Figura 33</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -BB ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de <i>Sm-3</i>	125
<b>Figura 34</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de <i>Sm-3</i>	126
<b>Figura 35</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de <i>Sm-3</i>	125
<b>Figura 36</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de <i>Sm-3</i>	127
<b>Figura 37</b> – Expansão 3 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de <i>Sm-3</i>	127
<b>Figura 38</b> – Expansão 4 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de <i>Sm-3</i>	128
<b>Figura 39</b> – Espectro de IV (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) de <i>Sm-4</i>	134
<b>Figura 40</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-4</i>	135
<b>Figura 41</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-4</i>	136
<b>Figura 42</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ APT( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de <i>Sm-4</i>	137

<b>Figura 43</b> – Expansão espetro de RMN $^{13}\text{C}$ APT( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de <i>Sm-4</i>	138
<b>Figura 44</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de <i>Sm-5</i>	143
<b>Figura 45</b> – Expansão do espetro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de <i>Sm-5</i>	144
<b>Figura 46</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) de <i>Sm-5</i>	145
<b>Figura 47</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de <i>Sm-5</i>	146
<b>Figura 48</b> – Expansão do espetro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de <i>Sm-5</i>	147
<b>Figura 49</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ -HMQC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de <i>Sm-5</i>	148
<b>Figura 50</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ -HMBC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de <i>Sm-5</i>	149
<b>Figura 51</b> – Expansão do espetro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ -HMBC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de <i>Sm-5</i>	149
<b>Figura 52</b> – Expansão do espetro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ NOESY ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de <i>Sm-5</i>	150
<b>Figura 53</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-6</i>	154
<b>Figura 54</b> – Expansão 1 do espetro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-6</i>	155
<b>Figura 55</b> – Expansão 2 do espetro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-6</i>	155
<b>Figura 56</b> – Expansão 3 do espetro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-6</i>	156
<b>Figura 57</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-6</i>	157
<b>Figura 58</b> – Expansão 1 do espetro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-6</i>	158
<b>Figura 59</b> – Expansão 2 do espetro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-6</i>	158
<b>Figura 60</b> – Expansão 3 do espetro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-6</i>	159
<b>Figura 61</b> – Expansão 4 do espetro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-6</i>	159
<b>Figura 62</b> – Expansão 5 do espetro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-6</i>	160
<b>Figura 63</b> – Comparaçao dos dados de RMN $^{13}\text{C}$ de <i>Sm-7</i> com os do ácido benzóico	162
<b>Figura 64</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-7</i>	164

<b>Figura 65</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-7</i>	165
<b>Figura 66</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de <i>Sm-7</i>	166
<b>Figura 67</b> – Espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-7</i>	167
<b>Figura 68</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-7</i>	168
<b>Figura 69</b> – Espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-7</i>	169
<b>Figura 70</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-7</i>	170
<b>Figura 71</b> – Espectro de RMN $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-7</i>	171
<b>Figura 72</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-7</i>	172
<b>Figura 73</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	178
<b>Figura 74</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	179
<b>Figura 75</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de <i>Sm-8</i>	180
<b>Figura 76</b> – Expansão do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de <i>Sm-8</i>	181
<b>Figura 77</b> – Espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	182
<b>Figura 78</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	183
<b>Figura 79</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	183
<b>Figura 80</b> – Espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	184
<b>Figura 81</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	185
<b>Figura 82</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	185
<b>Figura 83</b> – Expansão 3 do espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	186
<b>Figura 84</b> – Expansão 4 do espectro de RMN $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	186

<b>Figura 85</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	187
<b>Figura 86</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	188
<b>Figura 87</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -NOESY ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	189
<b>Figura 88</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -NOESY ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-8</i>	190
<b>Figura 89</b> – Correlações observadas no espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ -HMBC para <i>Sm-9</i>	192
<b>Figura 90</b> – Correlações observadas no espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -NOESY para <i>Sm-9</i>	193
<b>Figura 91</b> – Espectro de IV ( $\text{KBr}$ , $\text{cm}^{-1}$ ) de <i>Sm-9</i>	196
<b>Figura 92</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	197
<b>Figura 93</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	198
<b>Figura 94</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	198
<b>Figura 95</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	199
<b>Figura 96</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de <i>Sm-9</i>	200
<b>Figura 97</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de <i>Sm-9</i>	200
<b>Figura 98</b> – Expansão 3 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de <i>Sm-9</i>	201
<b>Figura 99</b> – Expansão 4 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de <i>Sm-9</i>	201
<b>Figura 100</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	202
<b>Figura 101</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	203
<b>Figura 102</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	204

<b>Figura 103</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	205
<b>Figura 104</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	205
<b>Figura 105</b> – Expansão 3 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	206
<b>Figura 106</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	207
<b>Figura 107</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	208
<b>Figura 108</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -NOESY ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	209
<b>Figura 109</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -NOESY ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de <i>Sm-9</i>	210
<b>Figura 110</b> – Correlações observadas no espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ -HMBC para <i>Sm-10</i>	211
<b>Figura 111</b> – Correlações observadas no espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -NOESY para <i>Sm-10</i>	212
<b>Figura 112</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	215
<b>Figura 113</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	216
<b>Figura 114</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	216
<b>Figura 115</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 125 MHz) de <i>Sm-10</i>	217
<b>Figura 116</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 125 MHz) de <i>Sm-10</i>	218
<b>Figura 117</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 125 MHz) de <i>Sm-10</i>	218
<b>Figura 118</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	219
<b>Figura 119</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	220
<b>Figura 120</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	220

<b>Figura 121</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	221
<b>Figura 122</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	222
<b>Figura 123</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	222
<b>Figura 124</b> – Expansão 3 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	223
<b>Figura 125</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	224
<b>Figura 126</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-10</i>	225
<b>Figura 127</b> – Correlações NOE possíveis para o Anel A de <i>Sm-11</i>	228
<b>Figura 128</b> – Espectro de IV (KBr, cm <sup>-1</sup> ) de <i>Sm-11</i>	232
<b>Figura 129</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	233
<b>Figura 130</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	234
<b>Figura 131</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	234
<b>Figura 132</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 125 MHz) de <i>Sm-11</i>	235
<b>Figura 133</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 125 MHz) de <i>Sm-11</i>	236
<b>Figura 134</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 125 MHz) de <i>Sm-11</i>	236
<b>Figura 135</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	237
<b>Figura 136</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	238
<b>Figura 137</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	238
<b>Figura 138</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	239
<b>Figura 139</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ -HMBC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	240
<b>Figura 140</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	241
	242

<b>Figura 141</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	243
<b>Figura 142</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -NOESY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	243
<b>Figura 143</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -NOESY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Sm-11</i>	244
<b>Figura 144</b> – Dados comparativos de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , CD <sub>3</sub> OD, 50 MHz) de <i>Sm-12</i> com o canferol 3-glicosídeo ( $\delta$ , CD <sub>3</sub> OD, 75 MHz) (CARLTON et al., 1990).	247
<b>Figura 145</b> – Espectro de IV (KBr, cm <sup>-1</sup> ) de <i>Sm-12</i>	250
<b>Figura 146</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , CD <sub>3</sub> OD, 200 MHz) de <i>Sm-12</i>	251
<b>Figura 147</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , CD <sub>3</sub> OD, 200 MHz) de <i>Sm-12</i>	252
<b>Figura 148</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , CD <sub>3</sub> OD, 200 MHz) de <i>Sm-12</i>	252
<b>Figura 149</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , CD <sub>3</sub> OD, 200 MHz) de <i>Sm-12</i>	253
<b>Figura 150</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , CD <sub>3</sub> OD, 200 MHz) de <i>Sm-12</i>	254
<b>Figura 151</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , CD <sub>3</sub> OD, 200 MHz) de <i>Sm-12</i>	254
<b>Figura 152</b> – Expansão 3 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , CD <sub>3</sub> OD, 200 MHz) de <i>Sm-12</i>	255
<b>Figura 153</b> – Constituintes químicos isolados de <i>Wissadula periplocifolia</i> (L.) C. Presl	256
<b>Figura 154</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N, 200 MHz) de <i>Wp-1</i>	261
<b>Figura 155</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N, 200 MHz) de <i>Wp-1</i>	262
<b>Figura 156</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N, 200 MHz) de <i>Wp-1</i>	262
<b>Figura 157</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N, 50 MHz) de <i>Wp-1</i>	263
<b>Figura 158</b> – Expansão 1 do Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N, 50 MHz) de <i>Wp-1</i>	264
<b>Figura 159</b> – Expansão 2 do Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N, 50 MHz) de <i>Wp-1</i>	264
<b>Figura 160</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-2</i>	267
<b>Figura 161</b> – Expansão 1 do Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-2</i>	268
<b>Figura 162</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 125 MHz) de <i>Wp-2</i>	269

<b>Figura 163</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 125 MHz) de <i>Wp-2</i>	270
<b>Figura 164</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-3</i>	273
<b>Figura 165</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-3</i>	274
<b>Figura 166</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-3</i>	274
<b>Figura 167</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 125 MHz) de <i>Wp-3</i>	275
<b>Figura 168</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 125 MHz) de <i>Wp-3</i>	276
<b>Figura 169</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 125 MHz) de <i>Wp-3</i>	276
<b>Figura 170</b> – Interações NOE para <i>Wp-4</i>	278
<b>Figura 171</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	281
<b>Figura 172</b> – Expansão 1 do Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	282
<b>Figura 173</b> – Expansão 2 do Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	282
<b>Figura 174</b> – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	283
<b>Figura 175</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	284
<b>Figura 176</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	284
<b>Figura 177</b> – Expansão 3 do espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	285
<b>Figura 178</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	286
<b>Figura 179</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	287
<b>Figura 180</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMQC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	287
<b>Figura 181</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	288
<b>Figura 182</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	289
<b>Figura 183</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	289
<b>Figura 184</b> – Expansão 3 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^{13}\text{C}$ HMBC ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de <i>Wp-4</i>	290

<b>Figura 185</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de Wp-4	291
<b>Figura 186</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de Wp-4	292
<b>Figura 187</b> – Expansão do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de Wp-4	292
<b>Figura 188</b> – Espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -NOESY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de Wp-4	293
<b>Figura 189</b> – Expansão 1 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -NOESY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de Wp-4	294
<b>Figura 190</b> – Expansão 2 do espectro de RMN $^1\text{H}$ x $^1\text{H}$ -NOESY ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz) de Wp-4	294

## LISTA DE QUADROS

**Quadro 1** – Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família 45  
Malvaceae

**Quadro 2** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 64  
cromatográfico da fase hexânica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de  
*Sidastrum micranthum*.

**Quadro 3** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 65  
cromatográfico da fração 129/132 da fase hexânica do extrato etanólico bruto das  
partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

**Quadro 4** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 65  
cromatográfico da fração 144/151 da fase hexânica do extrato etanólico bruto das  
partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

**Quadro 5** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 68  
cromatográfico da fração Hexano-AcOEt (50:50) da fase Clorofórmica do extrato  
etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

**Quadro 6** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 68  
cromatográfico da fração AcOEt-MeOH (50:50) da fase Clorofórmica do extrato  
etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

**Quadro 7** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 69  
cromatográfico da subfração 02-05 da fração AcOEt-MeOH (50:50) da fase  
Clorofórmica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

**Quadro 8** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 72  
cromatográfico da fração Hexano : AcOEt (3:7) da fase Acetoetílica do extrato  
etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

**Quadro 9** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 73  
cromatográfico da fração AcOEt da fase Acetoetílica do extrato etanólico bruto  
das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

**Quadro 10** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 80  
cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Wissadula  
periplocifolia*.

**Quadro 11** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 82  
cromatográfico da fase acetoetílica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de  
*Wissadula periplocifolia*

**Quadro 12** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 84  
cromatográfico da fase n-butanólica do extrato etanólico bruto das partes aéreas  
de *Wissadula periplocifolia*

**Quadro 13** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 84 cromatográfico da fração 01/02 fase n-butanólica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Wissadula periplocifolia*

**Quadro 14** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento 84 cromatográfico da fração 01/03 → 01/02 → fase n-butanólica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Wissadula periplocifolia*

## **LISTA DE ESQUEMAS**

**ESQUEMA 1.** Obtenção e particionamento do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*. 62

**ESQUEMA 2.** Fracionamento cromatográfico da fase hexânica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum*. 63

**ESQUEMA 3.** Fracionamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum*. 66

**ESQUEMA 4.** Continuação do fracionamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum*. 67

**ESQUEMA 5.** Fracionamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum*. 70

**ESQUEMA 6.** Fracionamento cromatográfico da fase Acetoetílica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum*. 71

**ESQUEMA 7.** Obtenção e particionamento do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*. 77

**ESQUEMA 8.** Fracionamento cromatográfico da fase hexância do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*. 78

**ESQUEMA 9.** Fracionamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*. 79

**ESQUEMA 10.** Fracionamento cromatográfico da fase acetoetílica do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*. 81

**ESQUEMA 11.** Fracionamento cromatográfico da fase n-butanólica do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*. 83

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae e suas atividades biológicas e/ou farmacológicas relatadas na literatura	37
<b>Tabela 2</b> - Dados comparativos de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ de <i>Sm-1</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz) com o modelo Mo-1 (SUN et al., 2007); ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 400 e 100 MHz)	90
<b>Tabela 3</b> - Dados de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz, respectivamente) da substância <i>Sm-1</i>	91
<b>Tabela 4</b> - Dados comparativos de RMN $^{13}\text{C}$ da substância <i>Sm-2a</i> e <i>Sm-2b</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) com modelos Mo-2 e Mo-3 (KONGDUANG, et al., 2008)	110
<b>Tabela 5</b> - Dados de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 e 50 MHz, respectivamente) da substância <i>Sm-2a</i> e <i>Sm-2b</i>	111
<b>Tabela 6</b> - Dados comparativos de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ de <i>Sm-4</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz respectivamente) com o modelo Mo-4 ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz) (NOGUEIRA, 2009) e Mo-5 ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 e 50 MHz) (SILVA et al., 2006).	119
<b>Tabela 7</b> - Dados comparativos de RMN $^{13}\text{C}$ da cadeia de fitil éster de <i>Sm-4</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) com o modelo Mo-6 fitil éster (NOGUEIRA, 2009).	120
<b>Tabela 8</b> – Dados espectrais de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz, respectivamente) de <i>Sm-4</i>	121
<b>Tabela 9</b> - Dados comparativos de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ de <i>Sm-4</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz, Hz respectivamente) com o modelo e Mo-10 (JERZ, 2007) e <i>Sm-3</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz, Hz).	131
<b>Tabela 10</b> - Dados comparativos de RMN $^{13}\text{C}$ da cadeia de fitil éster de <i>Sm-4</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) com o modelo Mo-8 fitol (MELOS et al., 2007) e a cadeia fitil éster de <i>Sm-3</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)	132
<b>Tabela 11</b> - Dados espectrais de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ / HMQC de <i>Sm-3</i> comparados com <i>Sm-4</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz, Hz).	133
<b>Tabela 12:</b> Dados comparativos de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ de <i>Sm-5</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 e 50 MHz respectivamente) com o modelo Mo-9 ( $\delta$ , $\text{C}_5\text{D}_5\text{O}$ , 500 e 125 MHz) (FRANÇA, 2002)	141
<b>Tabela 13:</b> Dados de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 e 50MHz) de <i>Sm-5</i>	142
<b>Tabela 14</b> – Dados comparativos de <i>Sm-6</i> ( $\delta_{\text{C}}$ , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 500 MHz) com dados da literatura ( $\delta_{\text{C}}$ , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 400 MHz) (KOJIMA et al., 1990)	152

<b>Tabela 15</b> – Dados de RMN $^{13}\text{C}$ -APT e $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 125 e 500 MHz, respectivamente) da substância <i>Sm-6</i>	153
<b>Tabela 16</b> – Dados de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz) de <i>Sm-7</i>	163
<b>Tabela 17</b> – Dados comparativos de RMN $^1\text{H}$ de <i>Sm-8</i> ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) com Mo-10 ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 200 MHz) (COSTA, 2009) e o modelo Mo-11 ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) (SILVA, 2006) da literatura	175
<b>Tabela 18</b> – Dados comparativos de RMN $^{13}\text{C}$ de <i>Sm-8</i> ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) com os modelos Mo-12 ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 MHz) (SILVA, 2006) e Mo-13 ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz) (LUO, 2009) da literatura	176
<b>Tabela 19</b> – Dados espectrais de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 e 125 MHz) de <i>Sm-8</i>	177
<b>Tabela 20</b> – Dados comparativos de RMN $^{13}\text{C}$ de <i>Sm-9</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) com Mo-14 ( $\delta$ , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 125 MHz) (COSTA, 2008) da literatura	194
<b>Tabela 21</b> – Dados espectrais de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 e 125 MHz) de <i>Sm-7</i>	195
<b>Tabela 22</b> – Dados comparativos de RMN $^{13}\text{C}$ de <i>Sm-9</i> ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz), <i>Sm-10</i> ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 125 MHz) com Mo-15 ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 100 MHz) (COSTA, 2008) da literatura	213
<b>Tabela 23</b> – Dados espectrais de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CDCl}_3$ com gotas de $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 e 125 MHz) de <i>Sm-7</i>	214
<b>Tabela 24</b> – Dados comparativos de RMN $^{13}\text{C}$ de <i>Sm-11</i> ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 125 MHz) com Mo-15 ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 125 MHz) com Mo-16 ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 100 MHz) e Mo-17 da literatura (HORIE, 1998)	230
<b>Tabela 25</b> – Dados espectrais de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 500 e 125 MHz) de <i>Sm-11</i>	231
<b>Tabela 26</b> – Dados comparativos de RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 200 MHz) de <i>Sm-12</i> comparados com os modelos Mo-19 ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 200 MHz) (SILVA et al., 2006) e Mo-20 ( $\delta$ , $\text{DMSO-d}_6$ , 600 MHz) (NORBAEK et al., 1999)	248
<b>Tabela 27</b> – Dados comparativos de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 MHz) de <i>Sm-12</i> com os modelos Mo-21 ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 MHz) (SILVA et al., 2006) e Mo-22. ( $\delta$ , $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 MHz) (COSTA et al., 2007)	249
<b>Tabela 28</b> – Dados de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ( $\delta$ , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 200 e 50 MHz) de <i>Wp-1</i>	259

<b>Tabela 29</b> – Dados comparativos de <i>Wp-1a</i> e <i>Wp-1b</i> ( $\delta$ , C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N, 200 e 50 MHz) com dados da literatura ( $\delta$ , C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N, 400 e 100 MHz), (KOJIMA et al., 1990).	260
<b>Tabela 30</b> – Dados espectrais de RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C de <i>Sm-9</i> ( $\delta$ , CDCl <sub>3</sub> com gotas de CD <sub>3</sub> OD, 500 e 125 MHz) e <i>Wp-2</i> ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 e 125 MHz)	266
<b>Tabela 31</b> – Dados espectrais de RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 e 125 MHz) de <i>Sm-11</i> e <i>Wp-3</i> ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 500 e 125 MHz)	272
<b>Tabela 32</b> – Dados comparativos de RMN <sup>13</sup> C de <i>Wp-4</i> ( $\delta$ , DMSO-d <sub>6</sub> , 125 MHz) com luteolina (AGRAWAL, 1989) e luteolina 7-O- $\beta$ -D-glicopiranosídeo (SILVA et al., 2006)	279
<b>Tabela 33</b> – Dados espectrais de RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C ( $\delta$ , 500 e 125 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) de <i>Wp-4</i>	280

## **SUMÁRIO**

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E FÓRMULAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE QUADROS

LISTA DE ESQUEMAS

LISTA DE TABELAS

1 – INTRODUÇÃO	30
1.1 – Importância das plantas medicinais	31
1.2 – Considerações sobre a família Malvaceae	32
1.2.1 – Aspectos Etnobotânicos e Etnofarmacológicos de Malvaceae	32
1.2.2 – Aspectos Quimiotaxonômicos da família Malvaceae	34
1.3 – Considerações sobre o gênero <i>Sidastrum</i>	50
1.3.1 – Descrição botânica da espécie <i>Sidastrum micranthum</i>	50
1.4 – Considerações sobre o gênero <i>Wissadula</i>	50
1.4.1 – Descrição botânica da espécie <i>Wissadula periplocifolia</i>	51
2 – OBJETIVOS	52
2.1 – Objetivo Geral	53
2.2 – Objetivos específicos	53
3 – METODOLOGIA	54
3.1 – EXPERIMENTAL GERAL	55
3.1.1 – Levantamento bibliográfico	55
3.1.2 – Isolamento e purificação dos constituintes químicos	55

3.1.3 – Técnicas cromatográficas utilizadas	55
3.1.4 – Caracterização estrutural dos constituintes químicos	56
3.1.4.1 – Infravermelho	56
3.1.4.2 – Ressonância Magnética Nuclear	56
3.2 – ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DE <i>Sidastrum micranthum</i>	56
3.2.1 – Coleta do Material Botânico	57
3.2.2 – Processamento da planta	57
3.2.3 – Obtenção do extrato etanólico e seu particionamento	57
3.2.4 – Isolamento e Purificação dos Constituintes Químicos de <i>Sidastrum micranthum</i>	57
3.2.4.1 – Processamento cromatográfico da fase hexânica do extrato etanólico bruto de <i>Sidastrum micranthum</i>	58
3.2.4.2 – Processamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de <i>Sidastrum micranthum</i>	59
3.2.4.2.1 – Processamento cromatográfico da fração Hexano-AcOEt (50:50) da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de <i>Sidastrum micranthum</i>	59
3.2.4.2.2 – Processamento cromatográfico da fração AcOEt-MeOH (50:50) da fase clorofórmica	
3.2.4.3 – Processamento cromatográfico da fase acetatoetílica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de <i>Sidastrum micranthum</i>	60
3.2.4.3.1 – Processamento cromatográfico da fração Hexano-AcOEt (50:50) da fase acetatoetílica do extrato etanólico bruto de <i>Sidastrum micranthum</i>	60
3.2.4.3.2 – Processamento cromatográfico da fração Hexano-AcOEt (30:70) da fase acetatoetílica do extrato etanólico bruto de <i>Sidastrum micranthum</i>	60
3.2.4.3.3 – Processamento cromatográfico da fração AcOEt da fase acetatoetílica do extrato etanólico bruto de <i>Sidastrum micranthum</i>	61
3.3 – ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DE	74

<i>Wissadula periplocifolia</i>	
3.3.1 – Coleta do Material Botânico	74
3.3.2 – Processamento da planta	74
3.3.3 – Obtenção do extrato etanólico e seu particionamento	74
3.3.4 – Isolamento e Purificação dos Constituintes Químicos de <i>Wissadula periplocifolia</i>	74
3.3.4.1 – Processamento cromatográfico da fase hexânica do extrato etanólico bruto de <i>Wissadula periplocifolia</i>	75
3.3.4.1.1 – Processamento cromatográfico da fração acetato de etila da fase hexânica do extrato etanólico bruto de <i>Wissadula periplocifolia</i>	75
3.3.4.1.2 – Processamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de <i>Wissadula periplocifolia</i>	75
3.3.4.1.3 – Processamento cromatográfico da fase acetatoetílica do extrato etanólico bruto de <i>Wissadula periplocifolia</i>	76
3.3.4.1.4 – Processamento cromatográfico da fase n-butanólica do extrato etanólico bruto de <i>Wissadula periplocifolia</i>	76
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1 – CONSTITUINTES QUÍMICOS ISOLADOS DE <i>Sidastrum micranthum</i> (A. St.-Hil.) Fryxell	86
4.1.1 – Identificação Estrutural de <i>Sm-1</i>	87
4.1.2 – Identificação Estrutural de <i>Sm-2</i>	108
4.1.3 – Identificação Estrutural de <i>Sm-3</i>	117
4.1.4 – Identificação Estrutural de <i>Sm-4</i>	129
4.1.5 – Identificação Estrutural de <i>Sm-5</i>	139
4.1.6 – Identificação Estrutural de <i>Sm-6</i>	151
4.1.7 – Identificação Estrutural de <i>Sm-7</i>	161
4.1.8 – Identificação Estrutural de <i>Sm-8</i>	173
4.1.9 – Identificação Estrutural de <i>Sm-9</i>	191

4.1.10 – Identificação Estrutural de <i>Sm-10</i>	211
4.1.11 – Identificação Estrutural de <i>Sm-11</i>	226
4.1.12 – Identificação Estrutural de <i>Sm-12</i>	245
4.2 – CONSTITUINTES QUÍMICOS ISOLADOS DE <i>Wissadula periplocifolia</i> (L.) C. Presl	256
4.2.1 – Identificação Estrutural de <i>Wp-1</i>	257
4.2.1 – Identificação Estrutural de <i>Wp-2</i>	265
4.2.3 – Identificação Estrutural de <i>Wp-3</i>	271
4.2.4 – Identificação Estrutural de <i>Wp-4</i>	277
5. CONCLUSÕES	295
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	298

# *Introdução*

---

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 – Importância das plantas medicinais

Ao longo do processo evolutivo, o homem aprendeu a selecionar plantas para a sua alimentação, alívio dos seus males e doenças. Como resultado desse processo muitos povos passaram a dominar o conhecimento do uso de plantas e ervas medicinais (FERREIRA; PINTO, 2010).

Nas referências históricas sobre plantas medicinais, podemos verificar que existem relatos de seu uso em praticamente todas as antigas civilizações. A primeira referência escrita sobre o uso de plantas como remédios é encontrada na obra chinesa Pen Tsao, de Shen Nung, que remonta a 2800 a.C (TOMAZZONI et al., 2006).

No Egito, antigos papiros mostram que, a partir de 2000 a.C., grande número de médicos utilizavam as plantas como remédio e consideravam a doença como resultado de causas naturais e não como consequência dos poderes de espíritos maléficos, sendo que no Papiro de Ebers, que data de cerca de 1500 a.C., foram mencionadas cerca de 700 drogas diferentes, incluindo extratos de plantas, metais como chumbo e cobre, e venenos de animais de várias procedências (ALMEIDA, 1993). Neste mesmo papiro, mencionam-se ainda fórmulas específicas para doenças conhecidas e, dentre as espécies que aparecem na lista, estão incluídas algumas utilizadas por fitoterapeutas até hoje (ELDIN et al., 2001).

Outros relatos demonstram também que, desde 2300 a.C., os egípcios, assírios e hebreus cultivavam diversas ervas e traziam de suas expedições tantas outras, e com estas plantas criavam classes de medicamentos. Na antiga Grécia, as plantas e o seu valor terapêutico ou tóxico eram muito conhecidos, onde Hipócrates (460-377 a.C.), denominado o “Pai da Medicina”, reuniu em sua obra *Corpus Hippocratis* a síntese dos conhecimentos médicos de seu tempo e indicou para cada enfermidade o remédio vegetal e o tratamento adequado (MARTINS et al., 2000).

Grande parte dos medicamentos encontrados no mercado é derivada direta ou indiretamente de vegetais, microorganismos, organismos marinhos, vertebrados e invertebrados terrestres. Analisando os medicamentos disponibilizados no mercado entre 1981 e 2002, observa-se que 28 % destes possuem princípios ativos isolados de produtos naturais ou semi-sintéticos, ao passo que 24 % são sintéticos com grupos

farmacofóricos baseados em estruturas de produtos naturais. Portanto, mais da metade dos novos medicamentos lançados no referido período são derivados de produtos naturais, o que mostra a importância dessa fonte nos estudos de desenvolvimento de novos medicamentos (BRANDÃO et al., 2010).

No Brasil, país com uma flora diversificada, onde a vegetação apresenta diferentes características, há cerca de 100.000 espécies vegetais catalogadas, todavia somente 8 % foram estudadas quanto a sua química, e estima-se que apenas 1.100 espécies tenham sido avaliadas quanto às suas propriedades terapêuticas e/ou tóxicas (VARANDA, 2006). Apesar de cerca de 25 % dos oito bilhões de faturamento da indústria farmacêutica nacional serem originados de medicamentos derivados de plantas, o país gasta cerca de dois a três bilhões de dólares por ano na importação de matérias-primas utilizadas no preparo de medicamentos. O panorama mostra que 84 % dos fármacos consumidos no Brasil são importados de 78 a 80 % da sua produção é feita por empresas multinacionais, índice que justifica a busca de novos agentes terapêuticos com estruturas ativas ou com atividades complementares às drogas já existentes (MIGUEL; MIGUEL, 1999).

O Laboratório de Tecnologia Farmacêutica (LTF) da Universidade Federal da Paraíba desenvolve desde 1978 estudos com espécies vegetais da flora brasileira visando contribuir para o conhecimento químico e farmacológico destas, através da comprovação científica da(s) sua(s) atividade(s) farmacológica(s) citada(s) pela medicina popular. Vislumbrando contribuir com esta área, alicerçamos nosso trabalho no estudo fitoquímico com fins farmacológicos de duas espécies da família Malvaceae: *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) Fryxell e *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl, visto que não existe na literatura científica relatos químicos e/ou farmacológicos referentes às espécies.

## 1.2 – Considerações sobre a família Malvaceae

### 1.2.1– Aspectos Etnobotânicos e Etnofarmacológicos de Malvaceae

A família Malvaceae (Juss.) é constituída por 243 gêneros e cerca de 4225 espécies espalhadas pelo mundo, com destaque para à América do Sul. Dentre os gêneros mais numerosos que compõe esta família estão: *Hibiscus*, *Sida*, *Pavonia*,

*Abutilon*, *Nototriche*, *Cristaria* e *Gossypium* (STEVENS, 2003). No Brasil ela está representada por aproximadamente 35 gêneros e 400 espécies, disseminadas por todas as regiões do país (BARROSO et al., 1991). Pela nova classificação do Angiosperm Phylogeny Group (APG), nela estão incorporados os integrantes das antigas famílias Sterculiaceae, Tiliaceae e Bombacaceae.

As Malvaceas são predominantemente herbáceas, apresentando-se também na forma de arbustos ou árvores, com canais mucilaginosos e indumento constituído, normalmente, de pêlos ramificados ou escamosos. Suas flores caracterizam-se, principalmente, por apresentarem filetes parciais, a totalmente concrescidos, em tubo estaminal com anteras monotecas e biesporângiadas (FRYXELL, 1997).

Inúmeras espécies da família Malvaceae são amplamente utilizadas em todas as partes do mundo para fins diversos como ornamentais, na indústria de bens de consumo e para o tratamento de males da saúde, além de forrageiras (OTERO, 2000; BOVINI, 2001).

O gênero *Hibiscus* apresenta muitas espécies que despertam o interesse da comunidade científica graças a sua vasta utilização terapêutica com que são empregadas por comunidades no mundo inteiro. Como exemplo temos *Hibiscus esculentus* L., conhecida popularmente no Brasil como quiabo que apresenta frutos verdes muito apreciados na culinária e também são utilizados para o tratamento de desordens gástricas como dor no estômago e úlceras pépticas (YESILADA; GÜRBÜS, 2002). Estudos farmacológicos comprovaram, através de análises histopatológicas, sua ação gastroprotetora (GÜRBÜS et al., 2003). O *Hibiscus tiliaceus* L., conhecido popularmente como algodoeiro-da-praia, algodoeiro-da-índia ou majagua é usado como antipirético, laxante, emoliente, entre outros. Suas flores, cozidas no leite, são utilizadas no tratamento de dor de ouvido e, os sumos dos seus frutos são esfregados no corpo para curar fraqueza. Estudos realizados com o extrato aquoso das suas flores apresentaram significativa atividade antioxidante quando comparados com outros estudos bem caracterizados (KUMAR et al., 2008). No México, ***Hibiscus sabdariffa*** L. é utilizada pela população devido ao seu efeito emagrecedor. Sua ação foi confirmada por estudos farmacológicos que mostraram que o extrato aquoso das flores reduziu o peso corporal de camundongos obesos (ALARCON-AGUILAR, 2007).

O gênero *Abutilon* comprehende cerca de 120 espécies distribuídas através das regiões tropicais e subtropicais. Um grande número destas espécies é usado na medicina

popular como emoliente, diurético e também para o tratamento de reumatismos (AHMED, 1990). A espécie *Abutilon indicum* (L.) Sweet é muito utilizada como terapia complementar em países da Ásia para tratar um grande número de enfermidades. Tal fato despertou o interesse em vários grupos de pesquisa de investigar melhor as propriedades químicas e farmacológicas desta espécie. Assim, vários estudos já confirmaram suas ações analgésica, antimicrobiana, hepatoprotetora, antidiarréica, diurética, antifertilidade e antiinflamatória. Além disso, um estudo clínico realizado na Índia confirmou sua eficácia no tratamento da asma brônquica (PARANJAPE, 2008) e um trabalho recente confirma seu efeito antidiabético (KRISANAPUN *et al.*, 2010).

Diferentes espécies de *Pavonia* são utilizadas e indicadas na medicina popular do Brasil e em países de clima tropical e subtropical para combater tumores de próstata, adicionalmente agem como bactericida, vermífugo e purgativo. As folhas de *Pavonia varians* Moric. (vulgarmente conhecida como cabeça de boi) são utilizadas, no Brasil, para combater infecções do aparelho digestivo, bem como inflamações da boca e garganta (LEAL, 2008). *Pavonia zeylanica* Cav. é usada como vermífugo e purgativo por nativos do Zâmbia (TIWARI; MINOCHA, 1980).

A espécie *Gossypium herbaceum* L. é cultivada desde os tempos do Império Romano e com evidências de ter-se originado da Índia, é a espécie de maior utilidade na família Malvaceae. Os pêlos compridos e sedosos constituem o algodão, utilizados na indústria têxtil. As sementes contêm 15-30% de um óleo empregado na indústria e na alimentação, podendo substituir o óleo de oliveira. A torta remanescente das sementes é empregada para forragem e adubo. Além destes usos, as raízes e a casca são usadas para fins medicinais. Outras variedades são ainda cultivadas, a exemplo de *G. barbadense*, *G. peruvianum*, *G. hirsutum*, *G. arboreum* e alguns híbridos (SCHULTZ, 1968).

Uma outra espécie, *Sida cordifolia* L., conhecida no Brasil como malva branca ou malva branca sedosa é tradicionalmente utilizada no tratamento de estomatites, blenorreia, bronquite asmática e congestão nasal (SILVA *et al.*, 2006). Na Índia, esta espécie é conhecida como bala, e utilizada no tratamento de leucorréia, gonorréia, reumatismo e dor ciática, enquanto no Irã, é utilizada no tratamento de disenteria (LEAL, 2008).

### 1.2.2 – Aspectos Quimiotaxonômicos da família Malvaceae

Embora bastante diversificada, a quimiotaxonomia da família Malvaceae apresenta alguns grupos de constituintes químicos que são muito característicos, como é o caso de certos tipos de ácidos graxos, terpenoides e flavonoides.

Os ácidos graxos se apresentam como importantes marcadores quimiotaxonômicos para espécies da família Malvaceae e suas estruturas envolvem duplas e triplas ligações conjugadas com carbonilas (SCHIMID; PATERSON, 1988). Também fazem parte da constituição química de várias espécies, éteres metílicos com enonas conjugadas, configurando a variabilidade estrutural dos ácidos graxos na família (NAKATANI et al., 1994).

O gênero *Gossypium* é conhecido por produzir sesquiterpenoides com esqueleto tipo cadineno (STIPANOVIC et al., 1980). As concentrações destas substâncias em espécies deste gênero têm sido atribuídas a uma atividade de resistência a insetos e doenças. *Gossypium hirsutum* L., uma variedade de algodão doméstico, cultivada por longos anos, tem sido quimicamente estudada devido à sua grande importância econômica, bem como a busca de mecanismos enzimáticos que levem a um aumento na produção de certos metabólitos minoritários, que em outras espécies exercem importantes funções como herbicidas (WILLIAMS et al., 1995).

Espécies do gênero *Abutilon*, muito conhecidas por seus usos na medicina Indiana, mostram uma constituição química diversificada, que inclui lactonas sesquiterpênicas (SHARMA; AHMAD, 1989) e vários esteroides (AHMED et al., 1990; AHMED et al., 1991).

Flavonoides ocorrem amplamente em malvaceas. Alguns deles são bastante conhecidos, como por exemplo a luteonina e a queracetina, isolados anteriormente de várias espécies (WOLLENWEBER; DÖRR, 1996). Outros, foram isolados pela primeira vez nos gêneros *Sida* e *Herissantia* (SILVA et al, 2006; COSTA et al, 2009). Do gênero *Sida*, além de flavonoides foram isolados outros derivados fenólicos, cumarinas, alcaloides, esteroides e feoforbídeo (SILVA et al, 2006). O gênero *Gossypium* possui relatos da ocorrência de flavonoides contendo unidades de açúcar, como a querçimetrina e queracetina 3'-O-glicosídeo, que têm sido associados à resistência de algumas espécies de algodão contra insetos (WAAGE; HEDIN, 1984). Da espécie *Hibiscus syriacus* L. foram isoladas várias antocianidinas glicosiladas e seus respectivos derivados esterificados com ácido mevalônico (KIM et al., 1989). *Malva sylvestris* L. é uma espécie bastante difundida e utilizada no tratamento de doenças

infecciosas, há relatos na literatura da presença nesta espécie de ácidos fenólicos além dos alcóois 4-hidroxibenzoil e tirosol (CUTILLO et al., 2003). Flavonoides glucuronídeos (BILLETER et al, 1991) e ainda agliconas contendo ácido glicurônico e sulfato (NAWWAR; BUDDRUS, 1981) também já foram relatados para esta espécie.

O gênero *Herissantia* apresenta em sua constituição triterpenos, esteroides, ácidos fenólicos, flavonoides e glicosídeos flavonoídicos (SILVA et al, 2009; 2005; 2005A e COSTA et al, 2009).

Em estudos fitoquímicos de *Thespesia populnea* L., verificou-se a presença de alcaloides, carboidratos, glicosídeos, saponinas, proteínas, flavonoides, taninos e compostos fenólicos (YUVARAJ et al., 2009).

A tabela abaixo (Tabela 1, pág. 37) relata inúmeros constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae e suas respectivas atividades biológicas e/ou farmacológicas.

**Tabela 2: Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae e suas atividades biológicas relatadas na literatura.**

Classe	Constituinte químico	Fonte	Referência	Atividade Farmacológica
Ácidos Graxos	Ácido malválico (1)	<i>Abutilon aritum</i> (Wall. ex Link) Sweet	VICKERY, 1980	Carcinogênico (DEWICK, 2002)
	Ácido esterólico (2)	<i>Gossypium sturtianum</i> J. H. Willis	NAKATANI et al., 1986	Carcinogênico (DEWICK, 2002)
	Ácido dihidroesterculíco (3)	<i>Hibiscus diversifolius</i> Jacq.	NAKATANI et al., 1986	Não relatado na literatura
Terpenoides	Citronelol (4)	<i>Hibiscus esculentus</i> L.	AMES; MACLEOD, 1990	Anticonvulsivante (SOUSA et al., 2006) Anti-bacteriana (COSTA, A. F., 1986) Larvicida contra <i>A. aegyptii</i> (FURTADO et al., 2005)
	Neral (5)	<i>Hibiscus esculentus</i> L.	AMES; MACLEOD, 1990.	Antifúngica (TZORTZAKIS & ECONOMAKIS, 2007)
	$\alpha$ -terpineol (6) 1,8-cineol (7)	<i>Hibiscus esculentus</i> L.	AMES; MACLEOD, 1990. AMES; MACLEOD, 1990.	Anti Leishmania (MARQUEZ et al, 2004) Antibacteriana (KOTAN et al, 2007)

Continua

Continuação Tabela 1: Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae e suas atividades biológicas e/ou farmacológicas relatadas na literatura.

Classe	Constituinte químico	Fonte	Referência	Atividade Farmacológica
Bisabolol (8)	<i>Gossypium hirsutum</i> L.	WILLIAMS et al., 1995		Antifúngico (MASSON et al., 2006) Larvicida contra <i>Aedes aegypti</i> (FURTADO et al., 2005) Antiinflamatório (SARTORI et al., 2003)
Cadineno (9)	<i>Gossypium hirsutum</i> L.	WILLIAMS et al, 1995		Antioxidante (SOUZA et al, 2006)
Terpenoides	Alantolactona (10)	<i>Abutilon indicum</i> (L.) Sweet	SHARMA et al., 1989	Antioxidante (MIR-BABAEV & SEREDA, 1987) Antiinflamatório; Hepatoprotetor (KURMA & MISHRA, 1997)
	Terasterol (11)	<i>Abutilon indicum</i> (L.) Sweet	AHMED et al., 1991	Não encontrado na literatura
	Cicloartenol (12) e Cicloecalenol (13)	<i>Herissantia tubae</i> (K. Schum.) Brizicky	GOMES et al., 2005	Espasmolítico (GOMES et al, 2005)

Continua

**Continuação Tabela 1: Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae e suas atividades biológicas e/ou farmacológicas relatadas na literatura.**

Classe	Constituinte químico	Fonte	Referência	Atividade Farmacológica
				Antiúlcera (LING & JONES, 1995) Gastroprotetora (NAVARRETE et al., 2002)
	$\beta$ -Sitosterol (14)	<i>Bakeridesia pickelii</i> Monteiro	COSTA et al., 2007	Hipoglicêmica (LINDO, 1999 citado por MCANUFF et al., 2005) Anticancerígena (Inibidor do câncer de próstata e de mama) (AWAD et al., 2005) Antiofídica (contra veneno de cobra <i>Bothrops</i> ) (GALLOTTA & BOAVENTURA, 2005)
Esteroides				Antiinflamatório (PEREIRA et al., 2006) Anticancerígena (AWAD et al., 2005) Anti-hepatotóxica, hipocolesterolêmico e sedativo (AGRICULTURAL RESEARCH SERVICES, 2008)
	Estigmasterol (15)	<i>Sida veronicaefolia</i> Lam.	GOYAL; RANI, 1989	Antiinflamatório (AQUINO et al., 1991) Hipocolesterolêmico (MOGHADASIAN & FROHLICH, 1999)
	22-Deidrocampesterol (16)	<i>Sida veronicaefolia</i> Lam.	GOYAL; RANI, 1989	Antiúlcera (LING & JONES, 1995) Gastroprotetora (NAVARRETE et al., 2002)
	$\beta$ sitosterol glicosilado (17)	<i>Herissantia crispa</i> (L.) Brizicky	COSTA et al., 2009	

Continua

**Continuação Tabela 1: Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae e suas atividades biológicas e/ou farmacológicas relatadas na literatura.**

Classe	Constituinte químico	Fonte	Referência	Atividade Farmacológica
Esteroides	$\beta$ -sitosterol glicosilado (17) e Estigmasterol glicosilado (18)	<i>Sida galheirensis</i> (Ulbr.) <i>Herissantia tubae</i> (K. Schum.) Brizicky	SILVA et al., 2006 SILVA et al., 2009	Atividade antiinflamatória (CARVALHO et al., 2001)
Ácidos Fenólicos	Ácido m-metoxi- <i>p</i> -hidroxi benzóico (19)	<i>Bakeridesia pickelii</i> Monteiro	COSTA et al., 2007	Antioxidante (TRIANTIS et al., 2005) Antibacteriana (contra bactérias gram positivas) (NAZ et al., 2005)
Ácidos Fenólicos	Ácido- <i>O</i> -hidroxi benzóico (Ácido salicílico) (20)	<i>Sida galheirensis</i> Ulbr.	SILVA et al., 2006	Analgésico, antiartrítico (MADAUS, 1976) Antibacteriano; antiinflamatório; antioxidante; antipirético; antisséptico (HUANG, 1993)
Cumarinas	Ácido <i>p</i> -hidroxi-cinâmico (21)	<i>Bakeridesia pickelii</i> Monteiro	COSTA et al., 2007	Antioxidante (TRIANTIS et al., 2005) Anticancerígena (JANICKE et al., 2005)
	6,7-dimetoxicumarina (22)	<i>Sida galheirensis</i> Ulbr.	SILVA et al., 2006	Antioxidante, Hipocolesterolêmica (ARIZA et al., 2007)
	6-metoxi-7-hidroxi cumarina (Escopoletina) (23)	<i>Sida hermaphrodita</i> (L.) Rusby	LIGAI; BANDYUKOVA, 1990	Atividade hipotensora (SOLOMON, 1999)

Continua

**Continuação Tabela 1:** Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae e suas atividades biológicas e/ou farmacológicas relatadas na literatura.

Classe	Constituinte químico	Fonte	Referência	Atividade Farmacológica
Quercetina (24)	<i>Sida cordifolia</i> L. <i>Herissantia crispa</i> (L.) Brizicky	WOLLENWEBER et al., 1996 COSTA et al, 2009		Antioxidante (PIETTA, 2000) Antiinflamatória (BOURICHE et al., 2005) Antianêmica (SEN et al., 2005) Anticancerígena (PARK et al., 2005) Antialérgica; Antidiabética; Antidiarréica; Anti-hepatotóxica; Antiespasmódica;
Flavonoides	Luteolina (25)	<i>Sida galheirensis</i> Ulbr.	SILVA et al, 2006	Antiúlcera (DI CARLO et al., 1999) Anticancerígeno (JU et al., 2007) Antibacteriano (BASILE et al. 1999) Antialérgico (KIMATA et al., 2000)
Herbacetina (26)	<i>Sida hermaphrodita</i> (L.) Rusby		LIGAI; BANDYUKOVA, 1990	Antioxidante ( KIM et al., 2000) Antioxidante (LEE. et al., 2000) Antifúngico (MING. et al., 2005)
Pentametoxiflavona (27)	<i>Herissantia tubae</i> (K. Schum.) Brizicky		SILVA et al, 2009	Modulador de antibiótico (SILVA et al., 2009)

Continua

**Continuação Tabela 1:** Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae e suas atividades biológicas e/ou farmacológicas relatadas na literatura.

Classe	Constituinte químico	Fonte	Referência	Atividade Farmacológica
Glicosídeos Flavonóidicos	Gossypetina-8-O-ramnosídeo (28)	<i>Gossypium arboreum</i> L.	NAKATANI et al., 1986	Antiinflamatório (MOUNNISSAMY et al., 2002)
	Canferol 3,7-di-O- $\alpha$ -L-Ramnopiranósideo (lespedina) (29)	<i>Herissantia tubae</i> (K. Schum.) Brizick	SILVA et al, 2005A	Antileucêmico, Antioxidante (ROSENBLoom, 2006)
		<i>Herissantia crispa</i> (L.) Brizicky	COSTA et al, 2009	Antidiabética (CAZAROLLI, 2004)
	Canferol 7-O-L-Ramnopiranósideo (30)	<i>Herissantia tubae</i> (K. Schum.) Brizick	SILVA et al, 2009	Antioxidante (PASTENE et al., 2001)
				Hipotensora (GOHARA; ELMAZAR, 1998)
				Antiinflamatória, Antinociceptiva (TOKER et al., 2004)
				Vasorelaxante (SILVA et al, 2005A)
				Anticancerígena (WANG et al., 2004)
				Continua

**Continuação Tabela 1:** Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae e suas atividades biológicas e/ou farmacológicas relatadas na literatura.

Classe	Constituinte químico	Fonte	Referência	Atividade Farmacológica
				Antioxidante, Bloqueadora UV (CHICARO et al., 2004)
				Antiinflamatória (SALA et al., 2003)
				Hepatoprotetora (MATSUDA et al., 2002)
				Anticancerígena (DIMAS et al., 2000)
				Anti-HIV (MAHMOOD et al., 1996)
				Potente inibição do sistema complemento (LEE, 2000)
				Relaxante em Íleo de Cobaya (COSTA et al., 2007)
				Moduladora (FALCÃO-SILVA et al, 2009)
				Antitumoral (CARVALHO et al, 2011).
Rutina (32)	<i>Sida hermaphrodita</i> (L.) Rusby	BANDYUKOVA; LIGAI, 1988		Antioxidante (ALÍA et al, 2006)
Xantona Glicosilada	<i>Hibiscus liliastrum</i> Horch.	CAFFERTY et al., 1996		Antioxidante (VASCONCELOS et al, 2005)
Antocianidina Glicosilada	<i>Hibiscus syriacus</i> L.	KIM et al., 1989		Inibidor da agração plaquetária (OLIVEIRA et al, 2002)

Continua

**Continuação Tabela 1: Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae e suas atividades biológicas e/ou farmacológicas relatadas na literatura.**

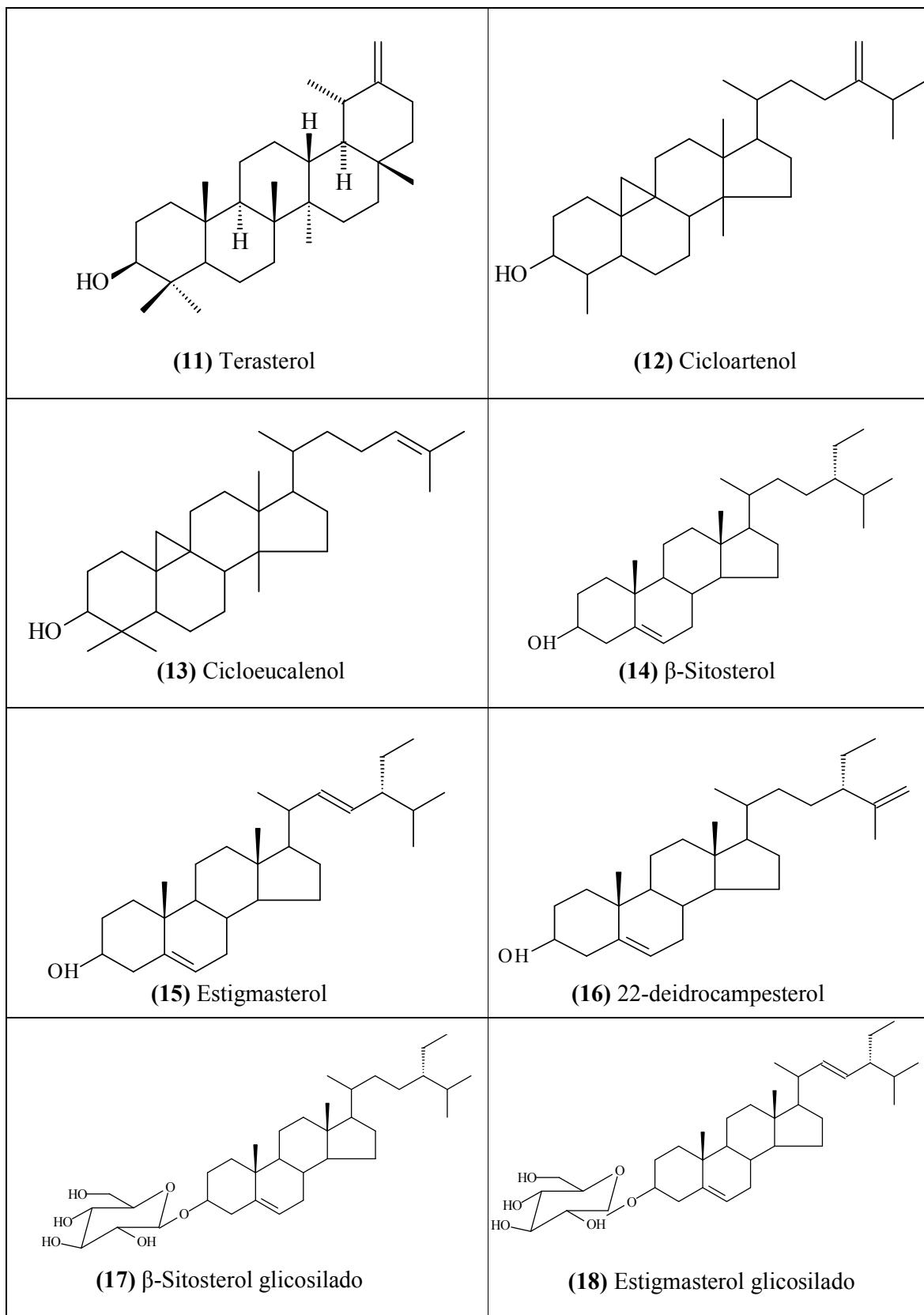
Classe	Constituinte químico	Fonte	Referência	Atividade Farmacológica
Criptoleicina (35)	<i>Sida acuta</i> Burm.	GUANATILAKA et al., 1980		Antibacteriano (SAWER, 2005) Antidiabético (BIERER et al., 1998)
Efedrina (36)	<i>Sida acuta</i> Burm.	DIAZ, 1977; BARNARD; FINNEMORE, 1945		Broncodilatador (ADVENIER et al, 1972)
Hipaforina (37)	<i>Sida spinosa</i> L.	PRAKASH et al., 1981		Antibacteriano, antiinflamatório e analgésico (DIAS FILHO et al., 2002)
Alcaloides	<i>Sida spinosa</i> L.	GUANATILAKA et al., 1980		
	<i>Sida cordifolia</i> L.			Antiasmático (CHATTERJEE, 2003)
Vasicinina (38)	<i>Sida spinosa</i> L.	GUANATILAKA et al., 1980		
Vasicinol (39)	<i>Sida spinosa</i> L.	GUANATILAKA et al., 1980		Antiasmático (CHATTERJEE, 2003)
Vasicinona (40)	<i>Sida humilis</i> Cav.	GUANATILAKA et al., 1980		Antiasmático (CHATTERJEE, 2003)
β-fenetilamina (41)	<i>Sida acuta</i> Burm	PRAKASH et al. 1981		Utilizada como emagrecedora (ORIA et al., 1997)
Amida	Transferulolitramina (42)	<i>Sidastrum paniculatum</i> (L.) Fryxell	CAVALCANTE et al., 2010	Anti <i>Helicobacter pylori</i> (OCHI, 2005)

**Quadro 2** – Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae.

$\text{HOOC(CH}_2)_6\text{C}=\text{C(CH}_2)_7\text{CH}_3$ <b>(1) Ácido Malválico</b>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}=\text{C(CH}_2)_7\underset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{O}$ <b>(2) Ácido Estercúlico</b>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_7\underset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{O}$ <b>(3) Ácido Diidroestercúlico</b>	 <b>(4) Citronelol</b>
 <b>(5) Neral</b>	 <b>(6) α-Terpineol</b>
 <b>(7) 1,8-Cineol</b>	 <b>(8) Bisabolol</b>
 <b>(9) Cadineno</b>	 <b>(10) Alantolactona</b>

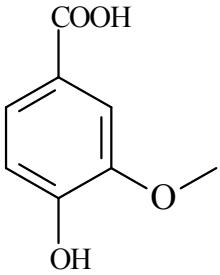
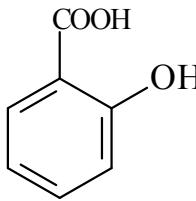
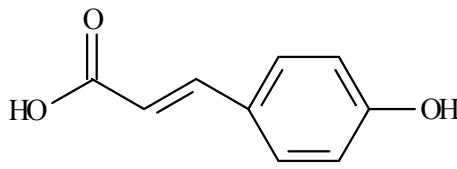
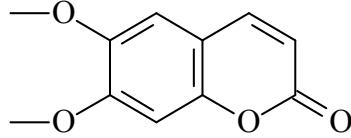
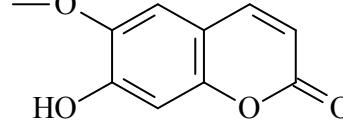
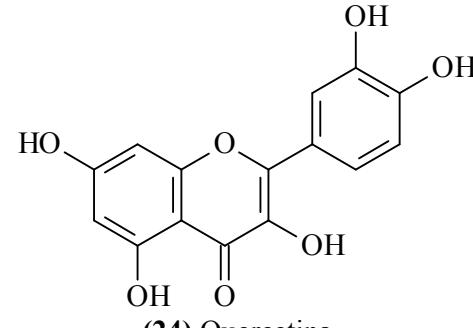
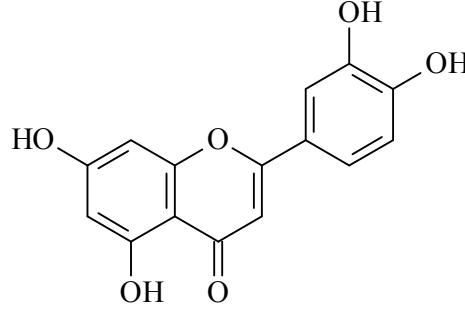
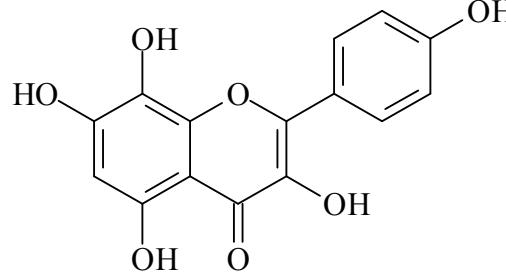
Continua

**Continuação Quadro 1:** Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae.



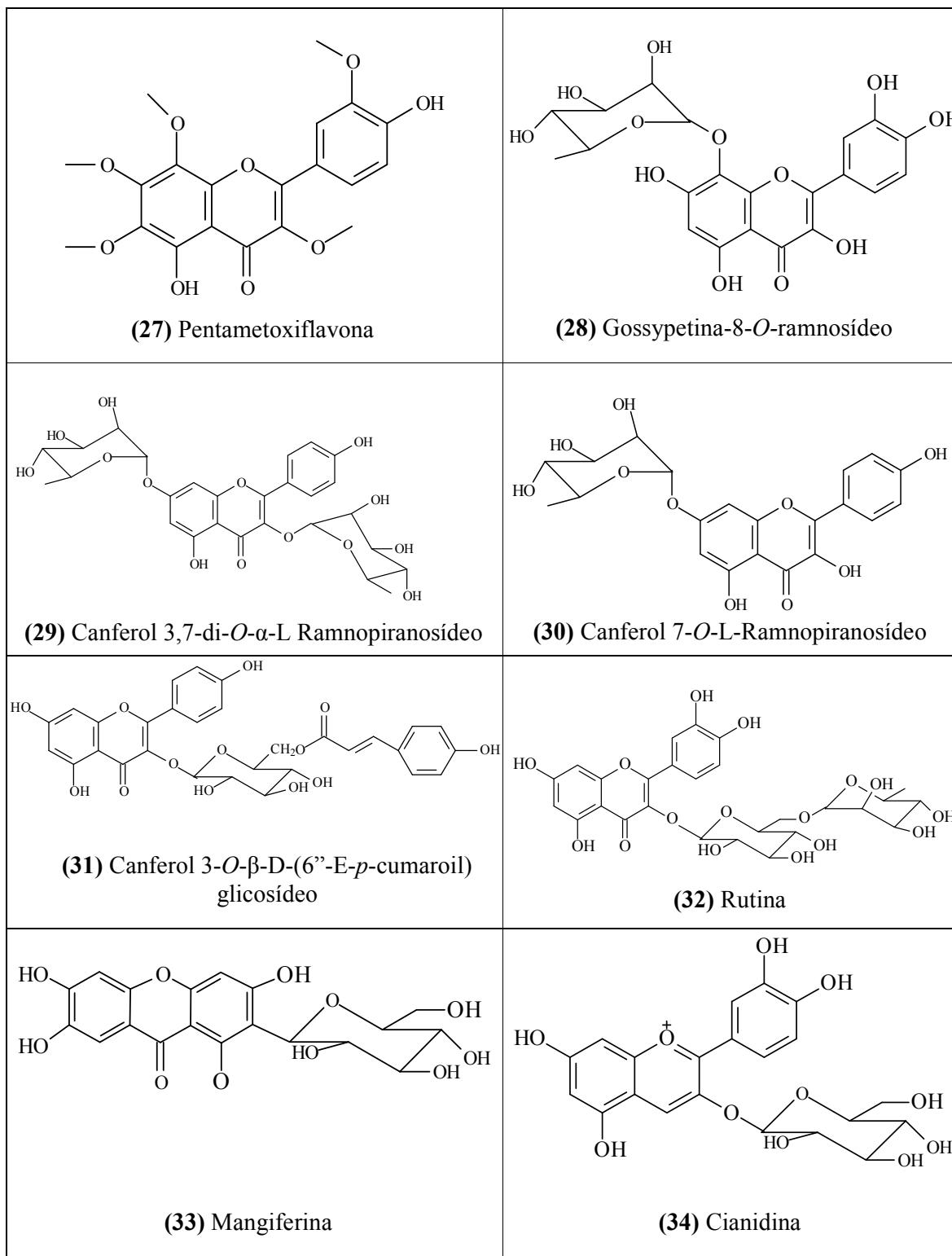
Continua

**Continuação Quadro 1:** Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae

 <b>(19)</b> Ácido <i>m</i> -metoxi- <i>p</i> -hidroxi benzoico	 <b>(20)</b> Ácido <i>o</i> -hidroxi benzoico
 <b>(21)</b> Ácido <i>p</i> -hidroxi cinâmico	 <b>(22)</b> 6,7-dimetoxicumarina
 <b>(23)</b> 6-metoxi-7-hidroxicumarina	 <b>(24)</b> Quercetina
 <b>(25)</b> Luteolina	 <b>(26)</b> Herbacetina

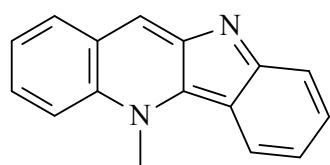
Continua

**Continuação Quadro 1:** Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae

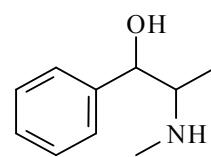


Continua

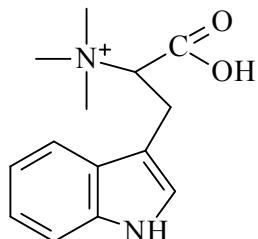
**Continuação Quadro 1:** Alguns constituintes químicos isolados de espécies da família Malvaceae



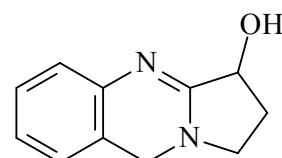
(35) Criptolepina



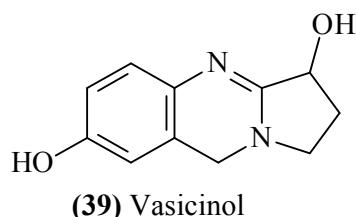
(36) Efedrina



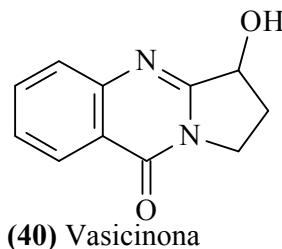
(37) Hipaforina



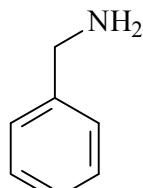
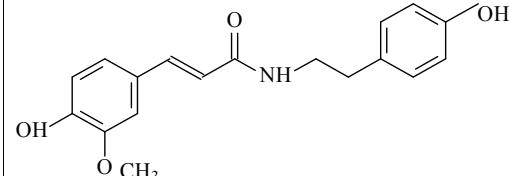
(38) Vasicinina



(39) Vasicinol



(40) Vasicinona

(41)  $\beta$ -Fenetilamina

(42) Transferuloiltiramina

### 1.3 – Considerações sobre o gênero *Sidastrum*

Estabelecido inicialmente como um gênero monotípico, *Sidastrum* foi posteriormente ampliado por Fryxell que incluiu seis espécies do gênero *Sida*. Suas espécies podem ser reconhecidas facilmente pelas flores que apresentam cálices reduzidos e carpídios curto-aristados, levemente reticulados ou ornamentados. Distribui-se nos trópicos, principalmente nas Américas. No Brasil, a região Nordeste é a que apresenta o maior número de representantes deste gênero, sendo provavelmente o centro de diversidade do gênero no país (FRYXELL, 1978).

#### 1.3.1 – Descrição botânica da espécie *Sidastrum micranthum*

*Sidastrum micranthum* é um subarbusto ereto de até 1,80 m de altura, com ramos cilíndricos e tomentosos. Suas lâminas medem de 1,0-12,5 cm de comprimento e 0,6-9,5 cm de largura. São membranáceas, discolores com base variando de cordada a truncada. Ápice agudo, margem crenada a serrilhada, velutina em ambas as faces. O pecíolo é cilíndrico, atingindo de 1,5-5,5 cm de comprimento, tomentoso; estípulas filiformes, com 0,6 cm comprimento, tomentosas. Apresenta inflorescências axilares em glomérulos. As flores de *S. micranthum* são subsésseis com pedicelo pubescente e cálice cupuliforme, velutino medindo 2,0 mm de comprimento. As lacínias apresentam 1,0 mm de comprimento. A corola mede 3,0 mm de diâmetro com pétalas amarelas e base estreita. O tubo estaminal atinge 2,0 mm de altura; possui 10 estames, com 1,0 mm de comprimento; O ovário possui 5 lóculos e 1 óvulo em cada lóculo, com aspecto tomentoso; O estilete encontra-se fora do tubo estaminal e mede 1,0 mm de comprimento. Os 5 estigmas são capitados. Possui 5 carpídios trígonos, com 3,0 mm de comprimento x 2,0 mm largura e faces laterais lisas (BOVINI, 2001) (Fig. 1 pág. 51).

### 1.4 – Considerações sobre o gênero *Wissadula*

De acordo com Fryxell (1997), o gênero compõe-se de 26 espécies distribuídas do Texas à Argentina, estendendo-se também para o Velho Mundo. O gênero caracteriza-se principalmente pelos carpídios constritos e freqüentemente com duas sementes na constrição superior e uma na inferior. Fries (1908) agrupou as espécies de *Wissadula* em duas seções (*Wissadula* e *Euvissadula*) com base no número de óvulos e

propôs inúmeras combinações, descrevendo, portanto, 16 novas espécies (BOVINI, 2001).

#### 1.4.1 – Descrição Botânica da espécie *Wissadula periplocifolia*

A espécie *W. periplocifolia* é uma erva perene, de base lenhosa, caules eretos estreitos e pouco ramosos ou simples de bases arredondadas e sem pêlos superiores; possui folhas módicas, pecíolo de muitas lâminas e ligeiramente arredondado. Sua lâmina apresenta-se oblonga-oval ou oval-lanceolada ou ainda triangular-oblonga, longamente pontiaguda ou subcaudata, pontiaguda-obtusa com base truncada ou obsoleta. Possui nervura herbácea descolorida e a parte superior sem pêlo, de tecido mole. As primeiras flores provêm das axilas foliares, crescem abundantemente e em pouco tempo, logo multifloram, surgem longos e graciosos ramos acessórios. Os pedúnculos filiformes foliares protegem partes sem pêlos. Possui cálicecompanulado dificilmente em meio aos lobos ovalar-trianulares agudos; As pétalas em cálice duplo, com androceu no cálice; tubo estamíneo breve apresenta com filamentos livres sem pêlos e ovário subgloboso; O seu lobo é peludo com hastes no androceu e cápsula turbinada; Suas sementes são cordiformes com longas vilosidades inferiores e pubérulos superiores (FLORA BRASILIENSIS, 1891) (Fig. 1 pág. 51)..



**Figura 1:** *Sidastrum micranthum* e *Wissadula periplocifolia* (Fotos: Yanna Teles, 2009)

# *Objetivos*

---

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 - Geral

Contribuir para o estudo quimiotaxonômico da família Malvaceae, através do isolamento e caracterização estrutural de metabólitos secundários encontrados nas espécies *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) Fryxell e *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl.

### 2.2 - Específicos

- Isolar, purificar e caracterizar estruturalmente os constituintes químicos das espécies *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) Fryxell e *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl, através de métodos cromatográficos e espectroscópicos, respectivamente;
- Contribuir para o conhecimento fitoquímico de espécies vegetais pertencentes à flora paraibana;
- Disponibilizar extratos, frações e substâncias isoladas para estudos farmacológicos.

# *Metodologia*

---

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1 – EXPERIMENTAL GERAL**

##### **3.1.1 - Levantamento bibliográfico**

O levantamento bibliográfico das espécies em estudo foi realizado no Chemical Abstracts, Biological Abstracts, através do NAPRALERT (banco de dados sobre plantas do ponto de vista químico e biológico), bem como pesquisas na Internet e em anais de eventos nacionais e internacionais.

##### **3.1.2 - Isolamento e Purificação dos Constituintes Químicos**

O isolamento, purificação e análise dos constituintes químicos foram realizados através de técnicas cromatográficas.

##### **3.1.3 – Técnicas cromatográficas utilizadas**

As cromatografias em coluna foram desenvolvidas utilizando-se como fase estacionária sílica gel 60 (Merck) 7734 (partículas com 0,063-0,2 mm, 70-230 mesh) e sílica gel 60 flash (Macherey-Nagel, partículas com 0,04-0,063 mm / 230-400 mesh ASTM) e Sephadex LH-20 (Merck), tendo como suportes colunas de vidro cilíndricas com dimensões variando de acordo com a quantidade de amostra a ser cromatografada. Os solventes comerciais redestilados no LTF, foram utilizados como fase móvel. Cromatografia em Camada Delgada Analítica (CCDA) foi empregada para a análise e reunião das frações obtidas por cromatografia em coluna e a Cromatografia em Camada Delgada Preparativa (CCDP) foi o método cromatográfico empregado, quando necessário, para o isolamento e purificação de constituinte químico. As placas cromatográficas foram preparadas utilizando-se como suporte placas de vidro com dimensões de 5x20, 10x20 e 20x20 cm e uma camada de sílica gel PF<sub>254</sub> 7749 (Merck), espessura 0,25 mm (CCDA) e 0,75 mm (CCDP) foi distribuída sobre o suporte, suspensa em água (2:1) (MATOS, 1997). As substâncias em análise foram evidenciadas

pelo uso de radiação ultravioleta nos comprimentos de onda de 254 e 366 nm e também impregnação das placas em cubas de vidro saturadas por vapores de iodo.

### **3.1.4 - Caracterização estrutural dos constituintes químicos**

A caracterização estrutural dos constituintes químicos isolados de *Sidastrum micranthum* e *Wissadula periplocifolia* foi realizada analisando-se os espectros obtidos pelos métodos espectroscópicos no Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono, utilizando técnicas uni e bidimensionais (HOMOCOSY, HMQC, HMBC e NOESY), além de comparações com modelos da literatura.

#### **3.1.4.1 – Infravermelho**

Os dados espectrais na região do infravermelho foram obtidos em aparelho Perkin-Elmer, FT-IR-1750 do Laboratório de Tecnologia Farmacêutica-UFPB, utilizando-se de 1 a 3 mg da amostra em pastilhas de KBr, com frequência medida em  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.1.4.2 – Ressonância Magnética Nuclear**

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear das substâncias isoladas foram obtidos em espectrômetros Mercury-Varian a 200 ( $^1\text{H}$ ) e 50 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) e Bruker a 500 MHz ( $^1\text{H}$ ) e 125 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) do Laboratório de Tecnologia Farmacêutica-UFPB, otimizado para técnicas uni e bidimensionais, utilizando-se quantidades variáveis de amostras. Os solventes empregados foram  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ,  $\text{DMSO-d}_6$  e  $\text{CD}_3\text{OD}$ , cujos picos característicos em RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  serviram como padrão interno durante a obtenção dos espectros.

### **3.2 – ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DE *Sidastrum micranthum***

#### **3.2.1 – Coleta do Material Botânico**

O material botânico, *Sidastrum micranthum* (partes aéreas), foi coletado no município de Santa Rita - PB, em junho de 2006. Sua identificação botânica foi realizada pela Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria de Fátima Agra do núcleo de botânica do laboratório de tecnologia farmacêutica, sendo uma exsicata depositada no Herbário Professor Lauro Pires Xavier do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPB sob o código JPB 6865.

#### **3.2.2 – Processamento da planta**

As partes aéreas de *S. micranthum* foram desidratadas em estufa com ar circulante a 40 °C durante 72 horas. Em seguida, o material seco foi submetido à Trituração em moinho mecânico fornecendo 5.090 g do pó (Esquema 1, pág. 62).

#### **3.2.3 – Obtenção do extrato etanólico e seu particionamento**

O pó da planta (5.090 g) foi submetido à maceração durante 72 horas a temperatura ambiente, utilizando-se como líquido extrator etanol a 95 % sendo tal processo repetido exaustivamente, obteve-se a solução extractiva, resultante do processo anterior, que foi filtrada e concentrada em evaporador rotativo, obtendo-se 800 g do extrato etanólico bruto (EEB). Parte do extrato etanólico resultante (200 g) foi dissolvido em uma solução de EtOH:H<sub>2</sub>O (7:3) obtendo-se a solução hidroalcoólica, que foi submetida sequencialmente à partição líquido-líquido com hexano, clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>), acetato de etila (AcOEt) e N-butanol. As soluções obtidas foram concentradas, separadamente, em evaporador rotativo sob pressão reduzida, resultando em 46,0 g da fase hexânica; 10 g da fase clorofórmica; 6,9 g da fase acetato etílica e 8 g da fase n-butanolica (Esquema 1, pág. 62).

### 3.2.4 – Isolamento e Purificação dos Constituintes Químicos de *Sidastrum micranthum*

#### 3.2.4.1 – Processamento cromatográfico da fase hexânica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum*

Uma porção da fase hexânica (10 g) foi submetida à cromatografia em coluna utilizando sílica gel como adsorvente e, como eluentes os solventes: hexano, acetato de etila e metanol, sozinhos ou em misturas binárias, com gradiente crescente de polaridade. Desta coluna foram coletadas 239 frações de 50 ml, concentradas em evaporador rotativo, analisadas por CCDA e reunidas de acordo com seus fatores de retenção ( $R_f$ 's) (Esquema 2, pág 63) (Quadro 2, pág. 64).

A fração **39-43** forneceu 0,065 g de um precipitado na forma de um pó branco solúvel em clorofórmio, que após análise por CCDA em vários sistemas de solvente e revelação com vapores de iodo, mostrou-se pura, sendo codificada como ***Sm-1***.

Uma outra amostra, a fração **51-53** forneceu um precipitado (ppt) na forma de cristais incolores que foram separados do sobrenadante (ssb) e submetidos à recristalização com hexano. A referida fração foi analisada por CCDA e revelada com vapores de iodo, sendo codificada como ***Sm-2*** (0,079 g).

A fração **129/132** (0,280 g) quando submetida a um processo de cromatografia líquida de média pressão (CLMP) com sílica gel flash utilizando como eluentes hexano e AcOEt, puro e em misturas binárias, resultou em 90 subfrações de 50 mL cada, as quais foram reunidas adotando-se a metodologia anterior. As subfrações **58/64** (0,040 g) e **71/83** (0,030 g) mostraram-se puras após análise em CCDA, resultou em duas substâncias que foram denominadas como ***Sm-3*** e ***Sm-4*** respectivamente (Esquema 2, pág 63) (Quadro 3, pág 65).

A fração **144/151** (0,204 g), obtida por cromatografia da fase hexânica, foi recromatografada em coluna com sílica gel flash utilizando como eluentes hexano, diclorometano e metanol, resultando em 37 subfrações de 50 mL cada, reunidas após análise em CCDA. Na subfração **34** foi observada a presença de cristais incolores e, após análise em CCDA, mostrou-se puro sendo denominado ***Sm-5*** (0,008 g) (Esquema 2, pág 63) (Quadro 4, pág 65).

A fração 223 precipitou como um pó branco (0,065 g). Esta fração, quando analisada por CCDA em vários sistemas de solvente e revelada em iodo, apresentou uma mancha única na placa, sendo codificada como **Sm-6**.

### **3.2.4.2 – Processamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum***

Parte da fase clorofórmica (6 g) foi submetida a uma filtração sob pressão reduzida, utilizando como fase estacionária sílica gel 60, tendo como suporte um funil de Büchner com placa porosa e auxílio de papel de filtro. Como fase móvel foi utilizado Hexano, Hexano-AcOEt (90:10), Hexano-AcOEt (70:30), Hexano-AcOEt (50:50), Hexano-AcOEt (30:70), AcOEt e AcOEt-Metanol (MeOH) nas proporções 90:10; 70:30 e 50:50. As soluções extractivas foram concentradas em evaporador rotativo originando suas respectivas frações (Esquema 3, pág. 66).

#### **3.2.4.2.1 – Processamento cromatográfico da fração Hexano-AcOEt (50:50) da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum***

A fração Hexano-AcOEt (50:50) (0,823 g) da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum* foi submetida à cromatografia em coluna seguindo a metodologia anterior (Esquema 4, pág. 67). Desta coluna foram coletadas 119 frações de 20 mL cada, concentradas em evaporador rotativo, analisados CCDA e reunidas de acordo com seus Rf's (Quadro 5, pág. 68). A fração 10/13 forneceu um precipitado (0,005 g) o qual mostrou-se sob a forma de cristais em agulhas e, quando analisadas em CCDA em vários sistemas de solventes, revelou-se pura, sendo, portanto, codificada como **Sm-7**.

#### **3.2.4.2.2 – Processamento cromatográfico da fração AcOEt-MeOH (50:50) da fase clorofórmica**

A fração AcOEt-MeOH (50:50) (0,534 g) foi cromatografada em coluna com sephadex LH-20 utilizando como eluente metanol. Desta foram obtidas 11 subfrações de 50 mL cada, que, após análise em CCDA, foram reunidas (Esquema 4, pág. 67)

(Quadro 6, pág. 68). A subfração **2/5** (0,359 g) foi recromatografada seguindo o mesmo procedimento, sendo suas frações analisadas e reunidas utilizando-se a metodologia anterior, o que resultou em 13 subfrações (Quadro 7, pág. 69). A subfração **10-11** (0,015 g) apresentou-se como um pó amarelo e mostrou-se pura por CCDA, sendo denominada **Sm-8**.

### **3.2.4.3 – Processamento cromatográfico da fase acetatoetílica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum***

A fase acetatoetílica (6,975 g) foi submetida a uma filtração sob pressão reduzida, utilizando como fase estacionária sílica gel 60, como suporte um funil de Büchner com placa porosa e auxílio de um papel de filtro. Como fase móvel foi utilizado Hexano-AcOEt (70:30), Hexano-AcOEt (50:50), Hexano-AcOEt (30:70), Acetato de etila (AcOEt) e AcOEt-Metanol (MeOH) nas proporções 90:10; 70:30 e 50:50. As soluções extractivas foram concentradas em evaporador rotativo originando suas respectivas frações (Esquema 5, pág. 70).

#### **3.2.4.3.1 – Processamento cromatográfico da fração Hexano-AcOEt (50:50) da fase acetatoetílica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum***

A filtração sob pressão reduzida da fase acetatoetílica, na concentração Hexano-AcOEt (1:1), forneceu um precipitado na forma de um pó amarelo e um sobrenadante. O precipitado foi separado do seu sobrenadante e recristalizado em hexano com gotas de AcOEt. Posteriormente, o referido precipitado (0,042 g) foi analisado por CCDA mostrando-se puro e, portanto, codificado como **Sm-9** (Esquema 6, pág. 71).

#### **3.2.4.3.2 – Processamento cromatográfico da fração Hexano-AcOEt (30:70) da fase acetatoetílica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum***

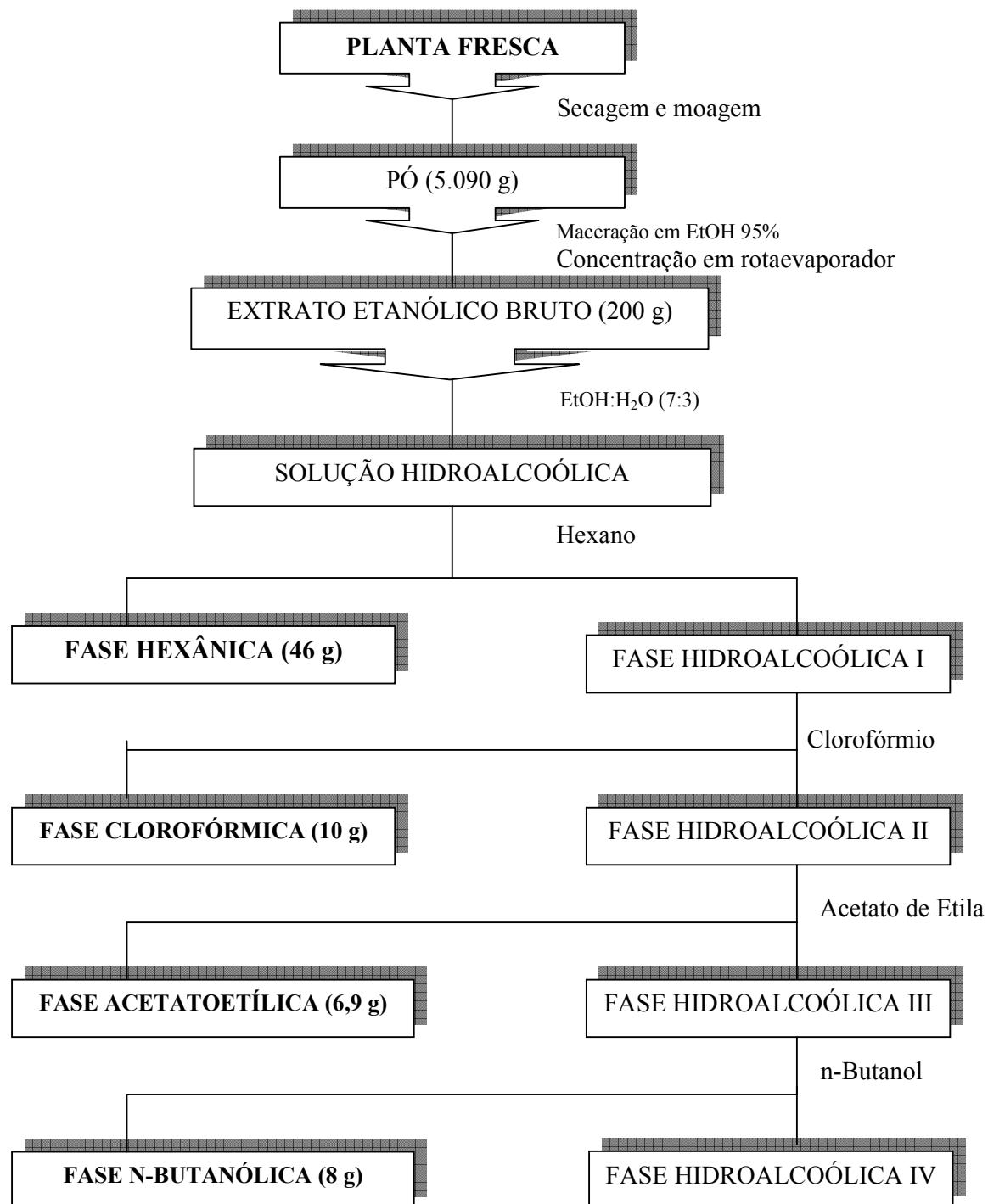
A partir de 0,160 g da fração Hexano-AcOEt (30:70) submetidos à cromatografia em coluna com sílica gel 60 flash empregando-se hexano, acetato de etila e metanol como eluentes, em ordem crescente de polaridade, foram obtidas 80 subfrações de 20 mL cada que foram concentrados em rotaevaporador, analisados e

reunidas por CCDA, de acordo com seus Rf's. A subfração **45/48** forneceu 0,030 g de uma substância em forma de pó amarelo, codificado como **Sm-10** (Esquema 6, pág. 71) (Quadro 8, pág. 72).

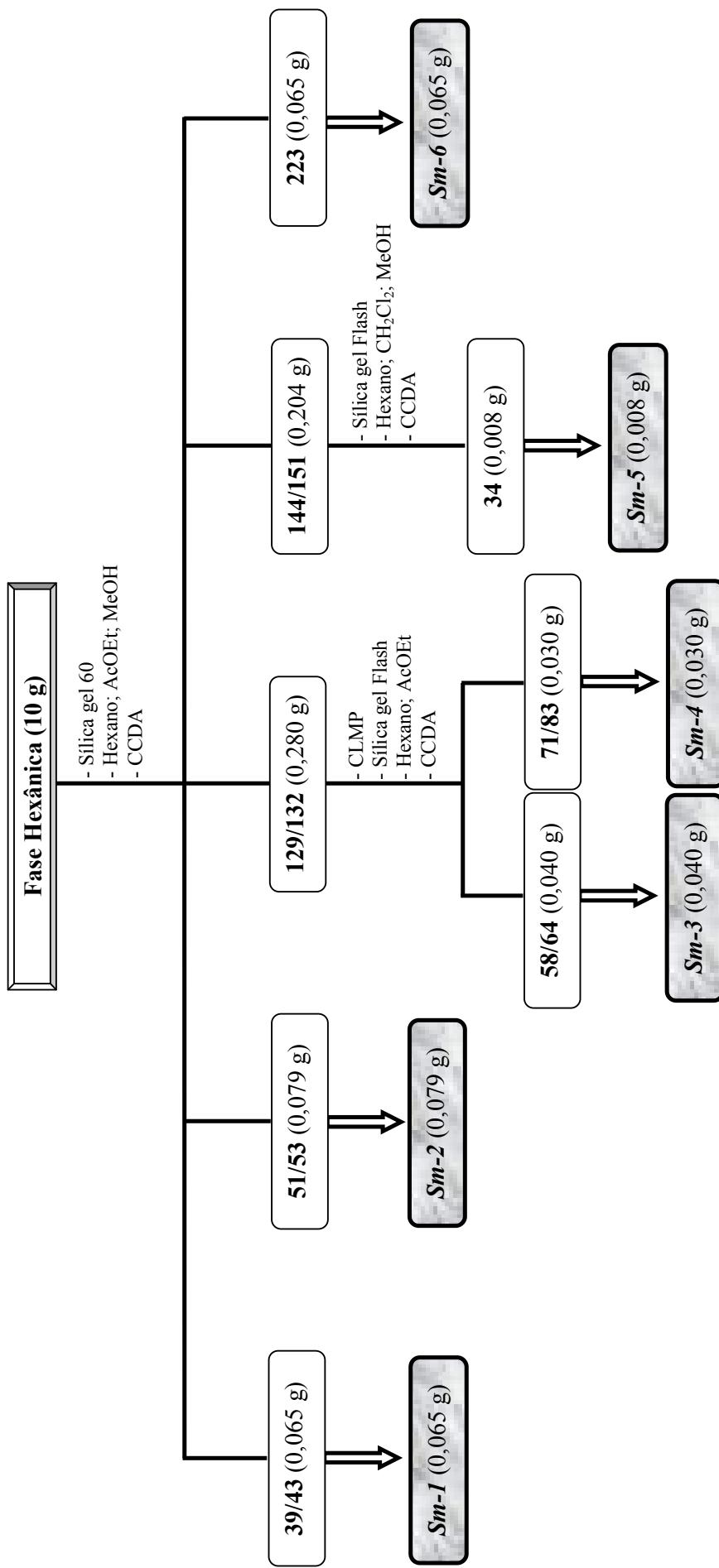
### **3.2.4.3.3 – Processamento cromatográfico da fração AcOEt da fase acetatoetílica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum***

A fração AcOEt (0,320 g) foi submetida à cromatografia em coluna utilizando-se como adsorvente sílica gel 60 flash e como eluentes hexano, acetato de etila e metanol puros ou em misturas binárias adotando-se um gradiente crescente de polaridade (Esquema 6, pág. 71), Desta cromatografia obteve-se 100 sub-frações de 30 mL cada, concentradas em evaporador rotativo, analisadas através de CCDA e reunidas de acordo com seus Rf's (Quadro 9, pág 73). A sub-fração **9/11** (0,019 g) apresentou-se como cristais amarelos, sendo codificado como **Sm-11**, enquanto que a subfração **57/66** (0,120 g) mostrou-se em forma de um pó amarelo denominada, portanto, como **Sm-12**.

**ESQUEMA 1.** Obtenção e particionamento do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.



**ESQUEMA 2.** Fracionamento cromatográfico da fase hexânica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum*.



**Quadro 2** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fase hexânica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
Hexano	1 – 20	01 02/03 04/08 09/10 11/15 16/22
Hexano : AcOEt (98:2)	21 – 25	23/27
Hexano : AcOEt (95:5)	26 – 38	28/30 31/33 34/38
Hexano : AcOEt (90:10)	39 – 100	<b>39/43</b> 44/46 47/50 <b>51/53</b> 54/55 56/60 61/66 67/78 79/87 88/94 95/104 105/117
Hexano : AcOEt (80:20)	101 – 130	118/126 127/128 <b>129/132</b>
Hexano : AcOEt (70:30)	131 – 142	133/143
Hexano : AcOEt (60:40)	143 – 153	<b>144/151</b>
Hexano : AcOEt (50:50)	154 – 175	152/155
Hexano : AcOEt (40:60)	176 – 186	156/161
Hexano : AcOEt (30:70)	187 – 190	162/164
Hexano : AcOEt (20:80)	191 – 201	165/181
Hexano : AcOEt (10:90)	202 – 212	181/202
AcOEt	213 – 223	203/222
AcOEt : MeOH (90:10)	224 – 228	<b>223</b>
AcOEt : MeOH (80:20)	229 – 234	224/229
AcOEt : MeOH (70:30)	235 – 239	230/239

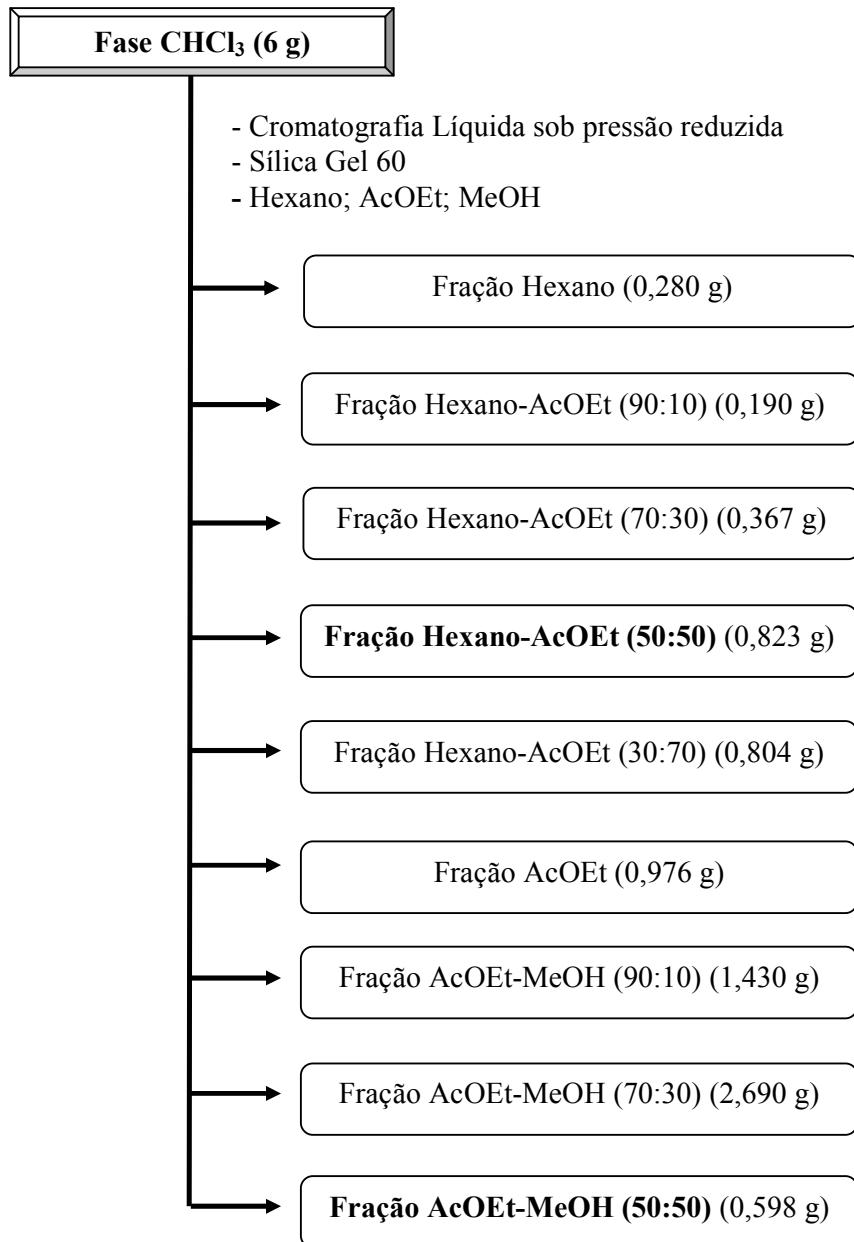
**Quadro 3** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fração **129/132** da fase hexânica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
Hexano	1 – 5	01/04
Hexano : AcOEt (99:1)	6 – 10	05/11
Hexano : AcOEt (98:2)	11 – 15	12/13
Hexano : AcOEt (97:3)	16 – 20	14/17 18/20
Hexano : AcOEt (96:4)	21 – 25	21/23 24/26
Hexano : AcOEt (95:5)	26 – 90	27/29 30/36 37/39 40/44 45/47 48/57 <b>58/64</b> 65/70 <b>71/83</b> 84/90

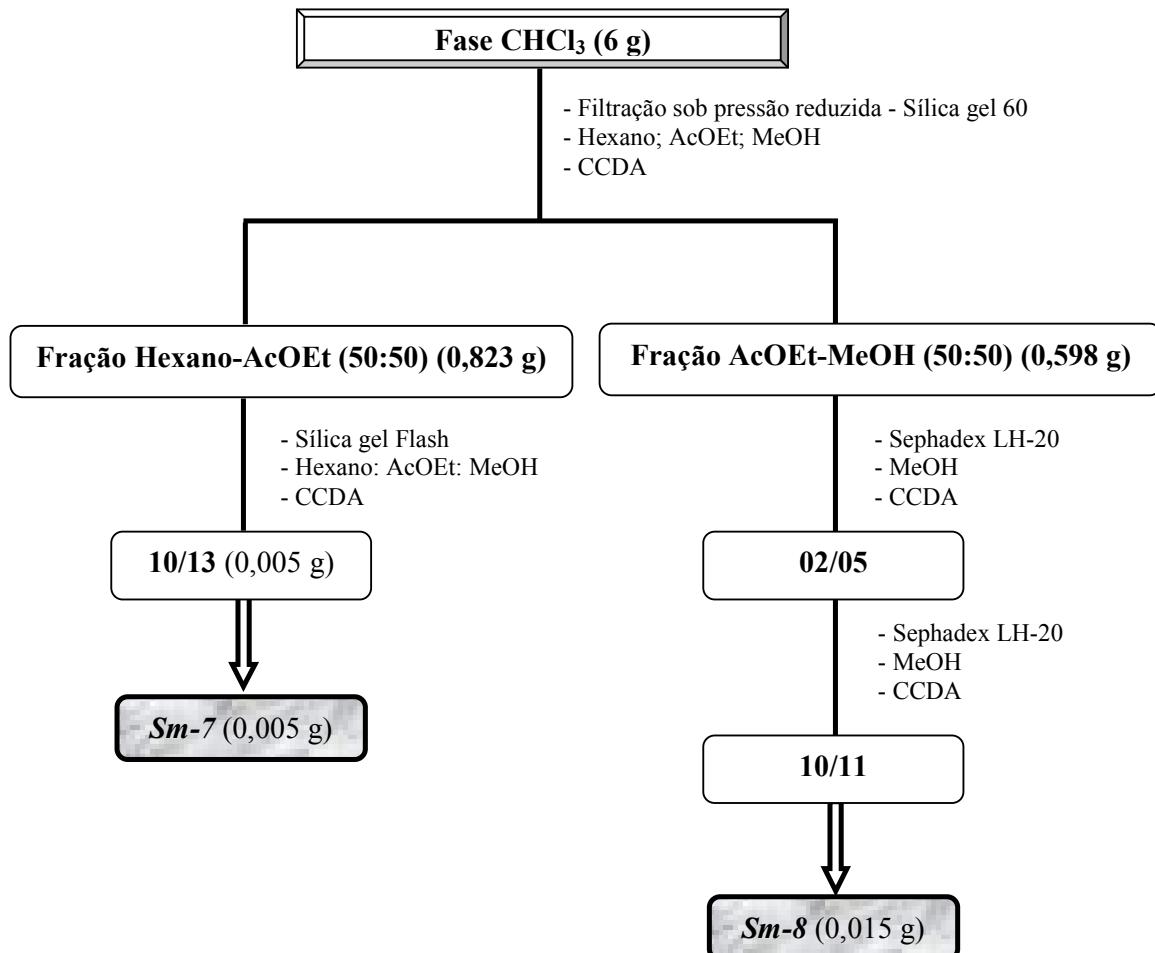
**Quadro 4** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fração **144/151** da fase hexânica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
Hexano	–	01/05
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (98:2)	–	06/08
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (95:5)	–	09/16
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (90:10)	–	17/18
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (85:15)	1	19
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (80:20)	2	20/23
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (70:30)	3 – 6	24/28
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (60:40)	7 – 8	29/33
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (50:50)	9 – 12	<b>34</b>
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (40:60)	13 – 17	35
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (30:70)	18 – 20	36
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (20:80)	21 – 23	37
Hexano : CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (10:90)	24 – 28	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	29 – 31	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : MeOH (98:2)	32 – 37	

**ESQUEMA 3.** Fracionamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum*.



**ESQUEMA 4.** Continuação do fracionamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum*.



**Quadro 5** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fração **Hexano-AcOEt (50:50)** da fase Clorofórmica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
Hexano	–	01
Hexano : AcOEt (98:2)	1 – 5	02/03
Hexano : AcOEt (95:5)	6 – 25	04/06
Hexano : AcOEt (90:10)	26 – 58	07/08
Hexano : AcOEt (85:15)	59 – 63	09
Hexano : AcOEt (80:20)	64 – 67	<b>10/13</b>
Hexano : AcOEt (70:30)	68 – 76	14/17
Hexano : AcOEt (60:40)	77 – 79	18/26
Hexano : AcOEt (50:50)	80 – 83	27/34
Hexano : AcOEt (40:60)	84 – 87	35/39
Hexano : AcOEt (30:70)	88 – 91	40/48
Hexano : AcOEt (20:80)	92 – 95	49/64
Hexano : AcOEt (10:90)	96	65/90
AcOEt	97 – 99	91/99
AcOEt : MeOH (98:2)	100 – 102	100/110
AcOEt : MeOH (95:5)	103 – 108	
AcOEt : MeOH (90:10)	109 – 112	
AcOEt : MeOH (80:20)	113 – 116	
AcOEt : MeOH (70:30)	117 – 119	111/119

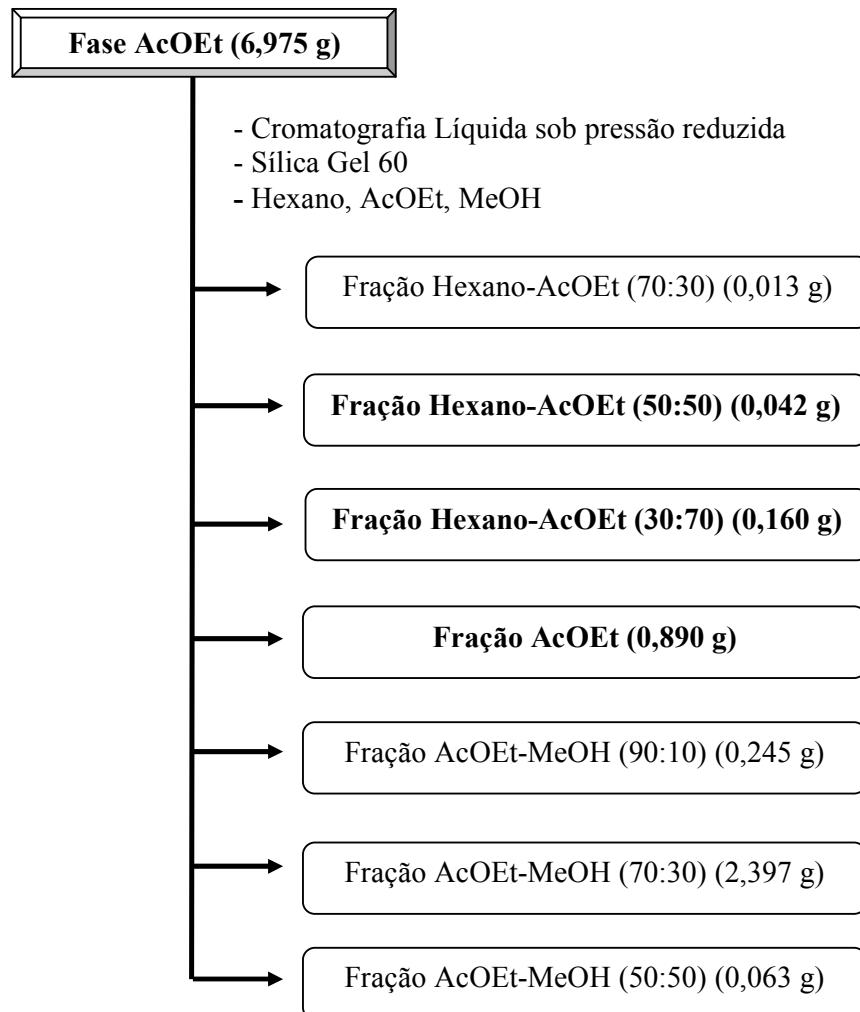
**Quadro 6** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fração **AcOEt-MeOH (50:50)** da fase Clorofórmica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
MeOH	1 – 11	01 <b>02/05</b> 06/08 09/10 11

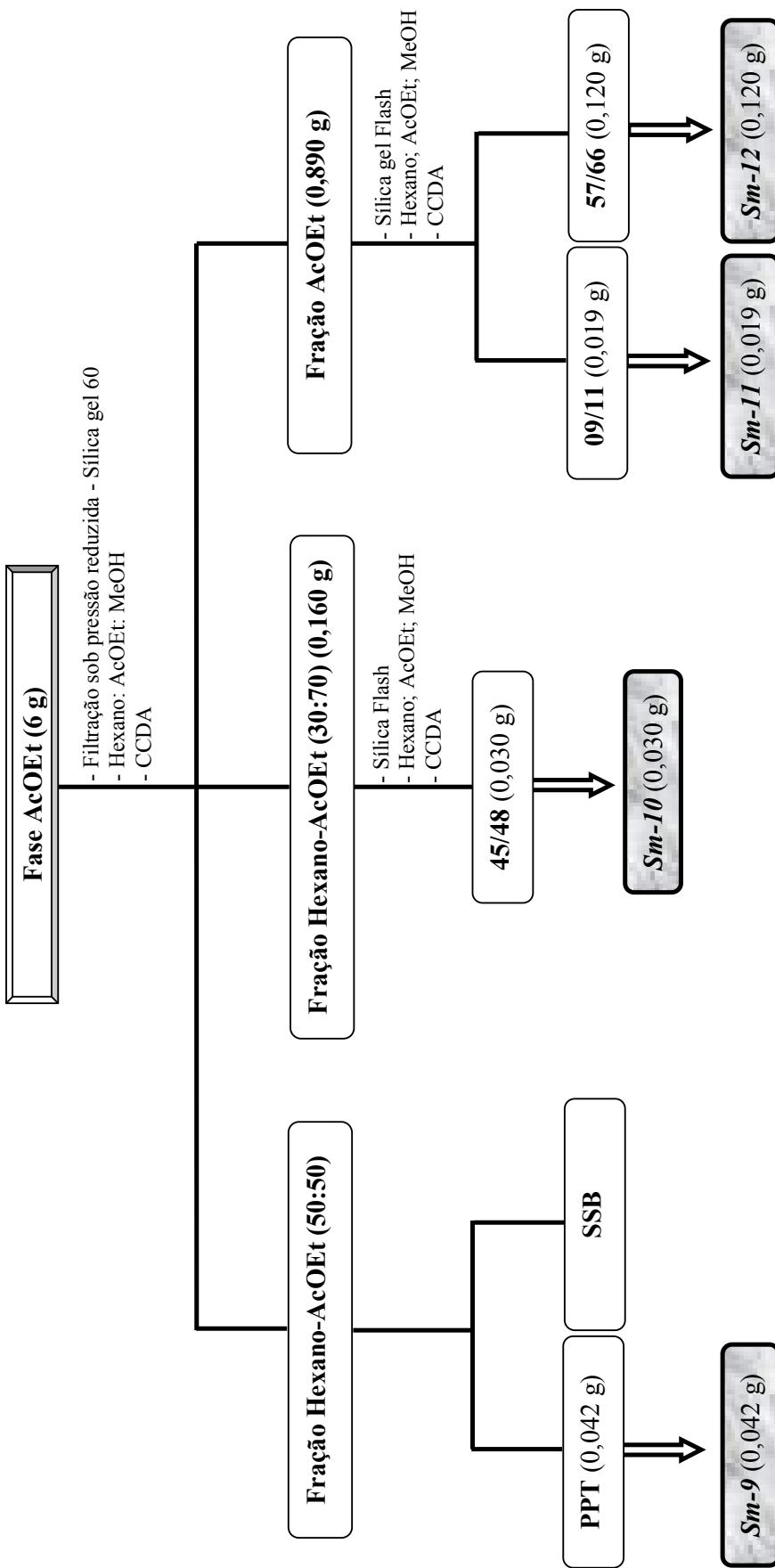
**Quadro 7** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da subfração **02-05** da fração **AcOEt-MeOH (50:50)** da fase Clorofórmica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
MeOH	1 – 13	01 02 03 06 07 08 09 <b>10/11</b> 12/13

**ESQUEMA 5.** Fracionamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum*.



**ESQUEMA 6.** Fracionamento cromatográfico da fase Acetoetílica do extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum*



**Quadro 8** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fração **Hexano : AcOEt (3:7)** da fase Acetoetílica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
Hexano	–	01
Hexano : AcOEt (90:10)	–	02
Hexano : AcOEt (80:20)	1 – 15	03/04
Hexano : AcOEt (70:30)	16 – 31	05/07
Hexano : AcOEt (60:40)	32 – 38	08/09
Hexano : AcOEt (50:50)	39 – 66	10/11
Hexano : AcOEt (40:60)	67 – 70	12
Hexano : AcOEt (30:70)	71 – 72	13/14
Hexano : AcOEt (20:80)	73 – 74	15/18
Hexano : AcOEt (10:90)	75	19/33
AcOEt	76	34/37
AcOEt : MeOH (90:10)	77 – 78	38/40
AcOEt : MeOH (80:20)	79	41/44
AcOEt : MeOH (70:30)	80	<b>45/58</b>
		59/74
		75/80

**Quadro 9** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fração AcOEt da fase Acetoetílica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Sidastrum micranthum*.

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
Hexano	–	01/04
Hexano : AcOEt (90:10)	–	05/08
Hexano : AcOEt (85:15)	–	<b>09/11</b>
Hexano : AcOEt (80:20)	–	12
Hexano : AcOEt (70:30)	1 – 25	13/17
Hexano : AcOEt (60:40)	26 – 39	18/22
Hexano : AcOEt (50:50)	40 – 46	23/28
Hexano : AcOEt (40:60)	47 – 49	29/30
Hexano : AcOEt (30:70)	50 – 52	31/32
Hexano : AcOEt (20:80)	53 – 54	33/35
Hexano : AcOEt (10:90)	55 – 56	36/38
AcOEt	57 – 62	39/45
AcOEt : MeOH (98:2)	63 – 71	46/51
AcOEt : MeOH (95:5)	72 – 75	52/56
AcOEt : MeOH (90:10)	76 – 79	<b>57/66</b>
AcOEt : MeOH (80:20)	80 – 89	67/74
AcOEt : MeOH (70:30)	90-100	75/81
		82/84
		85/90
		91/95
		96/100

### 3.3 - ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DE *Wissadula periplocifolia*

#### 3.3.1 – Coleta do Material Botânico

A espécie, *Wissadula periplocifolia*, foi coletada na Pedra da Boca, município de Araruna – PB, em agosto de 2005. A identificação botânica foi realizada pela Profª Drª Maria de Fátima Agra. Uma exsicata do material encontra-se arquivada no Herbário Prof. Lauro Pires Xavier (CCEN/UFPB) sob a numeração JPB 6498.

#### 3.3.2 – Processamento da planta

O material coletado (Planta total) foi desidratado em estufa com ar circulante a 40 °C durante 72 horas. Em seguida, o material seco foi triturado em moinho mecânico fornecendo 8.900 g do pó da planta (Esquema 7, pág. 77).

#### 3.3.3 – Obtenção do extrato etanólico e seu particionamento

O pó da planta (8.900 g) foi submetido à maceração durante 72 horas a temperatura ambiente, utilizando-se como líquido extrator etanol a 95 % sendo tal processo repetido exaustivamente, resultando na solução extrativa, que foi filtrada e concentrada em evaporador rotativo, obtendo-se 705 g do extrato etanólico bruto. Uma alíquota do EEB (250 g) foi dissolvida em uma solução de EtOH:H<sub>2</sub>O (7:3) obtendo-se a solução hidroalcoólica, submetida sequencialmente à partição líquido-líquido com hexano, clorofórmio, acetato de etila e n-butanol. As respectivas soluções foram concentradas em evaporador rotativo, resultando em 65 g da fase hexânica; 16 g da fase clorofórmica; 10 g da fase acetato de etila e 10 g da fase n-butanólica (Esquema 7, pág. 77).

#### 3.3.4 – Isolamento e Purificação dos Constituintes Químicos de *Wissadula periplocifolia*

### 3.3.4.1 – Processamento cromatográfico da fase hexânica do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*

Uma alíquota da fase hexânica (20 g) foi submetida a uma filtração sob pressão reduzida, utilizando como fase estacionária sílica gel 60, tendo como suporte um funil de Büchner com placa porosa acoplado com um papel de filtro. Como fase móvel foi utilizado Hexano, Hexano-AcOEt (90:10), Hexano-AcOEt (70:30), Hexano-AcOEt (50:50), Hexano-AcOEt (30:70), Acetato de etila (AcOEt) e AcOEt-MeOH (90:10). As soluções extractivas foram concentradas em evaporador rotativo originando suas respectivas frações (Esquema 8, pág. 78).

#### 3.3.4.1.1 – Processamento cromatográfico da fração acetato de etila da fase hexânica do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*

A filtração sob pressão reduzida da fase hexânica, utilizando-se AcOEt puro, forneceu um precipitado na forma de um pó branco e um sobrenadante. O precipitado foi separado do seu sobrenadante e recristalizado utilizando-se MeOH. Posteriormente, o referido precipitado (0,021 g) foi analisado por CCDA mostrando-se puro e, desta forma, codificado como *Wp-1* (Esquema 8, pág. 78).

#### 3.3.4.2 – Processamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*

A fase clorofórmica (8 g) foi submetida à cromatografia em coluna utilizando sílica gel 60 como adsorvente e como eluentes os solventes hexano, acetato de etila e metanol, sozinhos ou em misturas binárias, com gradiente crescente de polaridade. Desta coluna foram coletadas 100 frações de 50 mL, as quais foram concentradas em evaporador rotativo, analisadas por CCDA e reunidas de acordo com seus Rf's (Esquema 9, pág. 79).

A fração 15-16 apresentou 0,063 g de um precipitado na forma de um pó amarelo. A fração foi analisada por CCDA e mostrou-se pura quando revelada com vapores de iodo, sendo codificada como *Wp-2* (Esquema 9, pág 79) (Quadro 10, pág. 80).

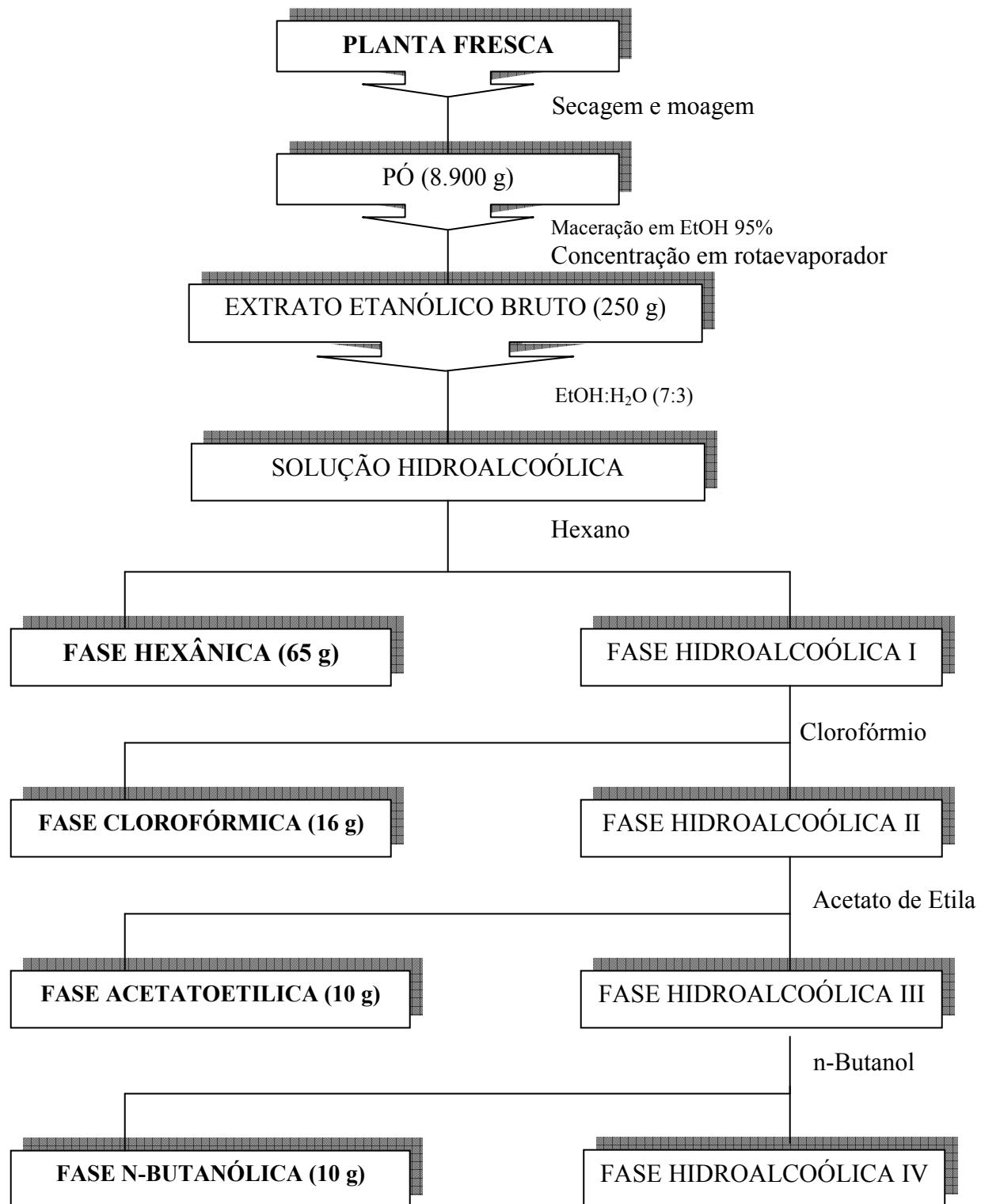
### 3.3.4.3 – Processamento cromatográfico da fase acetatoetílica do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*

A fase AcOEt (3 g) do extrato etanólico bruto de *W. periplocifolia* foi fracionada em coluna de Sephadex LH-20 usando-se como eluente MeOH, levando à obtenção de 102 frações de 50 mL cada, que foram comparadas por CCDA e reunidas de acordo com seus Rf's (Esquema 10, pág. 81) (Quadro 11, pág. 82). A fração 18/20 apresentou 0,072 g de um precipitado e, após análise por CCDA, mostrou-se pura e foi codificada como **Wp-3**.

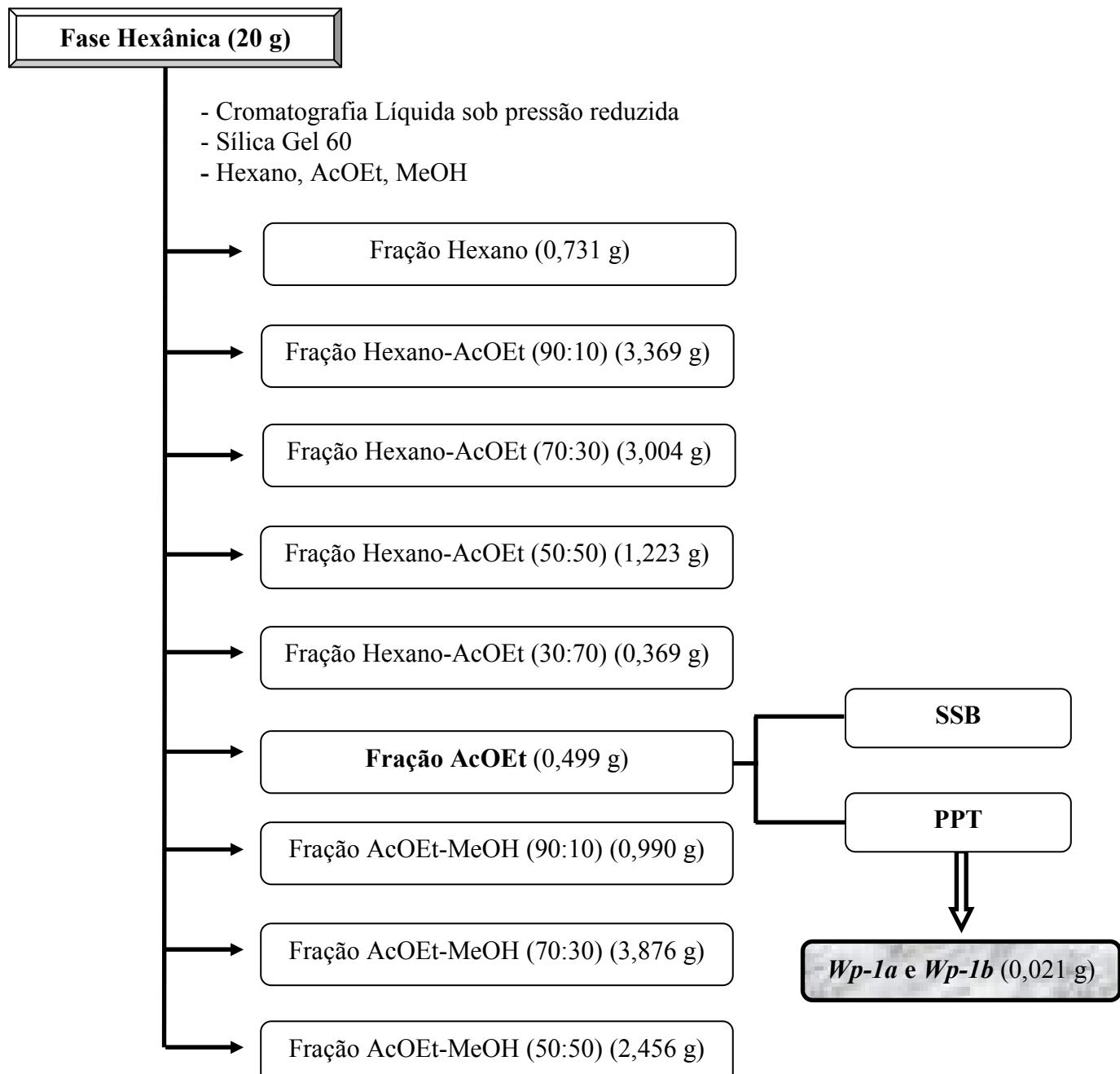
### 3.3.4.4 – Processamento cromatográfico da fase n-butanólica do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*

A fase n-butanólica (2 g) foi fracionado em Sephadex LH-20 com MeOH, obtendo-se 18 frações que após análise por CCDA foram reunidas baseadas nos seus RF's (Esquema 11, pág. 83) (Quadro 12, pág. 84). A fração **01/02** (0,898 g) foi recromatografada utilizando a metodologia anterior, coletando-se 8 frações, novamente analisadas e reunidas por CCDA (Quadro 13, pág. 84), das quais a subfração **01/03** (0,280 g) foi recromatografada em coluna, adotando-se a mesma metodologia e deste processo cromatográfico obteve-se 6 frações (Quadro 14, pág. 84), destas, a fração **06** se apresentou na forma de um pó branco, quando analisado por CCDA em vários sistemas de solventes, foi codificado, portanto, como **Wp-4** (0,015 g).

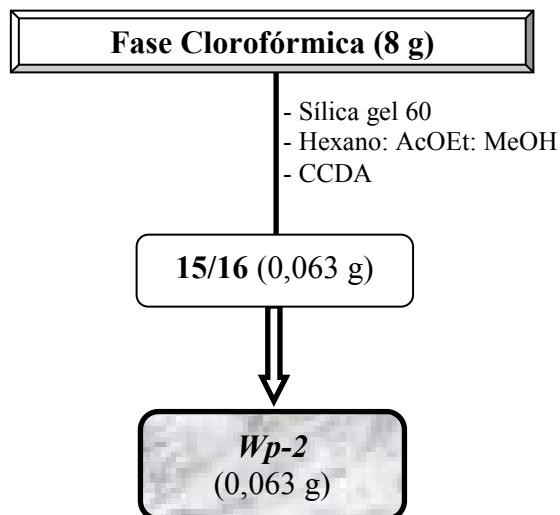
**ESQUEMA 7.** Obtenção e particionamento do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*



**ESQUEMA 8.** Fracionamento cromatográfico da fase hexância do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*



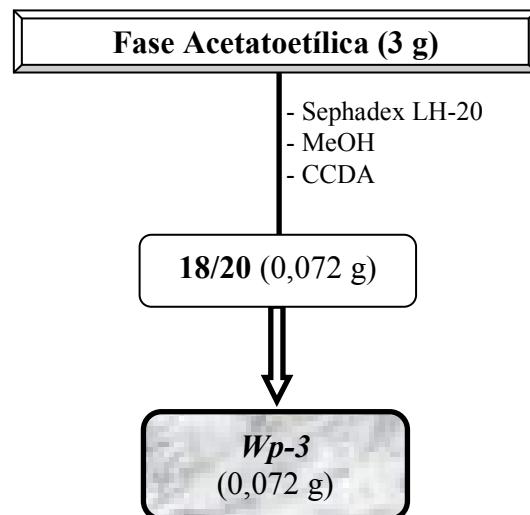
**ESQUEMA 9.** Fracionamento cromatográfico da fase clorofórmica do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*



**Quadro 10** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fase **clorofórmica** do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*.

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
Hexano	—	01/06
Hexano : AcOEt (98:2)	—	07/08
Hexano : AcOEt (90:10)	1 – 03	09/11
Hexano : AcOEt (80:20)	04 – 09	12/14
Hexano : AcOEt (70:30)	10 – 43	<b>15/16</b>
Hexano : AcOEt (60:40)	44 – 53	17/18
Hexano : AcOEt (50:50)	54 – 57	19/20
Hexano : AcOEt (40:60)	58 – 62	21/22
Hexano : AcOEt (30:70)	63 – 70	23/37
Hexano : AcOEt (20:80)	71 – 75	38/45
Hexano : AcOEt (10:90)	76 – 80	46/47
AcOEt	81 – 85	48/52
AcOEt : MeOH (95:5)	86 – 90	53/57
AcOEt : MeOH (90:10)	91 – 93	59/62
AcOEt : MeOH (80:20)	93 – 94	63/67
AcOEt : MeOH (70:30)	95 – 100	68/72
		73/76
		77/82
		83/86
		87/92
		93/100

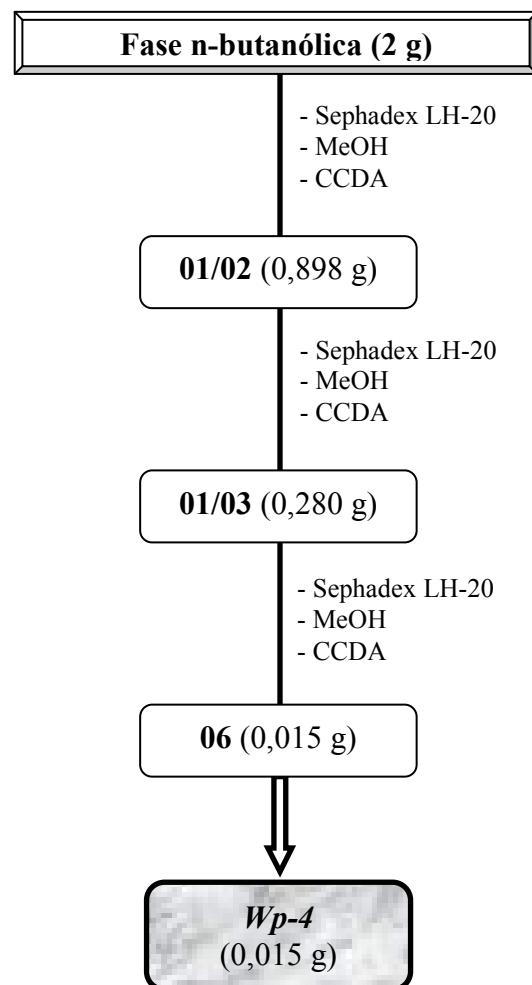
**ESQUEMA 10.** Fracionamento cromatográfico da fase acetatoetílica do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*



**Quadro 11** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fase acetoetílica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Wissadula periplocifolia*

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
MeOH	1 – 102	01/03 04/07 08/16 17 <b>18/20</b> 21/33 34/45 46/102

**ESQUEMA 11.** Fracionamento cromatográfico da fase n-butanólica do extrato etanólico bruto de *Wissadula periplocifolia*



**Quadro 12** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fase n-butanólica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Wissadula periplocifolia*

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
MeOH	1 – 18	<b>01/02</b> 03/05 06/08 17 09/12 13/16 17 18

**Quadro 13** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fração **01/02** fase n-butanólica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Wissadula periplocifolia*

Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
MeOH	1 – 8	<b>01/03</b> 04 05 06 07 08

**Quadro 14** – Eluentes utilizados e frações obtidas no fracionamento cromatográfico da fração **01/03 → 01/02 →** fase n-butanólica do extrato etanólico bruto das partes aéreas de *Wissadula periplocifolia*

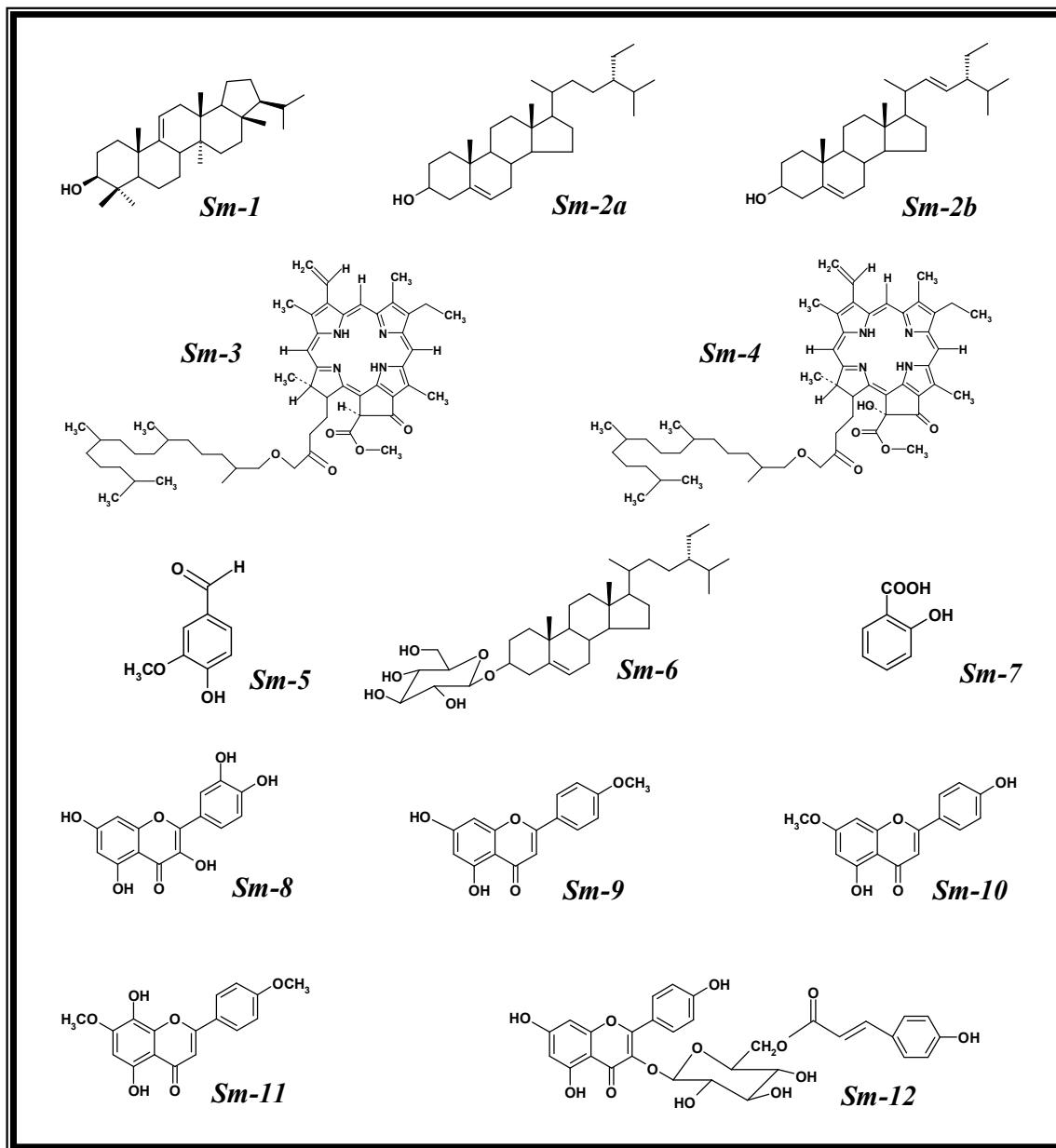
Eluente	Frações Obtidas	Frações Reunidas
MeOH	1 – 6	01 02 03 04 05 <b>06</b>

# *Resultados e Discussão*

---

#### 4.1 – CONSTITUINTES QUÍMICOS ISOLADOS DE *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) Fryxell

Das partes aéreas de *Sidastrum micranthum* foram isolados e purificados, por meio de técnicas cromatográficas, treze constituintes químicos, sendo um triterpeno, três esteroides, duas feofitinas, dois compostos fenólicos simples e cinco flavonóides (um glicosilado e quatro agliconas) (Figura 2).



**Figura 2** – Constituintes químicos isolados de *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) Fryxell

#### 4.1.1 – Identificação Estrutural de *Sm-1*

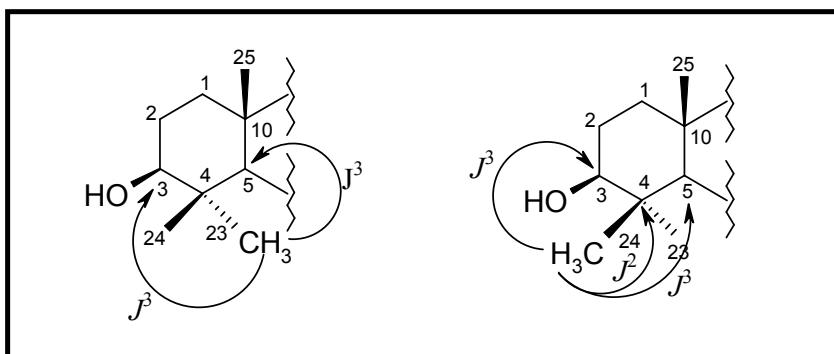
A substância codificada como *Sm-1* mostrou no seu espectro de IV, (Figura 4, pág. 92) uma absorção em  $3417\text{ cm}^{-1}$ , característica de deformação axial de OH, sugerindo que a molécula possui hidroxila em sua estrutura. Esta sugestão foi fortalecida pela banda em  $1377\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação angular no plano de C-O de grupo hidroxila (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). A ausência de absorções intensas na faixa de  $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  elimina a presença de grupo C=C de aromático para a molécula, o que mostra que o OH é alcoólico e não fenólico (PAVIA et al., 1996). A presença de grupos metínicos, metilênicos e metílicos revelou-se pelas absorções de deformação axial entre  $2958$  e  $2866\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 5, pág. 93) e suas expansões (Figuras 6 a 8, pág. 94 e 95) da substância codificada como *Sm-1* mostrou absorções simples e múltiplas na região entre  $\delta_{\text{H}} 0,74$  e  $\delta_{\text{H}} 2,02$  características de hidrogênios metínicos, metilênicos e metílicos ligados a carbono  $\text{sp}^3$ , sugerindo que *Sm-1* poderia ser triterpeno ou esteróide. A presença de um duplo duplet em  $\delta_{\text{H}} 3,19$  condizente com hidrogênio oximetílico da posição 3 de núcleo esteroide ou triterpénico, fortaleceu a sugestão. Este espectro mostrou, adicionalmente, um duplet em  $\delta_{\text{H}} 5,21$ , característico de hidrogênio olefinico para o referido composto.

Nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  – APT (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (Figuras 9 a 11, p. 96 e 97) foi observada a presença de 28 sinais. A presença de um sinal em  $\delta_{\text{C}} 78,97$ , típico de carbono oximetílico na posição C-3, indica a presença de uma hidroxila, fortalecendo a proposta feita pelo espectro de IV. Observou-se ainda sinais para carbono  $\text{sp}^2$  metílico em  $\delta_{\text{C}} 114,35$  e não hidrogenado em  $\delta_{\text{C}} 148,89$  condizentes com a dupla ligação nas posições 9–11.

A priori, pensou-se que o referido composto fosse um esteróide, pelo fato do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  revelar a presença de 28 sinais, todavia o espectro de correlação bidimensional heteronuclear HMQC (Figuras 12 a 16, pág. 98 a 102) mostrou que as absorções em  $\delta_{\text{H}} 0,79$  e  $\delta_{\text{H}} 0,75$  correlacionam diretamente com um único carbono em  $\delta_{\text{C}} 15,30$ , revelando, desta forma, que este sinal possui intensidade indicativa para 2 carbonos. Esta mesma situação ocorreu para as absorções em  $\delta_{\text{H}} 1,01$  e  $\delta_{\text{H}} 0,88$ , os quais correlacionaram diretamente com uma absorção em  $\delta_{\text{C}} 22,14$  e, face ao exposto, passou-se a considerar que *Sm-1* não se trataria de um esteróide, mas sim, de um triterpeno.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$ -HMBC (Figura 17, pág. 103) e suas expansões (Figuras 18 a 21, pág. 103 a 107) exibiram uma correlação a duas ligações ( $J^2$ ), entre o hidrogênio da metila 24 e o carbono 4 ( $\delta_{\text{H}} 0,79 / \delta_{\text{C}} 39,66$ ), como também correlações a três ligações ( $J^3$ ) com o C-3 ( $\delta_{\text{H}} 0,79 / \delta_{\text{C}} 78,97$ ) e, adicionalmente, com o C-5 ( $\delta_{\text{H}} 0,79 / \delta_{\text{C}} 52,38$ ). Foi possível inferir neste espectro correlação a três ligações ( $J^3$ ) entre o hidrogênio da metila 23 com o carbono oximetílico na posição 3 ( $\delta_{\text{H}} 0,96 / \delta_{\text{C}} 78,97$ ) e com o C-5 ( $\delta_{\text{H}} 0,96 / \delta_{\text{C}} 52,38$ ), norteando, desta forma, a presença de duas metilas na posição 4, as quais são bastante comuns em núcleos triterpênicos (Figura 3).

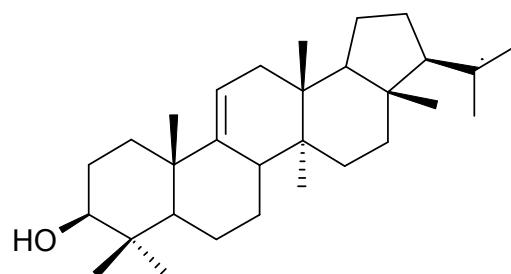


**Figura 3** – Correlações observadas no espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$ -HMBC

Ainda utilizando os espectros de correlação heteronuclear HMBC foi possível assinalar inequivocamente as seguintes correlações referentes aos hidrogênios dos carbonos metílicos: entre o hidrogênio em  $\delta_{\text{H}} 1,01$  ( $\text{CH}_3\text{-}25$ ) com os carbonos  $\delta_{\text{C}} 39,66$  e  $\delta_{\text{C}} 52,38$  (posições C-10 e C-5 respectivamente); entre o hidrogênio em  $\delta_{\text{H}} 0,80$  da posição 26 com os carbonos em  $\delta_{\text{C}} 41,01$  (C-8),  $\delta_{\text{C}} 36,81$  (C-13),  $\delta_{\text{C}} 38,21$  (C-14); posição 27 em  $\delta_{\text{H}} 0,75$  e os carbonos  $\delta_{\text{C}} 36,81$ ,  $\delta_{\text{C}} 38,21$  e  $\delta_{\text{C}} 52,09$  (C-13, C-14 e C-18 respectivamente); entre os hidrogênios metílicos da posição 28 em  $\delta_{\text{H}} 0,74$  e os carbonos  $\delta_{\text{C}} 42,87$  (C-17) e  $\delta_{\text{C}} 59,68$  (C-21) e, por fim, os dois hidrogênios metílicos localizados nas posições C-29 em ( $\delta_{\text{H}} 0,80$ ) e C-30 ( $\delta_{\text{H}} 0,88$ ) ( $\text{CH}_3\text{-}30$ ), ambos se correlacionando a três ligações com o C-21 ( $\delta_{\text{C}} 59,68$ ), caracterizando, desta forma, um triterpeno do tipo hopano para *Sm-1*.

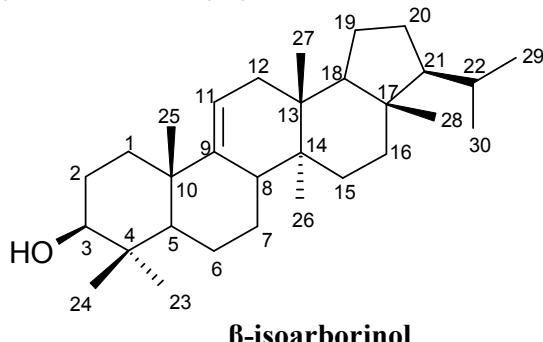
A união da análise espectral do IV com os dados de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  unidimensionais (Tabela 3, pág. 91) e comparações com os dados da literatura (Tabelas 2, pág. 90) ratificaram a estrutura  $\beta$ -isoarborinol para *Sm-1*, triterpeno do tipo hopano,

encontrado em outras espécies, como por exemplo em *Polygonum bisorta* L. (SUN et al., 2007), todavia relatado pela primeira vez na família Malvaceae.



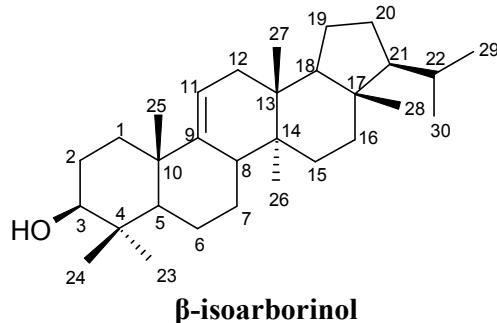
**β-isoarborinol**

**Tabela 2** - Dados comparativos de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de *Sm-1* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz) com o modelo Mo-1 (SUN et al., 2007); ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 400 e 100 MHz)

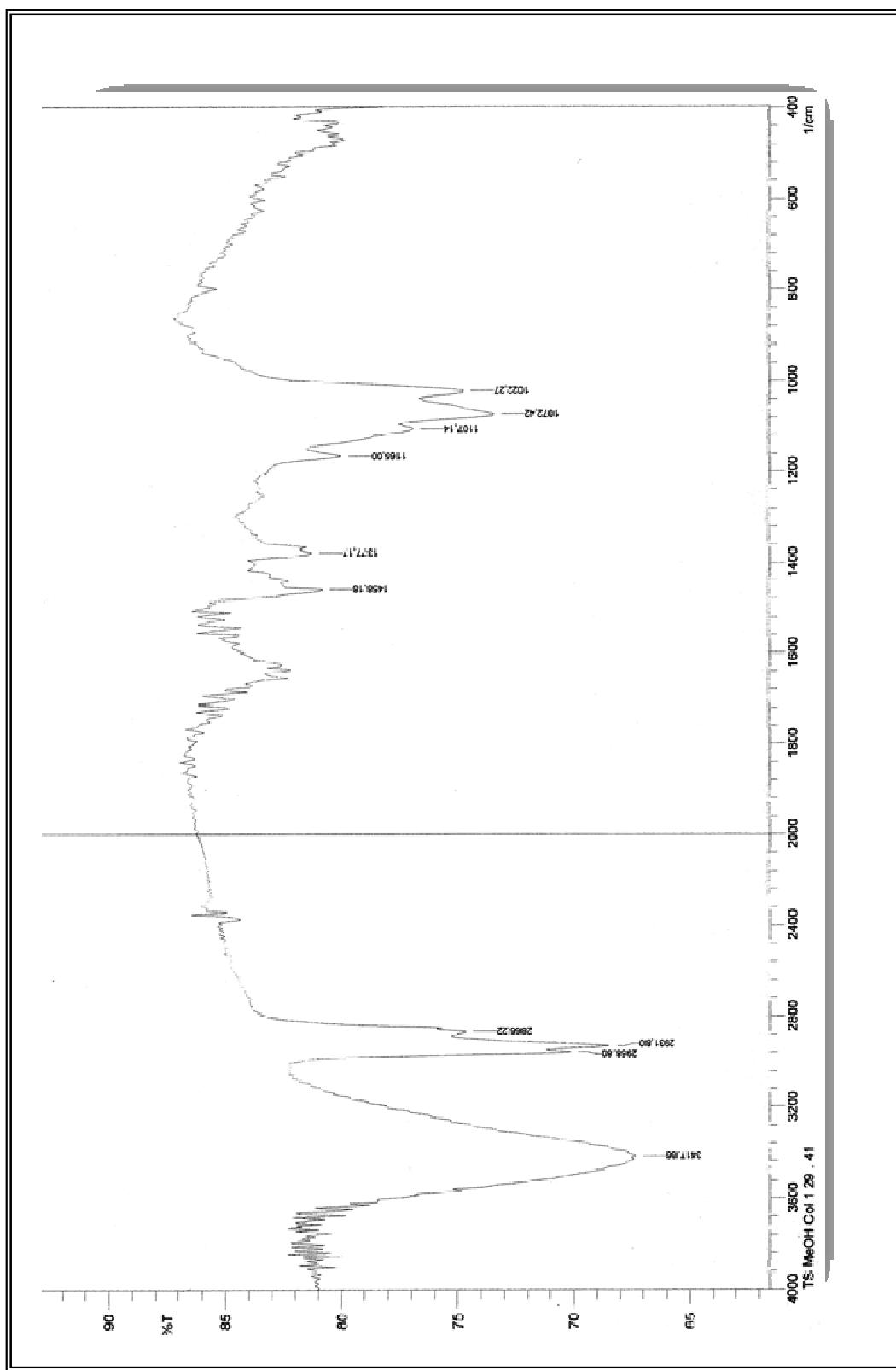


	<b>Mo-01 (<math>\beta</math>-Isoarborinol)</b>		<b><i>Sm-1</i> (<math>\beta</math>-Isoarborinol)</b>	
C	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
4	36,64		39,08	
9	148,88		148,89	
10	39,08		39,66	
13	36,79		36,81	
14	38,20		38,21	
17	42,96		42,87	
<b>CH</b>				
3	78,97	3,20 (dd, $J = 7,6$ Hz e $J = 3,2$ Hz)	78,97	3,19 (dd, $J = 4,5$ Hz e $J = 11,5$ Hz)
5	52,34		52,38	
8	40,99		41,01	
11	114,33	5,22 (d, $J = 4,8$ Hz)	114,35	5,20 (d, $J = 6,5$ Hz)
18	52,11		52,09	
21	59,65		59,68	
22	28,21		30,76	
<b>CH<sub>2</sub></b>				
1	36,07		36,10	
2	27,83		27,85	
6	21,44		21,45	
7	26,69		26,70	
12	36,02		36,04	
15	29,66		29,67	
16	35,94		35,96	
19	20,18		20,18	
20	28,21		28,21	
<b>CH<sub>3</sub></b>				
23	28,21	0,89 (s)	28,23	0,96 (s)
24	15,63	0,81 (s)	15,30	0,79 (s)
25	22,12	0,95 (s)	22,14	1,01 (s)
26	17,03	0,80 (s)	17,02	0,81 (s)
27	15,29	0,76 (s)	15,30	0,75 (s)
28	13,99	0,75 (s)	13,99	0,74 (s)
29	22,98	0,86 (s)	22,97	0,80 (d, $J = 7,5$ Hz)
30	22,12	0,83 (d)	22,14	0,88 (d, $J = 7,0$ Hz)

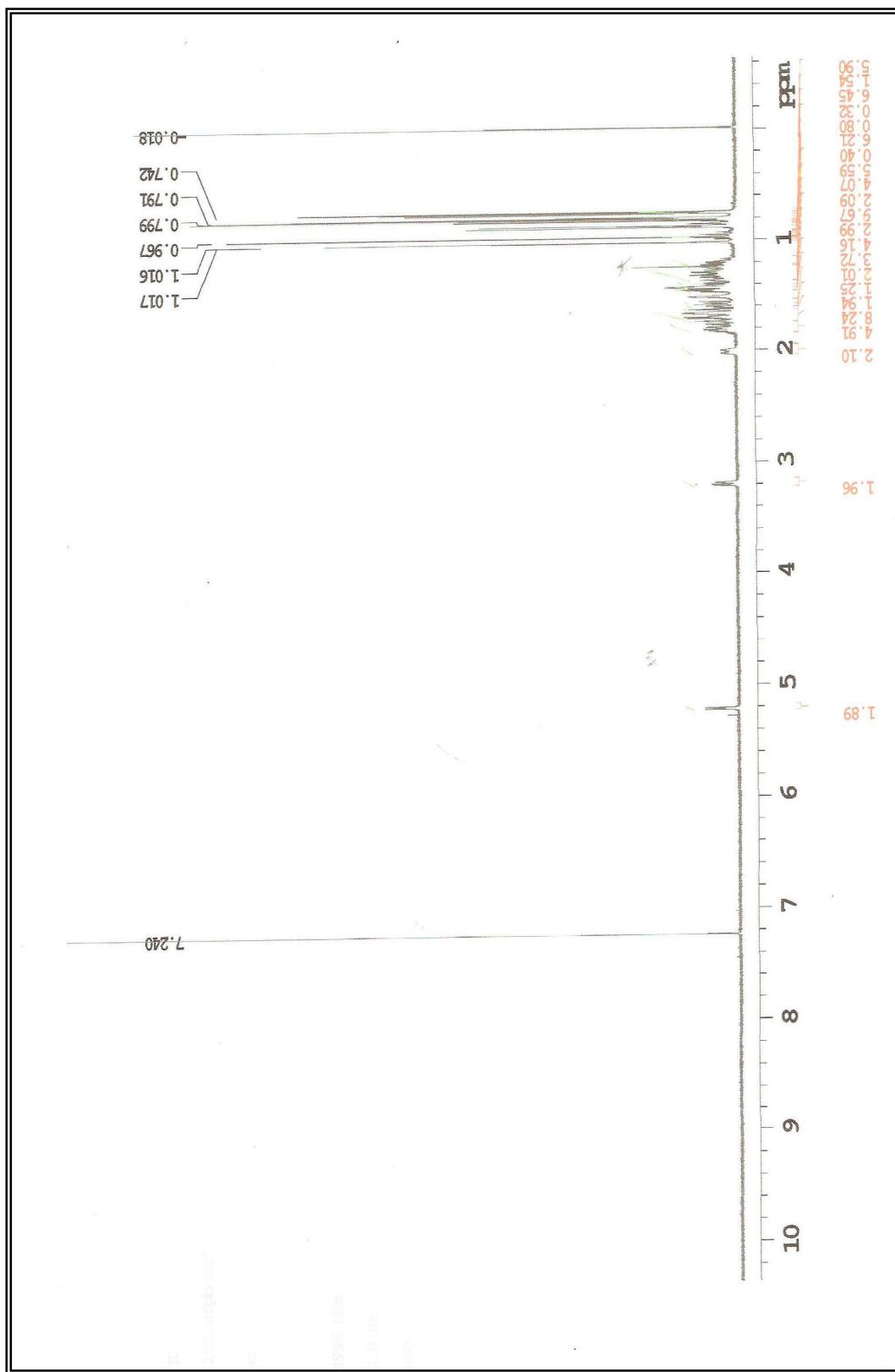
**Tabela 3** - Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz, respectivamente) da substância *Sm-1*



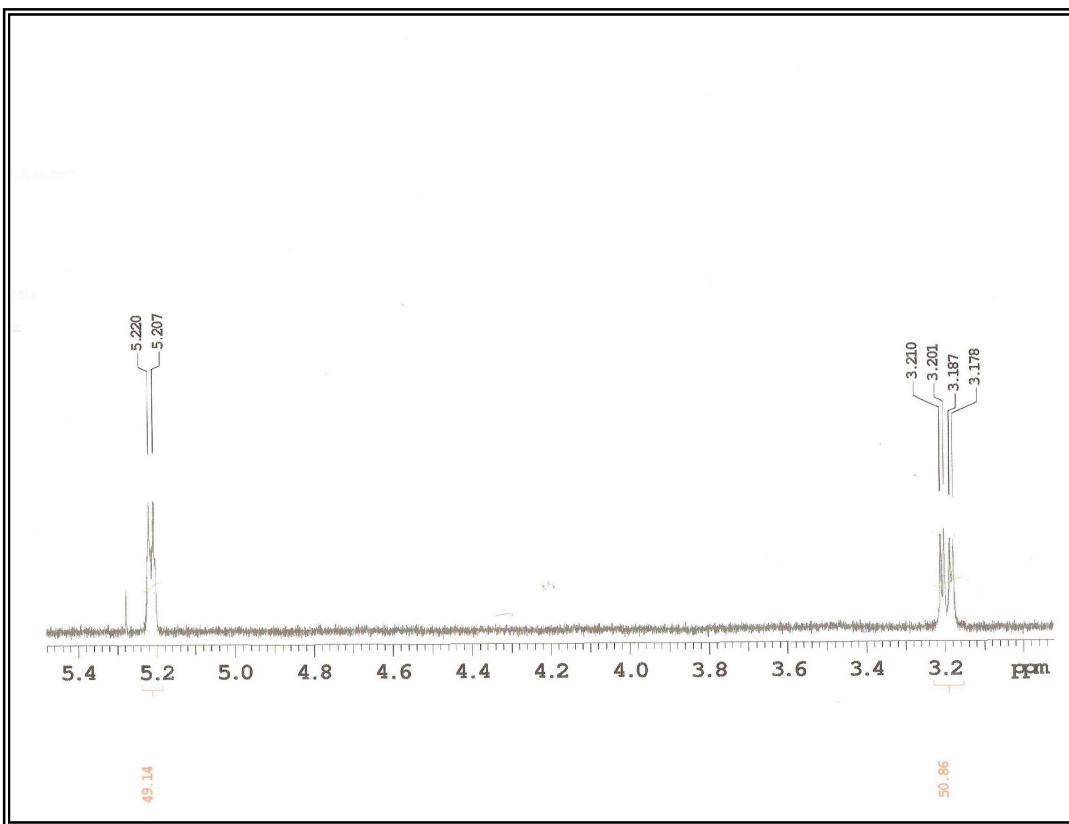
	$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HSQC		$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMBC	
	C	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$^2J$
4	39,08			
9	148,89			
10	39,66			
13	36,81			
14	38,21			
17	42,87			
<b>CH</b>				
3	78,97	3,19 (dd, $J = 4,5$ Hz e $J = 11,5$ Hz)		
5	52,38			
8	41,01			
11	114,35	5,20 (d, $J = 6,5$ Hz)		
18	52,11			
21	59,68			
22	30,76			
<b>CH<sub>2</sub></b>				
1	36,10			
2	27,85			
6	21,45			
7	26,70			
12	36,04			
15	29,67			
16	35,96			
19	20,18			
20	28,21			
<b>CH<sub>3</sub></b>				
23	28,23	0,96 (s)		C-3; C-5
24	15,30	0,79 (s)	C-4	C-3; C-5
25	22,14	1,01 (s)		C-10; C-5
26	17,02	0,81 (s)	C-14	C-8; C-13
27	15,30	0,75 (s)	C-13	C-14; C-18
28	13,99	0,74 (s)	C-17	C-21
29	22,97	0,79 (d, $J = 7,5$ Hz)		C-21
30	22,14	0,88 (d, $J = 7,0$ Hz)		C-21



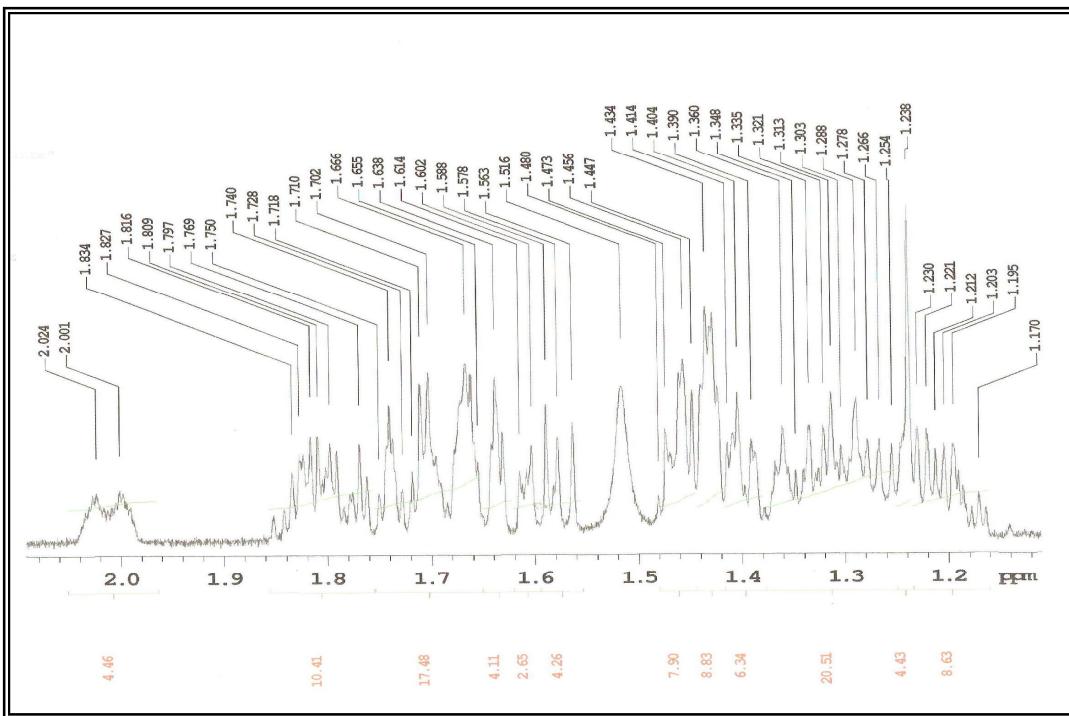
**Figura 4** – Espectro de IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) de *Sm-1*



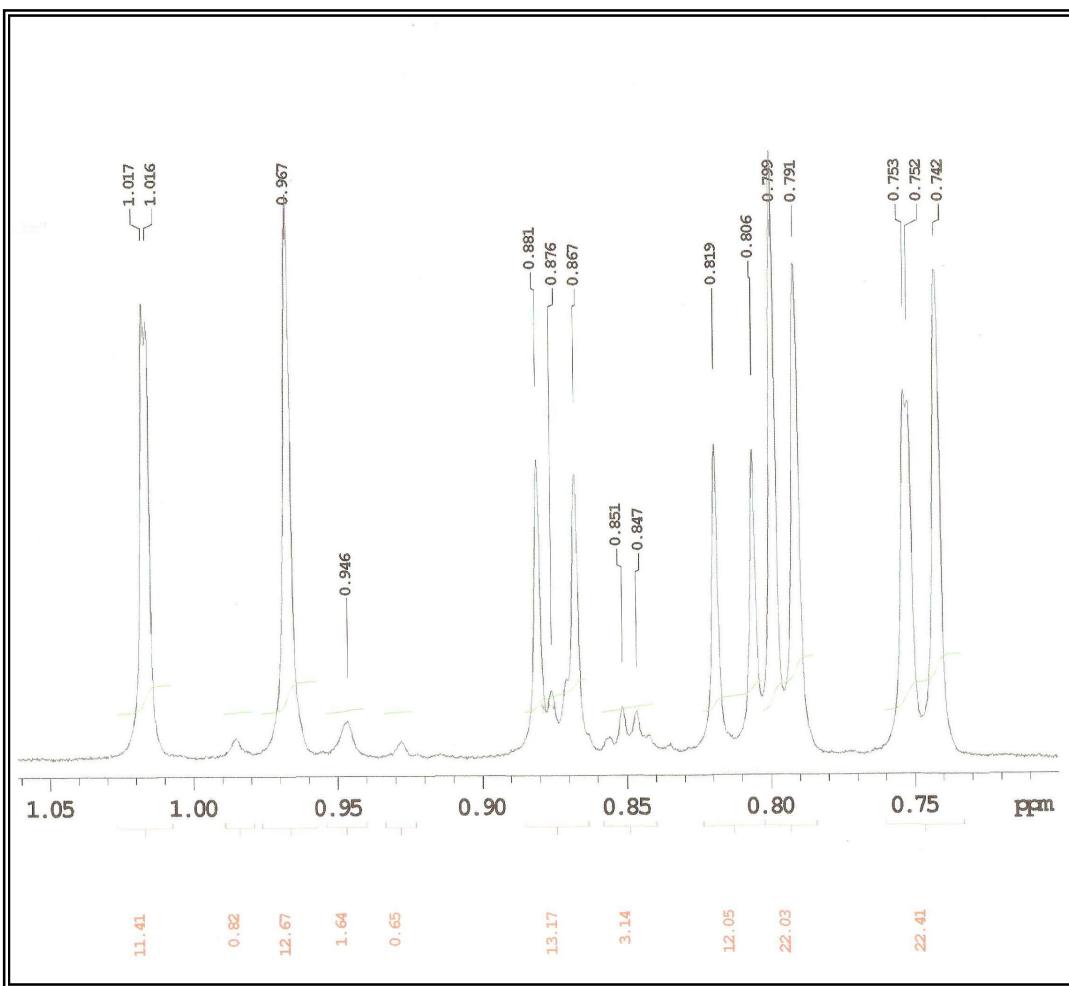
**Figura 5** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1*



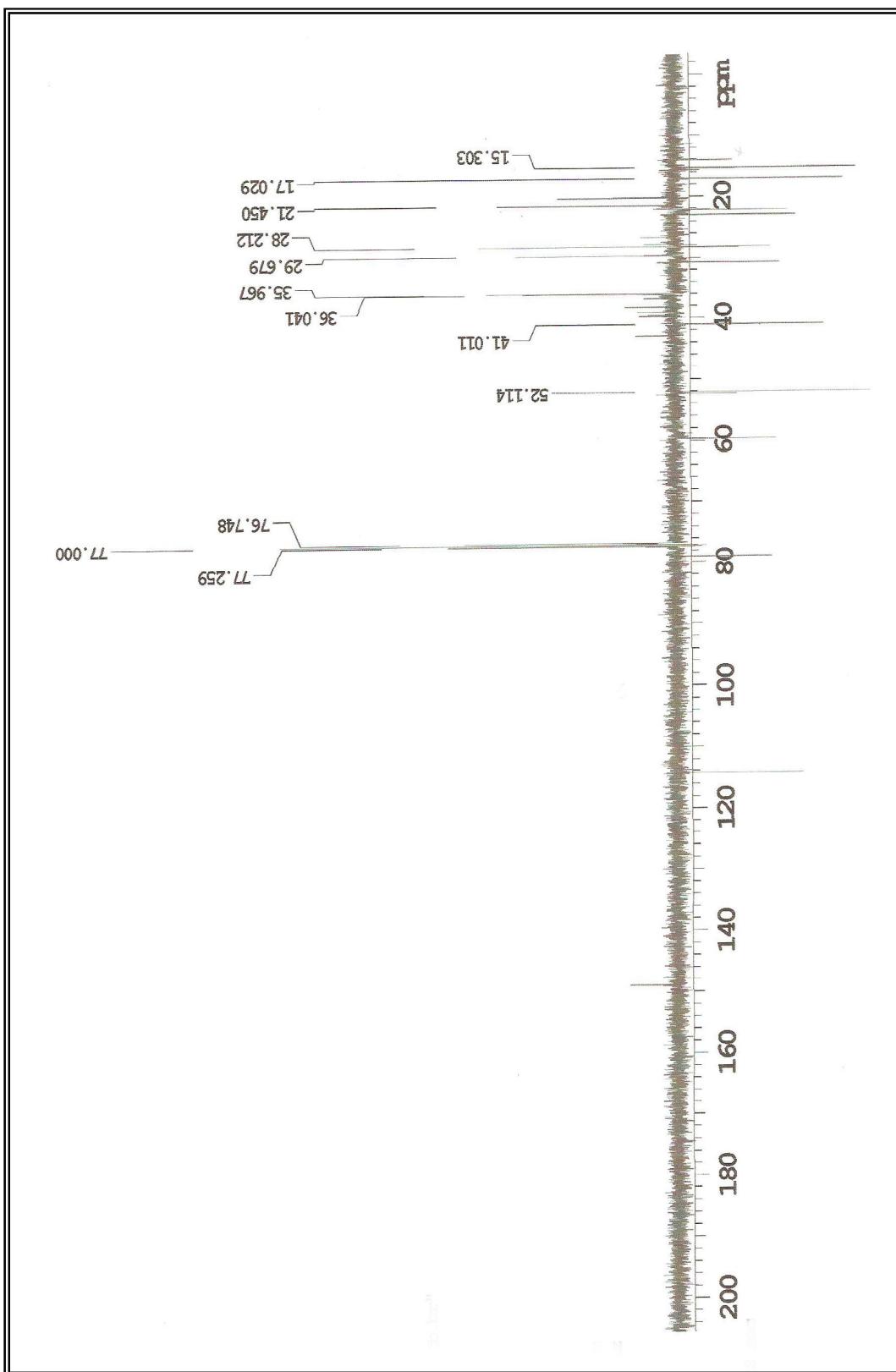
**Figura 6** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1*



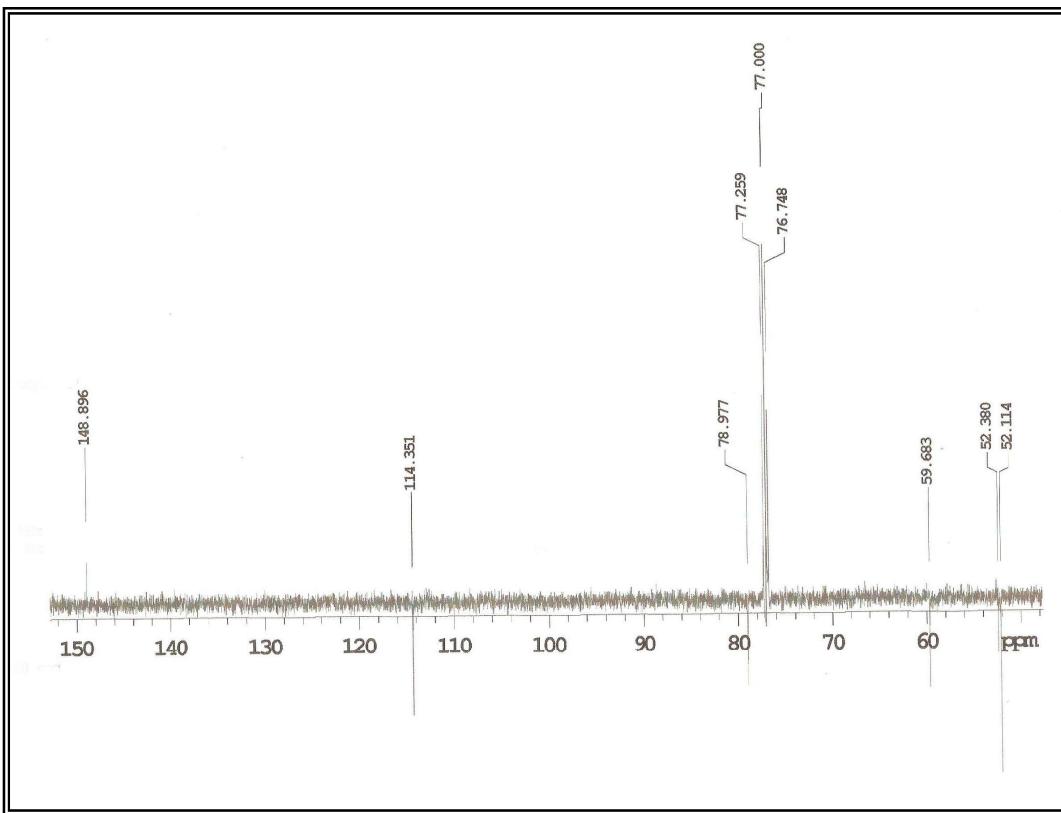
**Figura 7** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1*



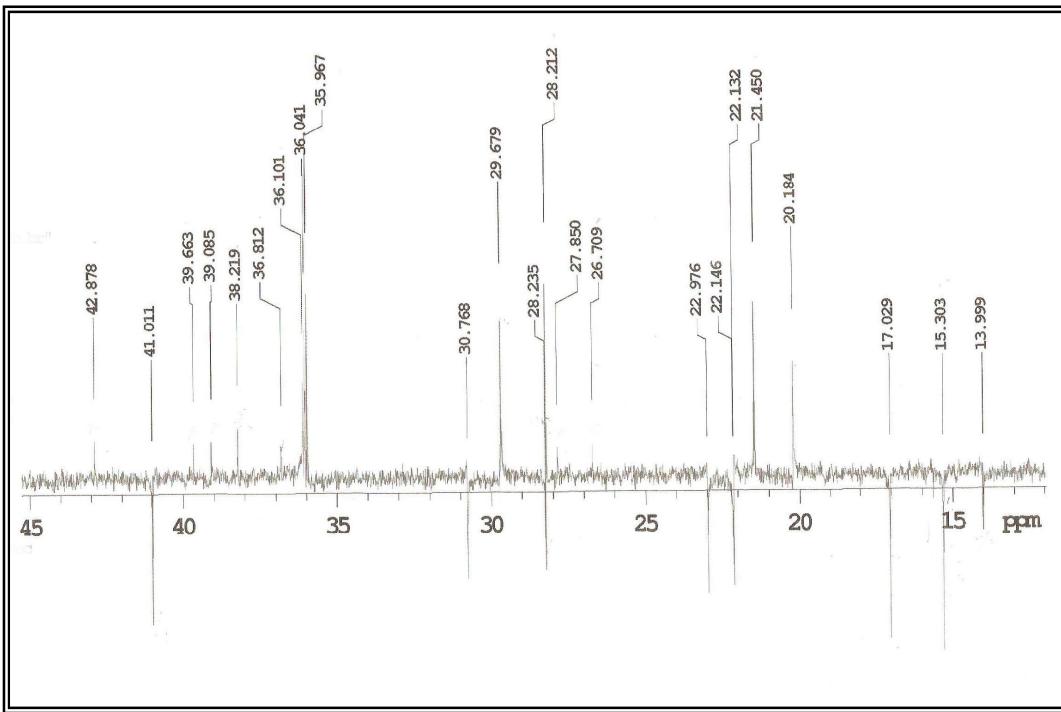
**Figura 8** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1*



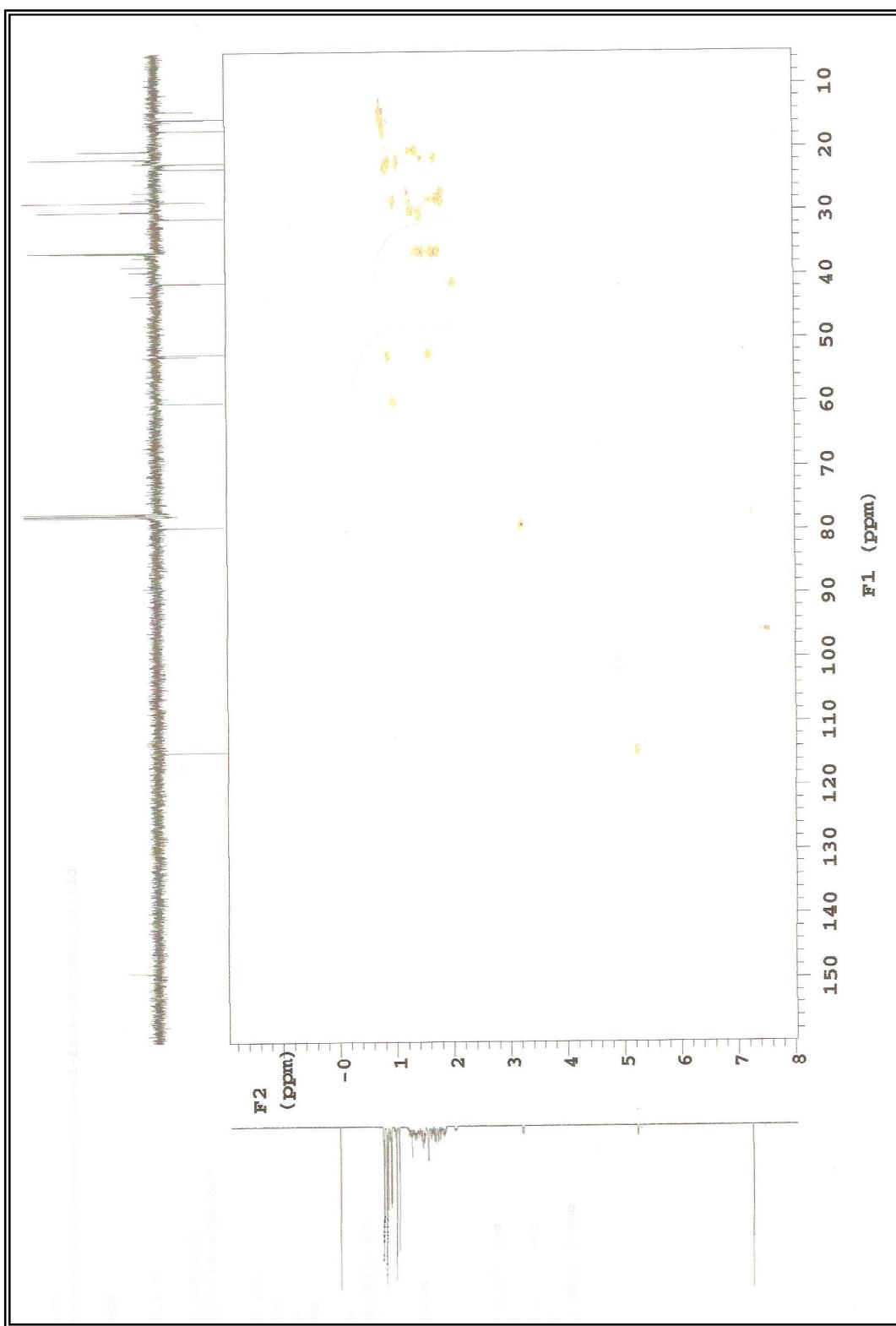
**Figura 9** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-1*



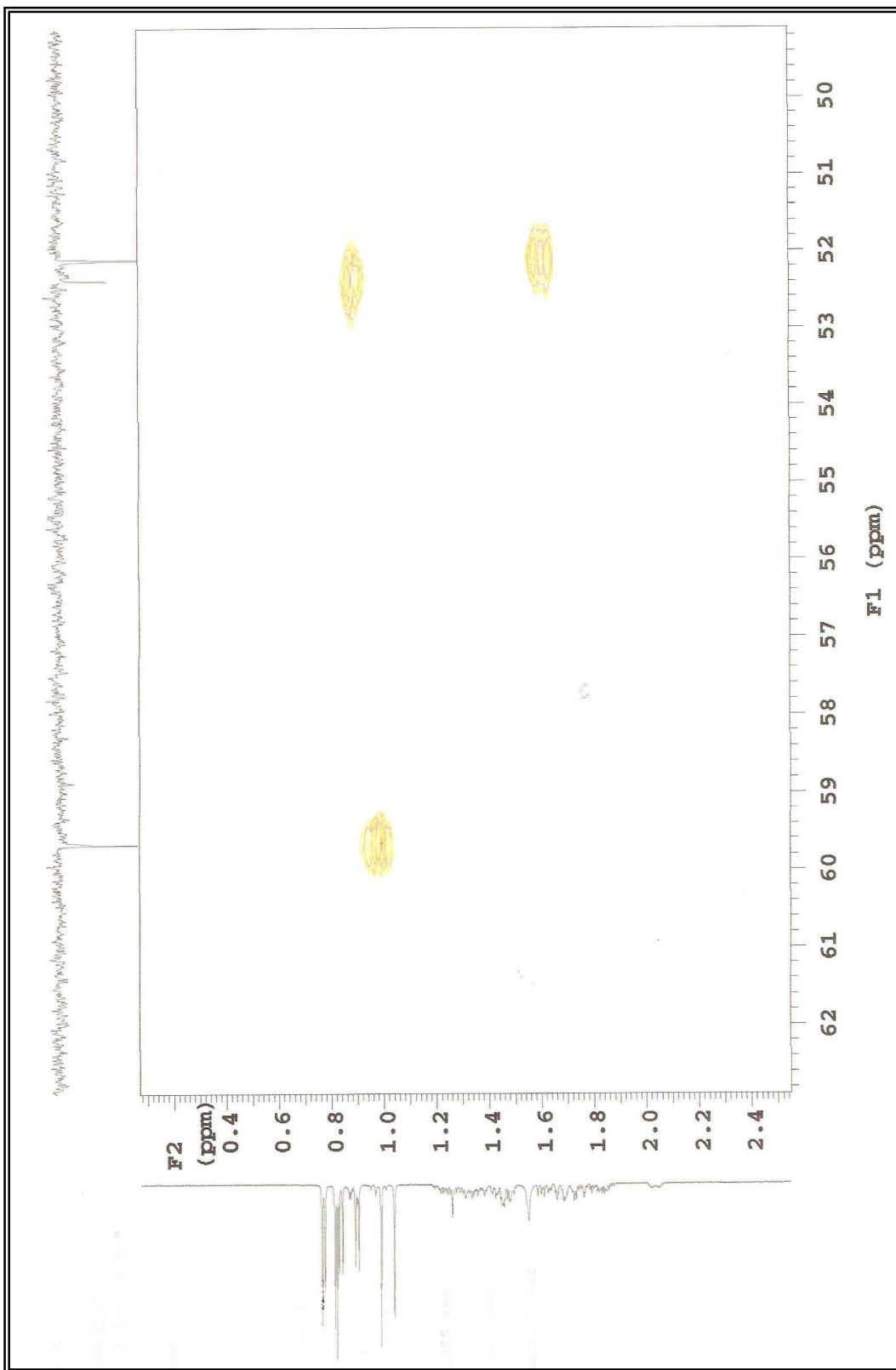
**Figura 10** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-1*



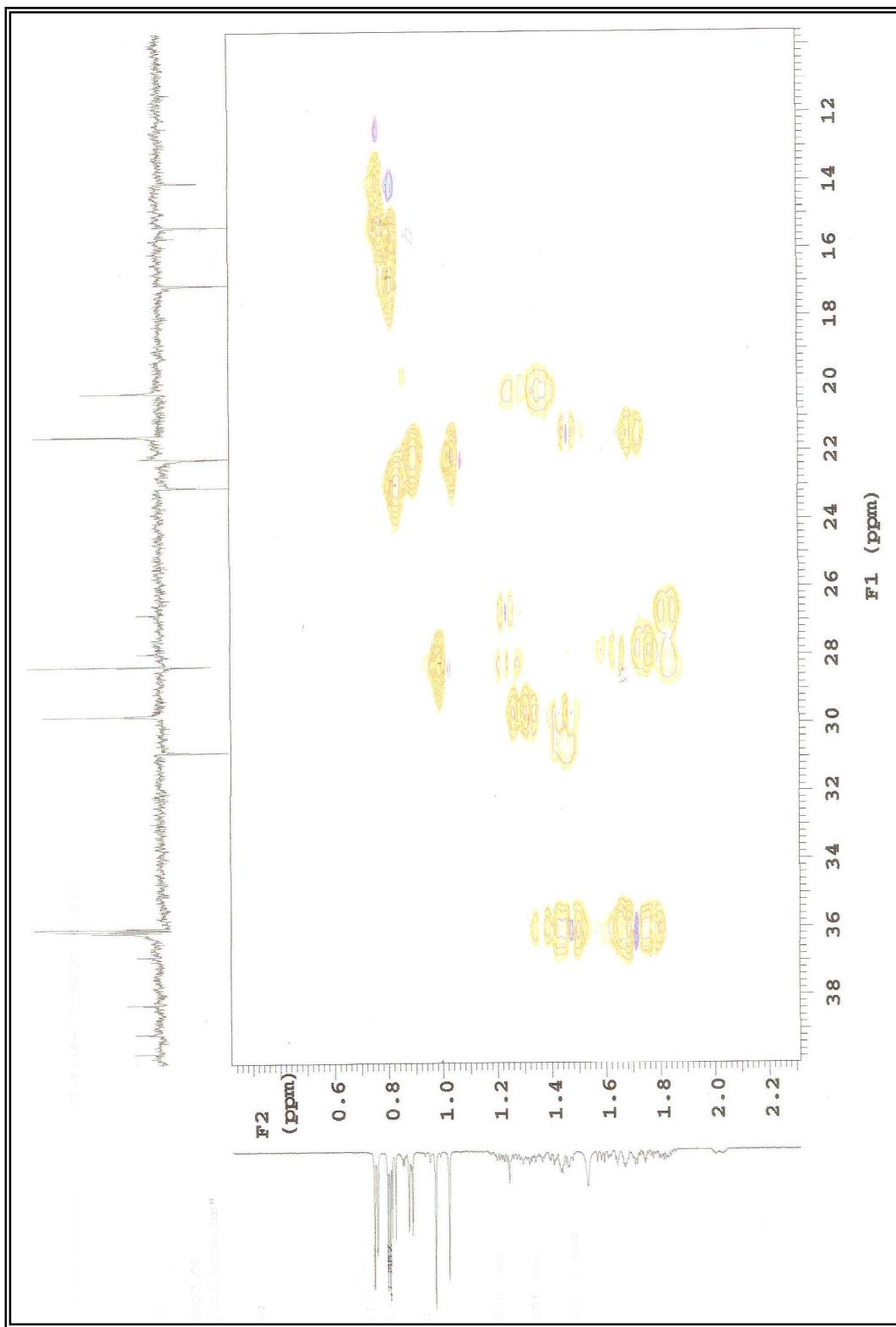
**Figura 11** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-1*



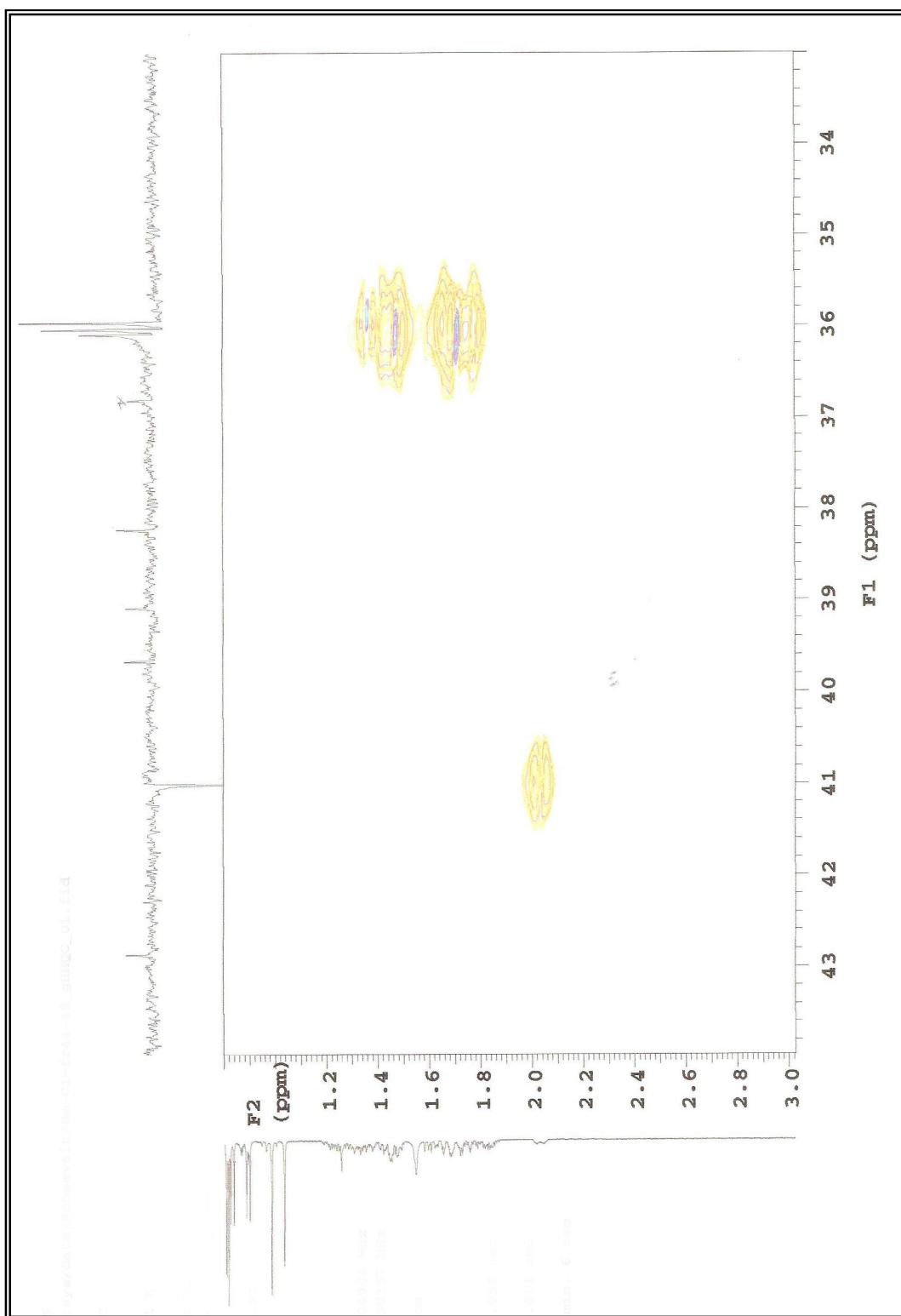
**Figura 12 – Espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1***



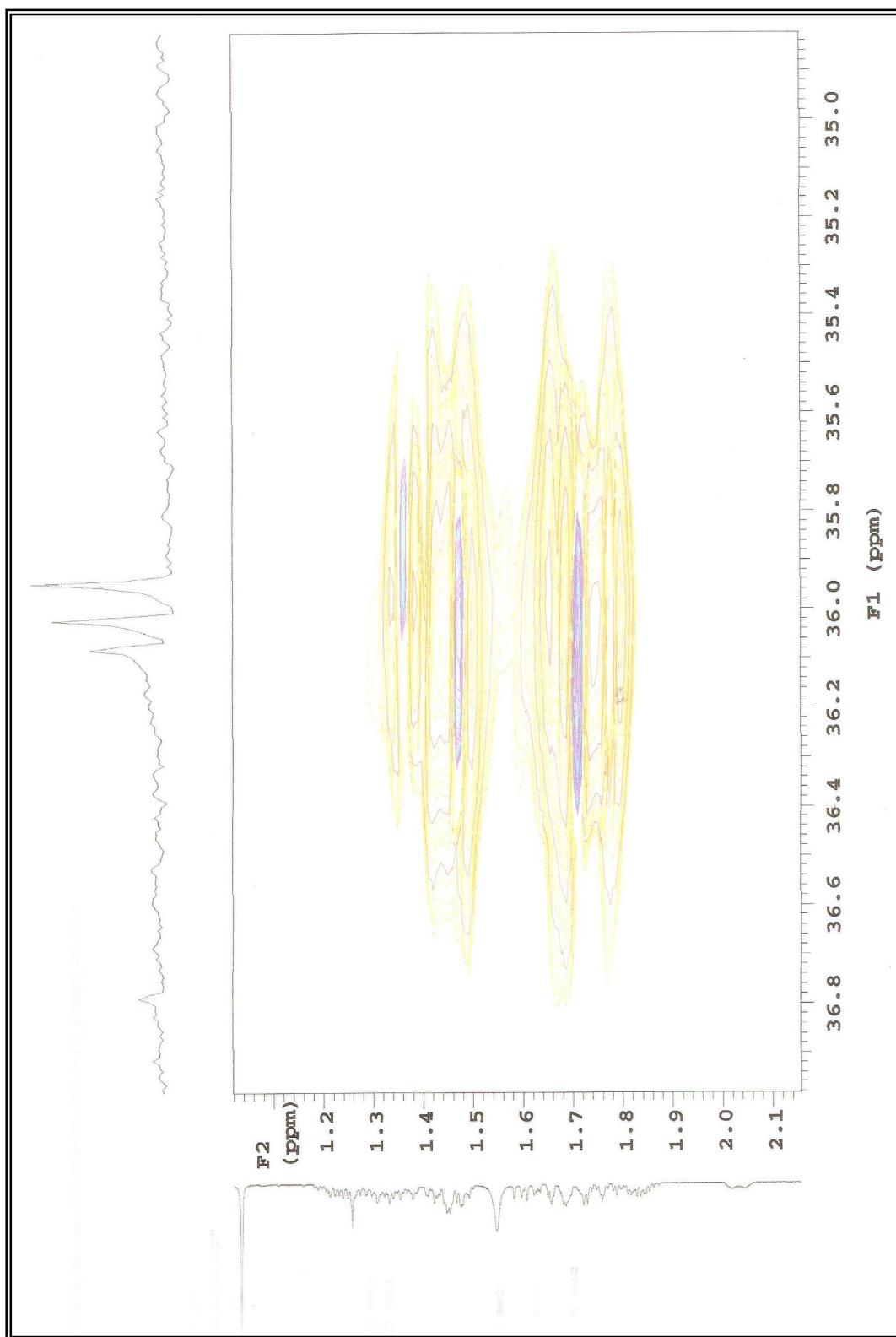
**Figura 13** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1*



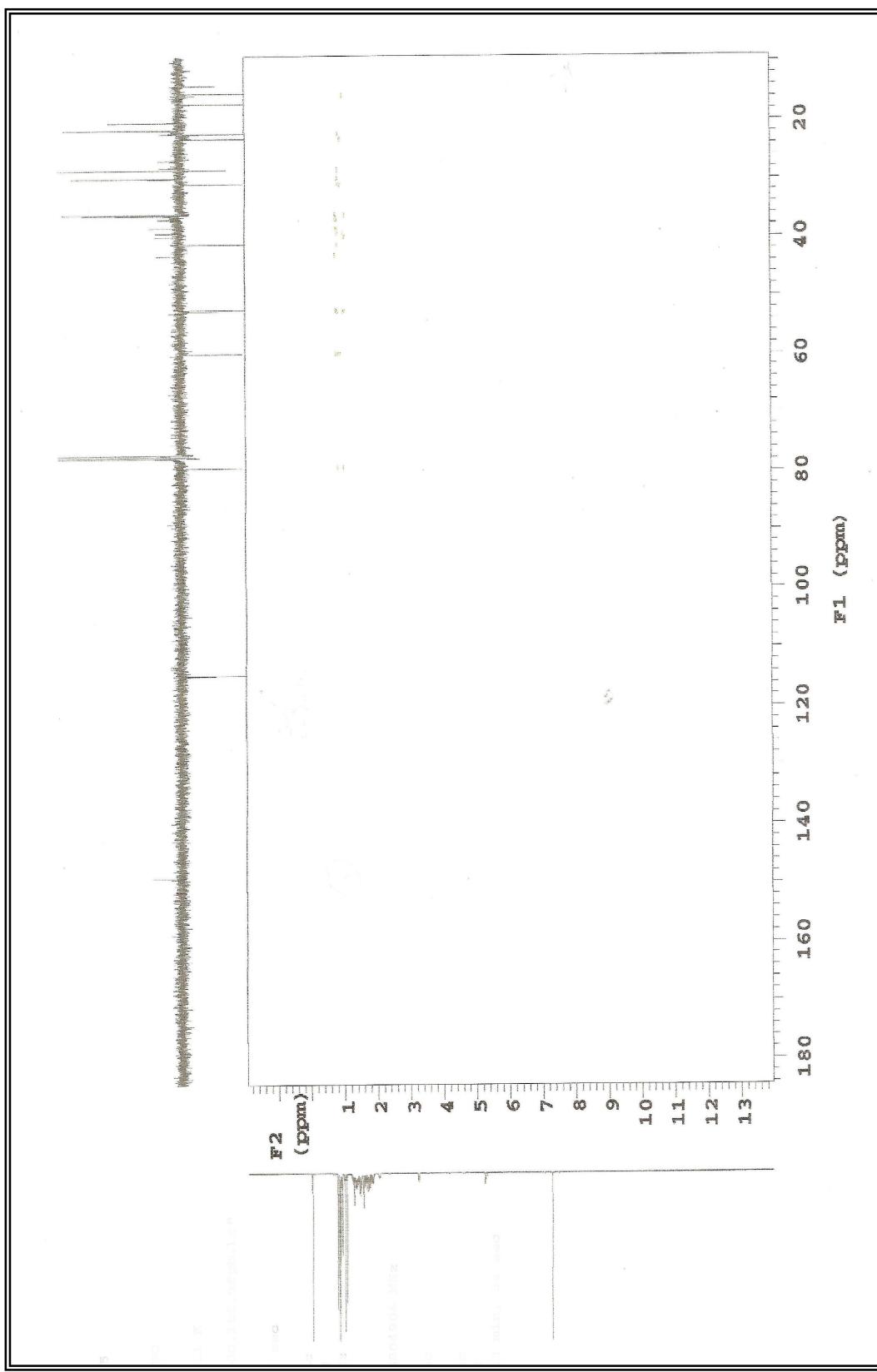
**Figura 14** – Expansão 2 do espectro de RMN <sup>1</sup>H x <sup>13</sup>C HMQC ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) de Sm-1



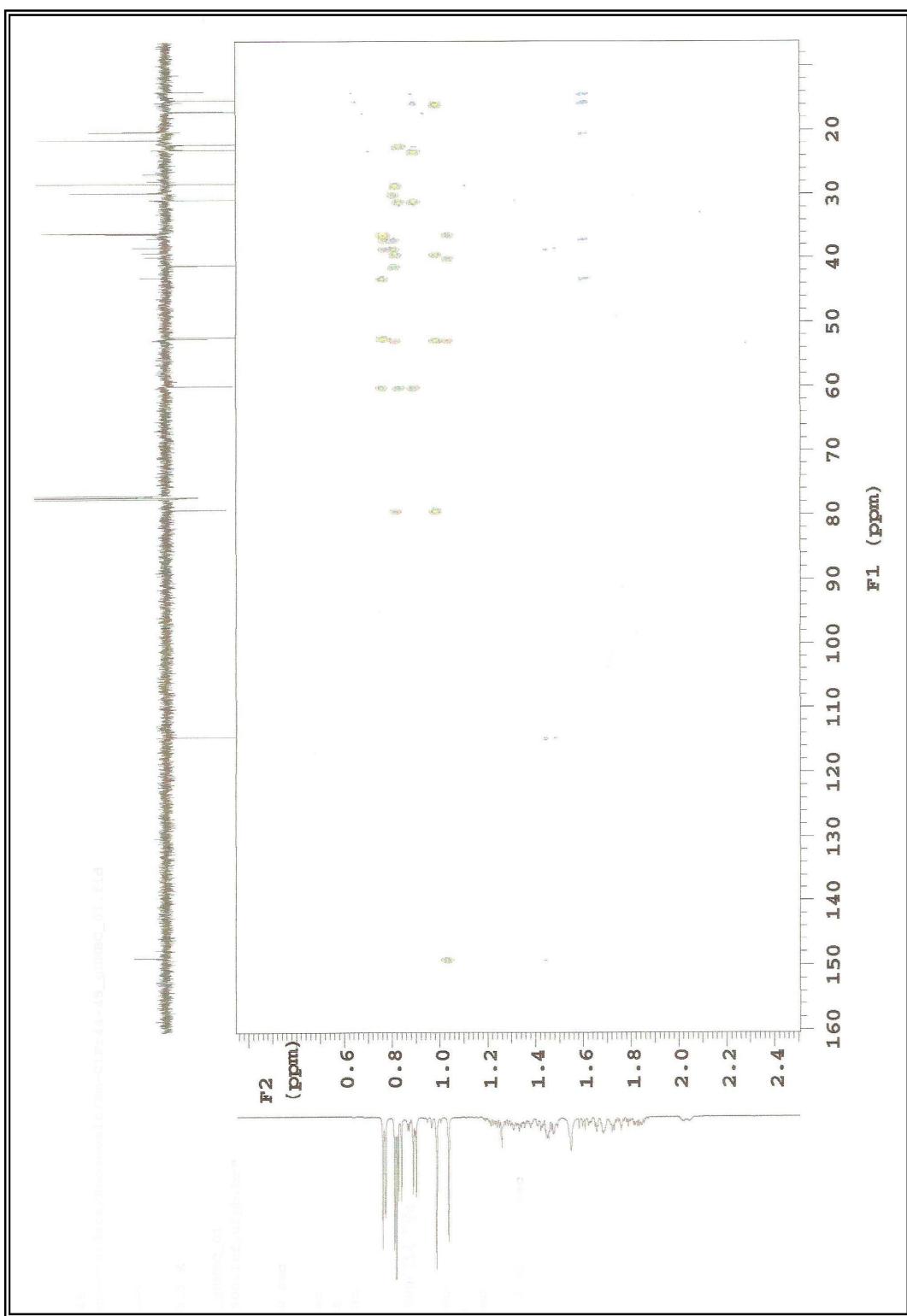
**Figura 15** – Expansão 3 do espectro de RMN  ${}^1\text{H} \times {}^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1*



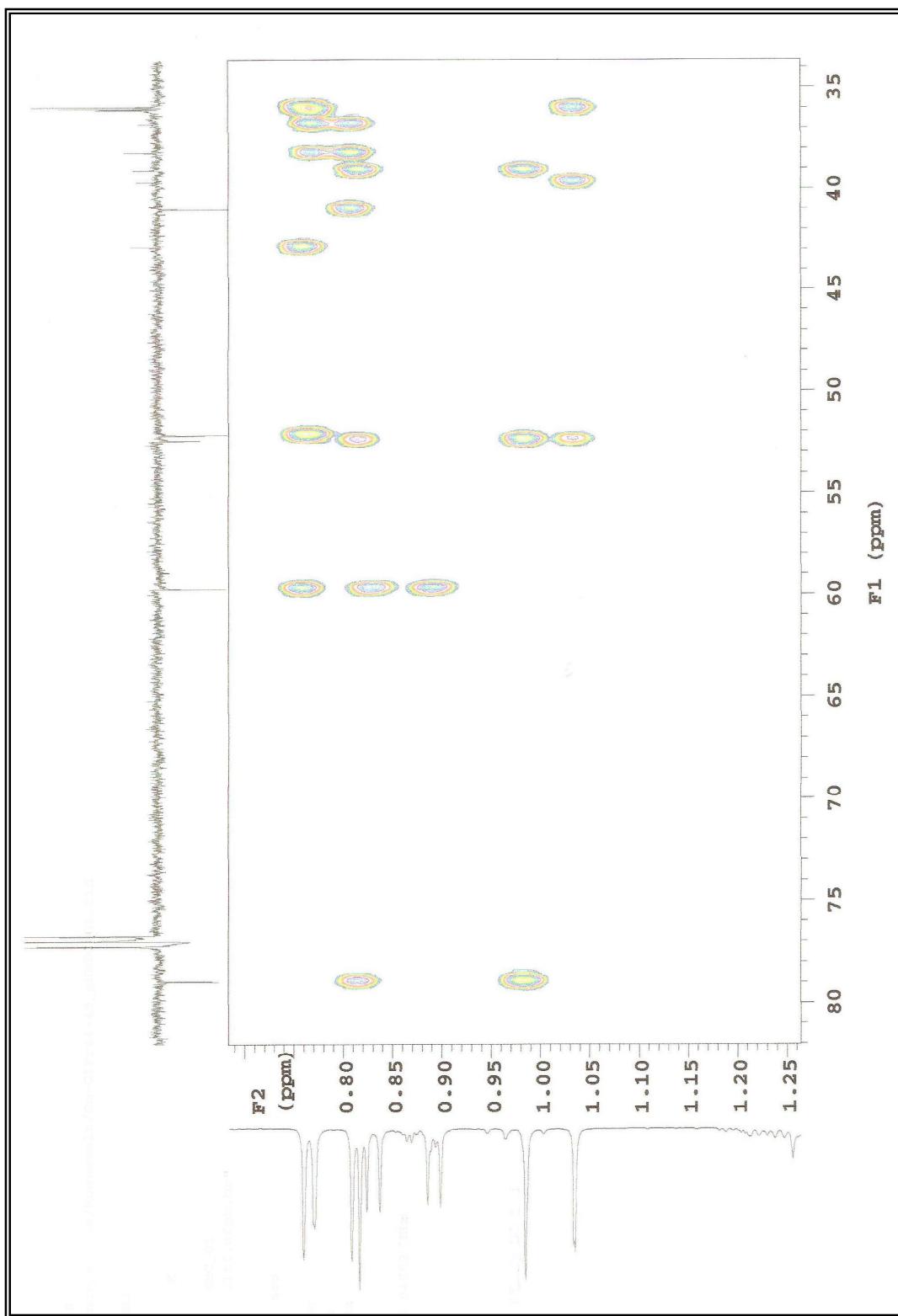
**Figura 16** – Expansão 4 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1*



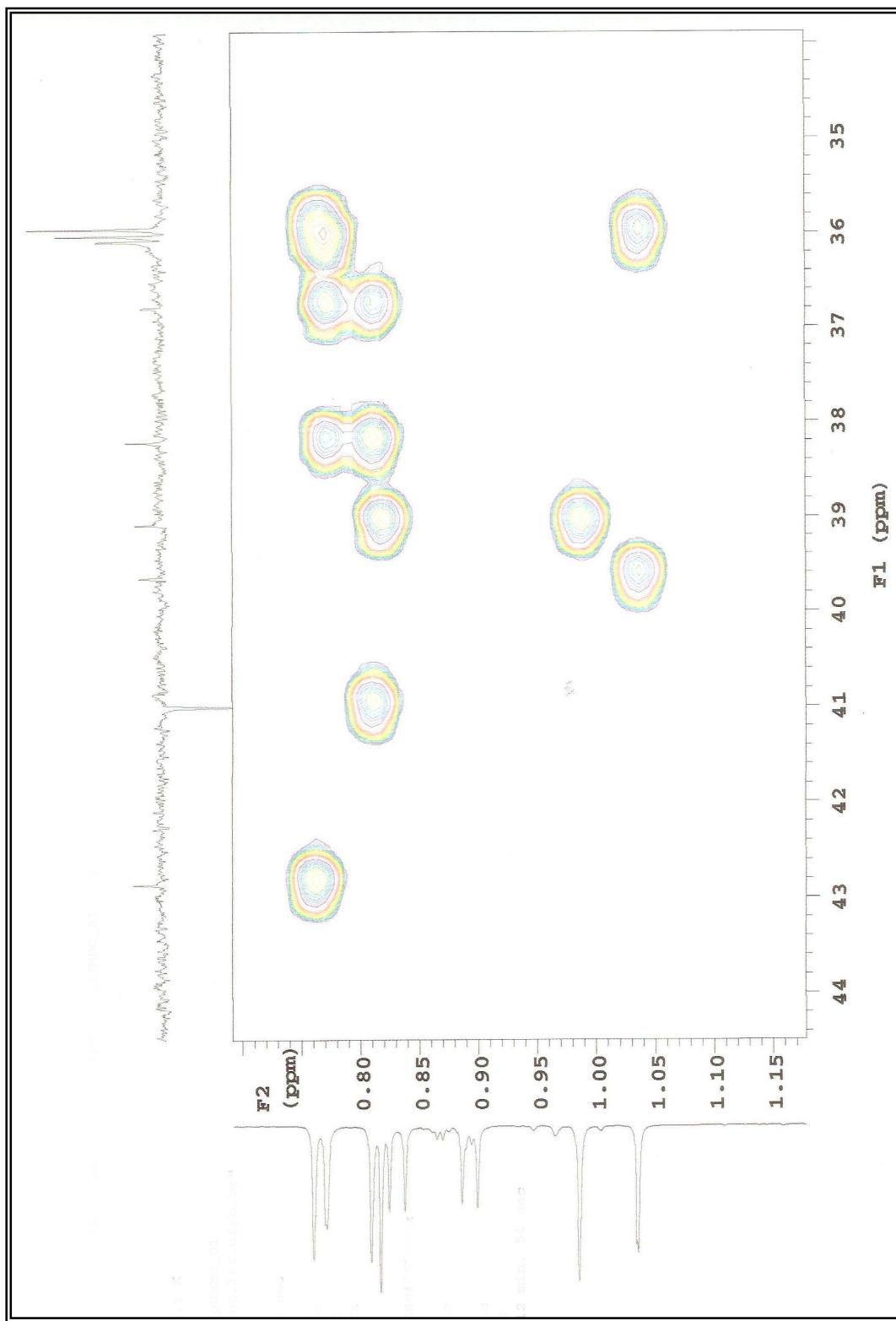
**Figura 17 – Espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1***



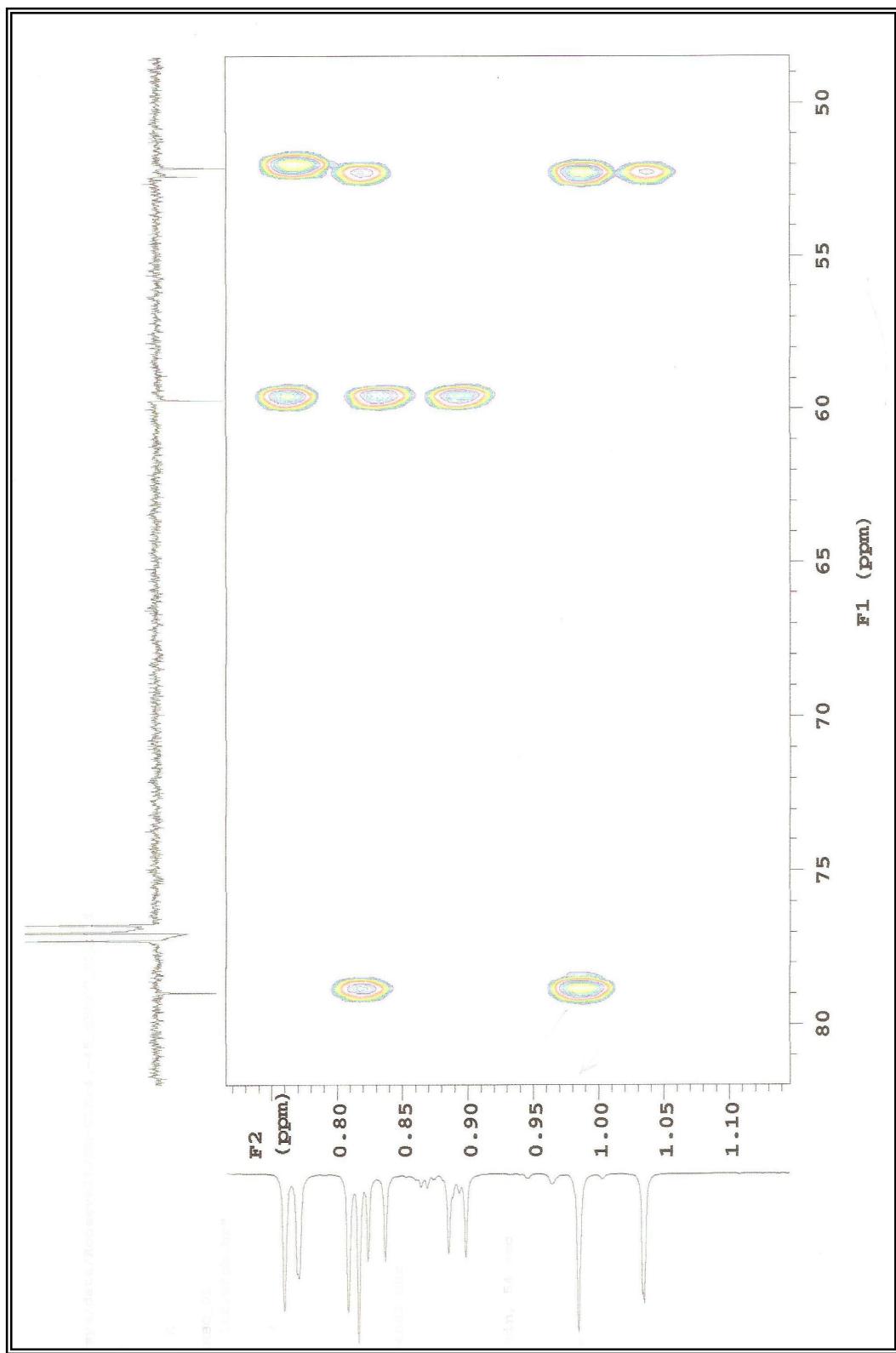
**Figura 18** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1*



**Figura 19** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1*



**Figura 20** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1*



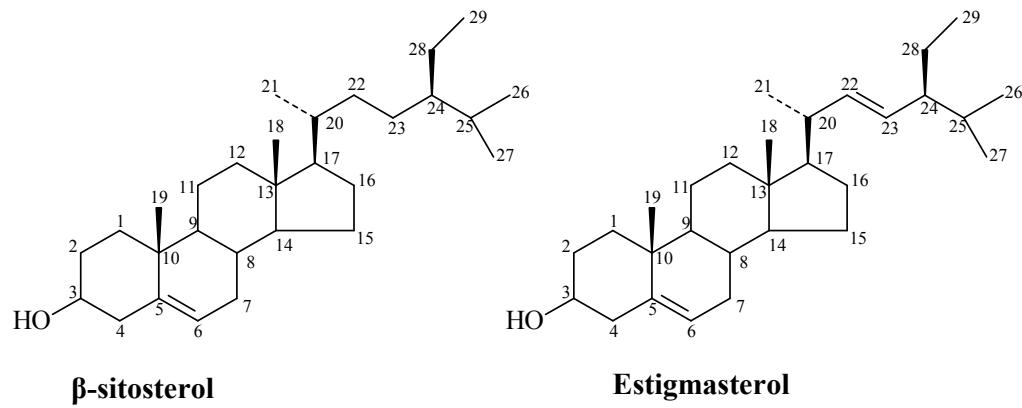
**Figura 21** – Expansão 4 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-1*

#### 4.1.2 – Identificação Estrutural de *Sm-2*

A análise do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 22, pág. 112) de *Sm-2* e suas expansões (Figuras 23 e 24, pág. 113) mostraram absorções simples e múltiplas na região compreendida entre  $\delta_{\text{H}}$  0,64 e  $\delta_{\text{H}}$  2,0 que caracterizam hidrogênios metínicos, metilênicos e metílicos de carbono  $\text{sp}^3$  presentes em estruturas como triterpenos e esteroides. Através do multipleto em  $\delta_{\text{H}}$  3,48 pôde-se inferir a presença de um hidrogênio oximetínico da posição 3 de núcleo esteroidal e/ou triterpênico (KONGDUANG, et al., 2008). O espectro revelou ainda um duploto em  $\delta_{\text{H}}$  5,31 característico de hidrogênio olefinico no C-6, sugerindo que pode tratar-se de um fitoesteróide (AHMED, 1992). As referidas observações possibilitaram sugerir que *Sm-2* possui o núcleo esteroidal. Um multipleto em  $\delta$  5,09 leva a sugerir que a substância em análise possui em sua estrutura hidrogênios de  $\text{HC}=\text{CH}$  da cadeia lateral de esteroide.

A análise do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 25, pág. 114) e suas expansões (Figura 26 a 28, pág. 115 e 116) monstraram absorções para 58 átomos de carbono, sugerindo portanto, que *Sm-2* trata-se de uma mistura de dois esteroides. A presença de metilas esteroidais pode ser vista pelo conjunto de absorções entre  $\delta_{\text{C}}$  11,80 e  $\delta$  21,18, características destes grupos, reforçando, portanto, a proposta de núcleo esteroidal, pelo espectro de RMN  $^1\text{H}$ . O número de absorções presentes no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  e seus respectivos deslocamentos químicos corroboram a proposta que *Sm-2* trata-se de uma mistura de dois esteroides, codificados, então, como *Sm-2a* e *Sm-2b*. Os sinais para carbono  $\text{sp}^2$  metínico em  $\delta_{\text{C}}$  121,63 e não-hidrogenado em  $\delta_{\text{C}}$  140,70 condizentes com a dupla ligação nas posições 5 e 6 tanto para o  $\beta$ -sitosterol como para o estigmasterol, juntamente com as absorções em  $\delta_{\text{C}}$  129,20 e  $\delta$  138,28 pertinentes aos carbonos olefinicos C-23 e C-22, respectivamente do estigmasterol (KONGDUANG, et al., 2008).

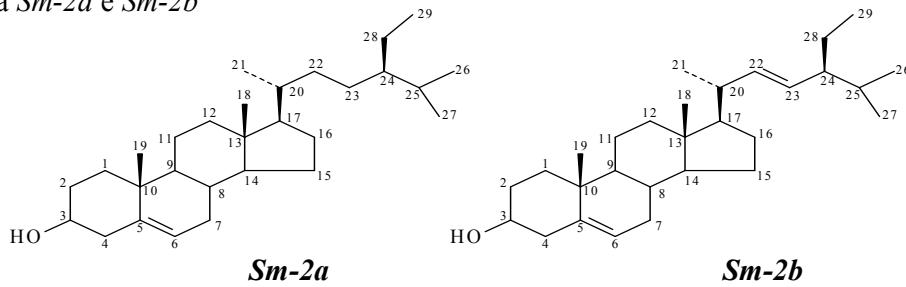
Os dados espectrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de *Sm-2* (Tabela 5, pág. 111) quando comparados com os modelos da literatura (KONGDUANG, et al., 2008) (Tabela 4, pág. 110) tornaram exequível identificar as substâncias como sendo o  $\beta$ -sitosterol (*Sm-2a*) e o estigmasterol (*Sm-2b*), cujas presenças são observadas em várias espécies vegetais.



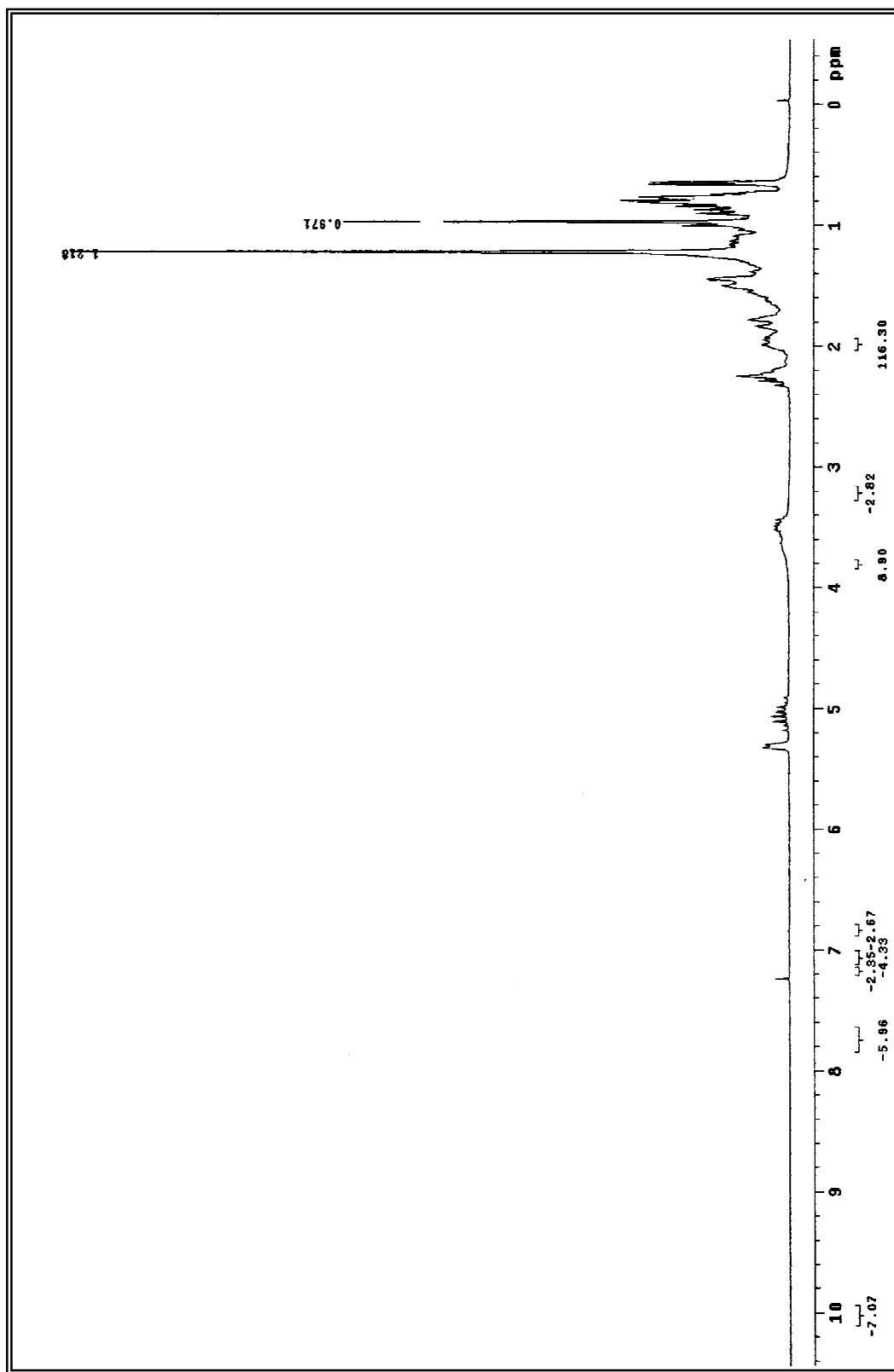
**Tabela 4** - Dados comparativos de RMN  $^{13}\text{C}$  da substância *Sm-2a* e *Sm-2b* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) com modelos Mo-2 e Mo-3 (KONGDUANG, et al., 2008)

	<b>Mo-2 (Sitosterol)</b>	<b>Mo-3 (Estigmasterol)</b>	<b><i>Sm-2a</i></b>	<b><i>Sm-2b</i></b>
C	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$
5	140,72	140,72	140,66	140,66
10	36,48	36,48	36,43	36,43
13	42,29	42,29	42,24	42,24
CH				
3	71,80	71,80	71,71	71,71
6	121,71	121,71	121,65	121,65
8	31,87	31,87	31,82	31,82
9	50,08	50,08	50,06	50,06
14	56,73	56,83	56,69	56,80
17	56,00	55,90	55,98	55,87
20	36,12	40,50	36,09	40,48
22	-	138,32	-	138,28
23	-	129,22	-	129,20
24	45,78	51,21	45,74	51,19
25	29,08	31,87	29,05	31,82
CH <sub>2</sub>				
1	37,21	37,21	37,19	37,19
2	31,62	31,62	31,45	31,45
4	42,18	42,29	42,13	42,10
7	31,87	31,87	31,89	31,89
11	21,07	21,07	21,02	21,02
12	39,73	39,64	39,70	39,62
15	24,28	24,34	24,25	24,31
16	28,23	28,92	28,20	28,89
22	33,90	-	33,98	-
23	25,99	-	25,98	-
28	23,02	25,40	22,98	25,37
CH <sub>3</sub>				
18	11,84	12,03	11,80	11,92
19	19,38	19,38	19,35	19,35
21	18,75	21,05	18,73	21,18
26	19,81	21,20	19,78	21,06
27	19,00	18,95	18,97	18,93
29	11,96	12,25	11,99	12,22

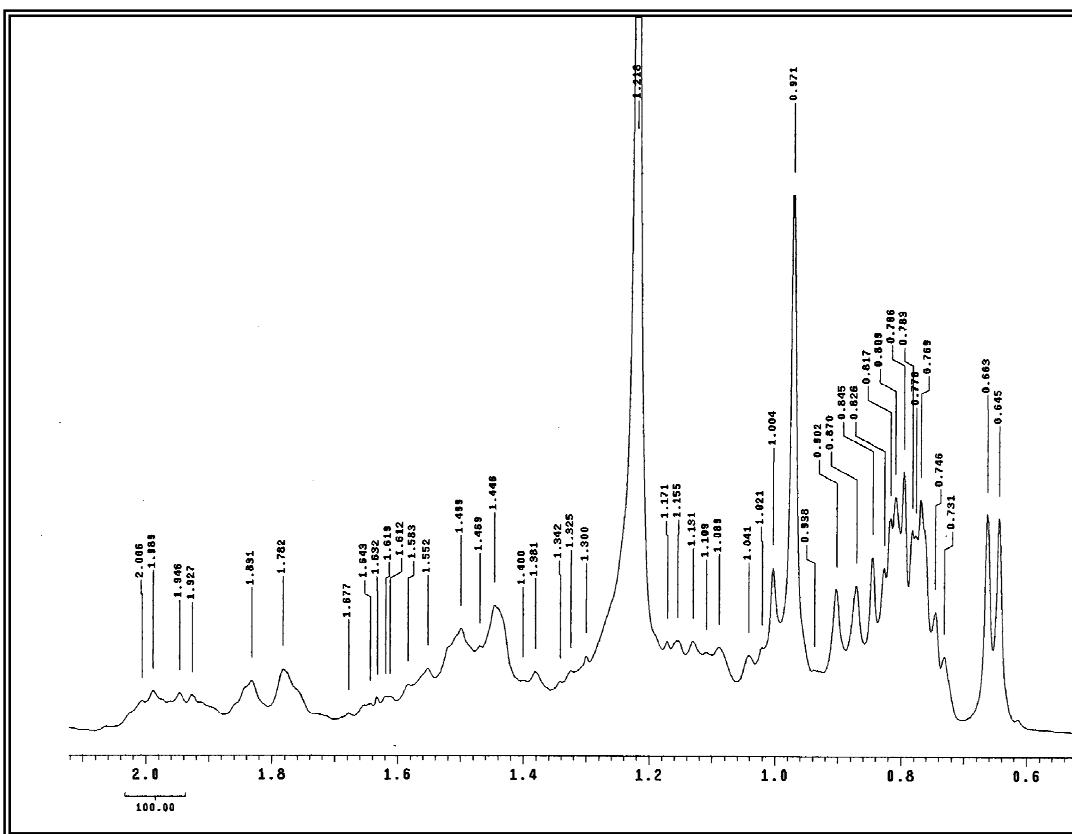
**Tabela 5** - Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ -APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 e 50 MHz, respectivamente) da substância *Sm-2a* e *Sm-2b*



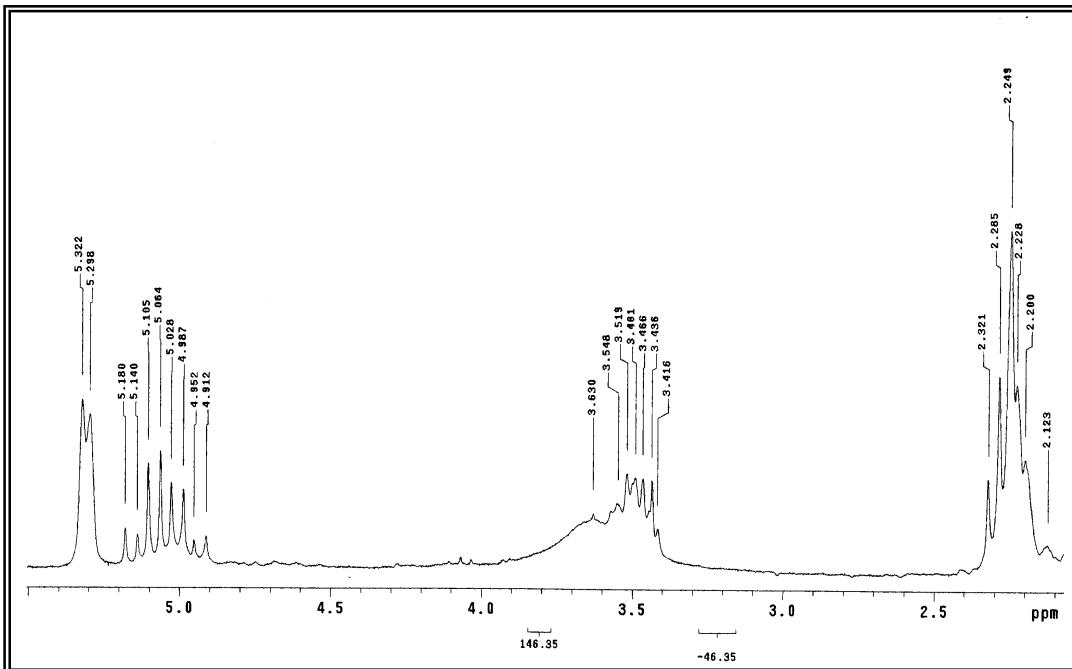
	<i>Sm-2a</i>		<i>Sm-2b</i>	
C	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
5	140,66	-	140,66	-
10	36,43	-	36,43	-
13	42,24	-	42,24	-
CH	-	-	-	-
3	71,71	3,48(m)	71,71	3,48(m)
6	121,65	5,31(d)	121,65	5,31(d)
8	31,82	-	31,82	-
9	50,06	-	50,06	-
14	56,69	-	56,80	-
17	55,98	-	55,87	-
20	36,09	-	40,48	-
22	-	-	138,28	-
23	-	-	129,20	-
24	45,74	-	51,19	-
25	29,05	-	29,05	-
CH <sub>2</sub>	-	-	-	-
1	37,19	-	37,19	-
2	31,45	-	31,45	-
4	42,13	-	42,10	-
7	31,89	-	31,89	-
11	21,02	-	21,02	-
12	39,70	-	39,62	-
15	24,25	-	24,31	-
16	28,20	-	28,89	-
22	33,98	-	-	-
23	25,98	-	-	-
28	22,98	-	25,37	-
CH <sub>3</sub>	-	-	-	-
18	11,80	0,64(s)	11,92	0,66(s)
19	19,35	0,97(s)	19,35	0,97(s)
21	18,73	-	21,18	-
26	19,78	0,88(d)	21,06	0,88(d)
27	18,97	0,79(d)	18,93	0,79(d)
29	11,99	0,84(t)	12,22	0,84(t)



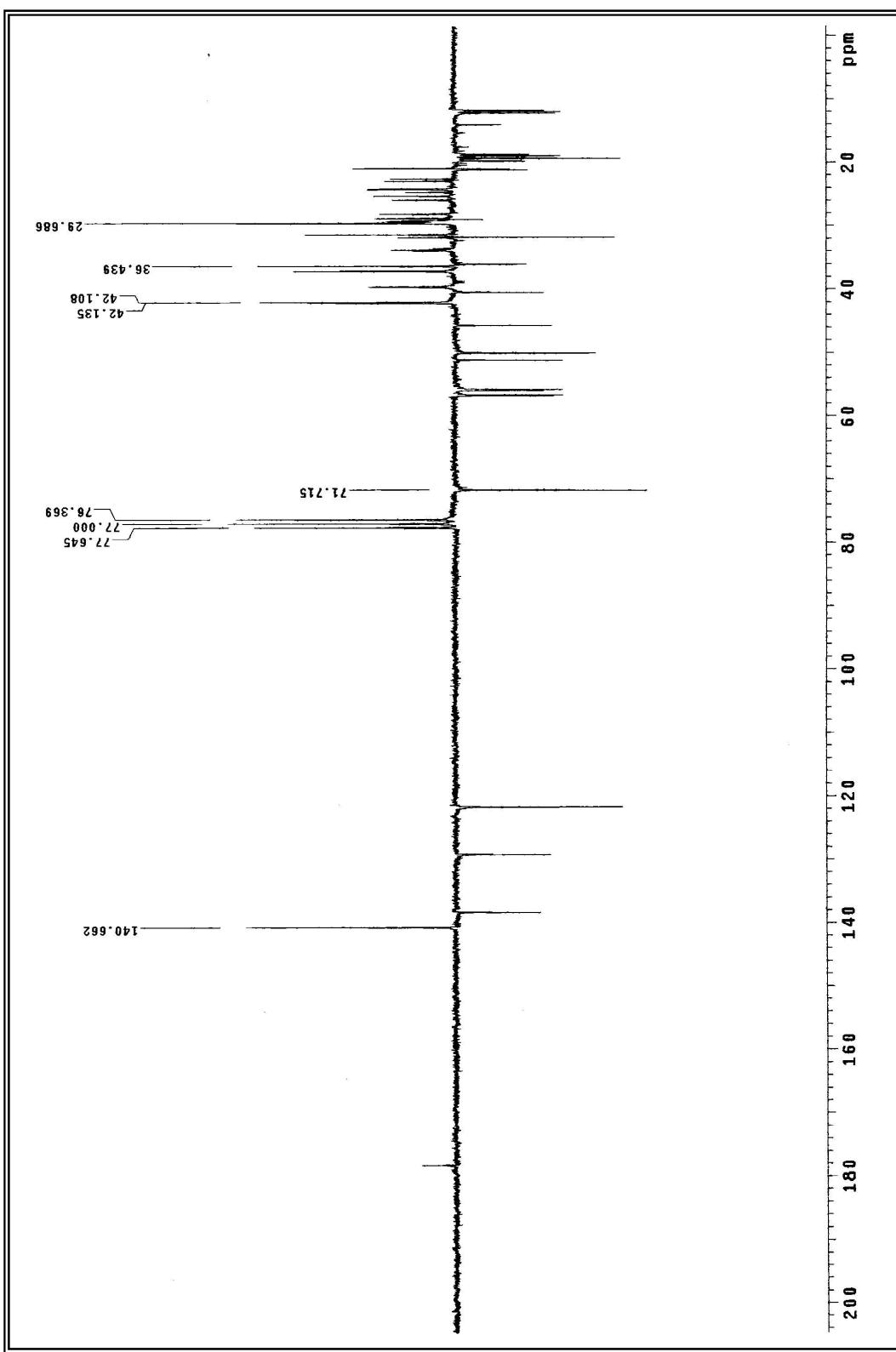
**Figura 22-** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200MHz) de *Sm-2*



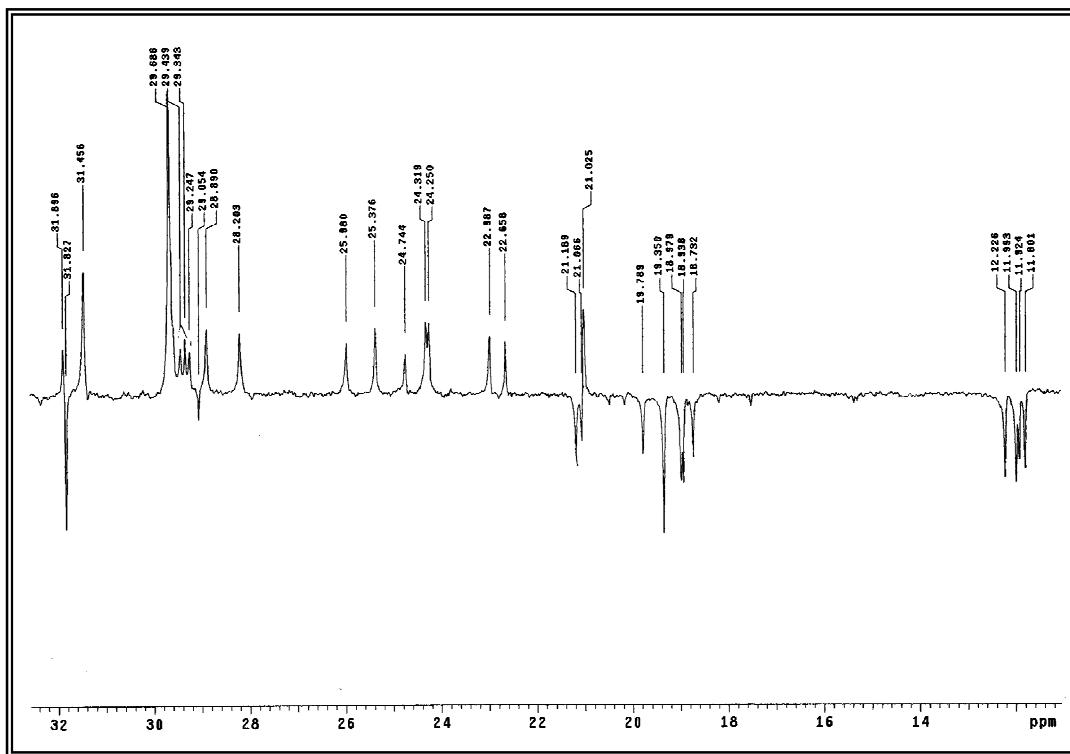
**Figura 23-**Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200MHz) de *Sm-2*



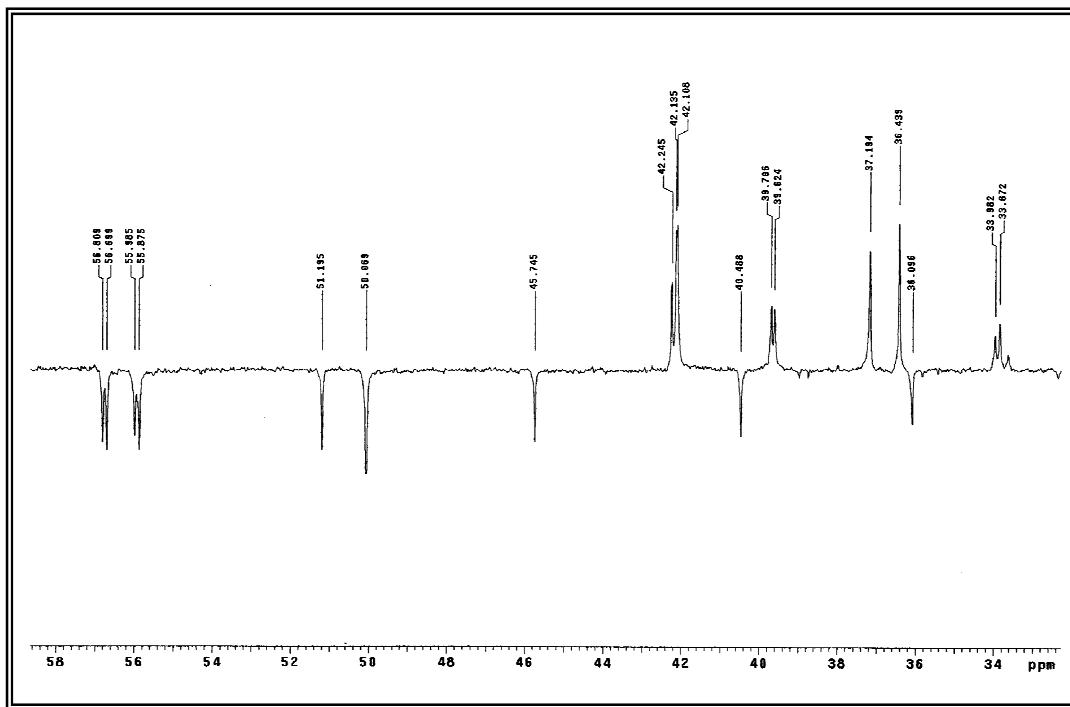
**Figura 24-** Expansão2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200MHz) de *Sm-2*



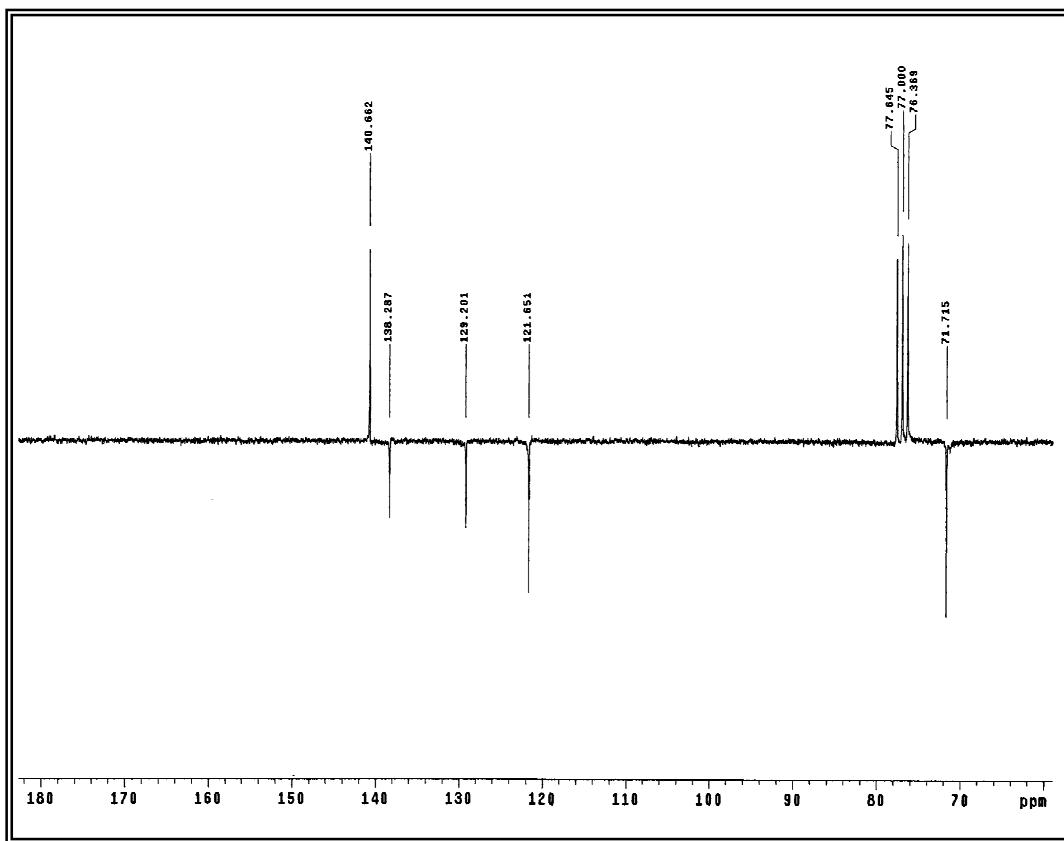
**Figura 25-** Expectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 50MHz) de *Sm-2*



**Figura 26-** Expansão 1 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 50MHz) de *Sm-2*



**Figura 27-** Expansão 2 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 50MHz) de *Sm-2*



**Figura 28-** Expansão 3 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 50MHz) de *Sm-2*

#### 4.1.3 – Identificação Estrutural de *Sm-3*

O espectro de Infravermelho (Fig. 29, pág. 122) da substância codificada como *Sm-3* mostrou a presença de uma banda larga observada em  $3446\text{ cm}^{-1}$  característica de deformação axial de O-H ou de N-H de aminas. Bandas intensas em  $2926$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  sugerem estiramento de C-H alifático e de metoxila, respectivamente. Uma outra banda, observada em  $1375\text{ cm}^{-1}$ , fortaleceu a sugestão da presença de grupo amino, por tratar-se de deformação axial de ligação C-N conjugada (PAVIA, 1996). As referidas bandas sugerem a presença de um núcleo porfirínico na estrutura de *Sm-3*. Observou-se ainda absorções em  $1739$  e  $1701\text{ cm}^{-1}$ , características de deformação axial de grupo carbonílico de éster e de cetona conjugada.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura. 30, pág. 123) e suas expansões (Figuras 31 e 32, pág 124) revelaram a presença de três metilas olefínicas em  $\delta_{\text{H}} 3,19$ ,  $\delta_{\text{H}} 3,39$  e  $\delta_{\text{H}} 3,69$ , além de um singlet em  $\delta_{\text{H}} 3,91$  característico de metoxila. Sinais em  $\delta_{\text{H}} 9,35$ ,  $\delta_{\text{H}} 9,51$  e  $\delta_{\text{H}} 8,60$  são típicos dos hidrogênios olefínicos 5, 10 e 20 do núcleo porfirínico de feofitinas, corroborando com a proposta do IV.

Hidrogênios vinílicos observados em  $\delta_{\text{H}} 7,95$  (dd,  $J = 17,85$  e  $11,48\text{ Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}} 6,27$  (d,  $J = 17,95\text{ Hz}$ ),  $\delta_{\text{H}} 6,18$  (d,  $J = 11,10\text{ Hz}$ ) são compatíveis com os hidrogênios ligados aos carbonos  $3^1$  e  $3^2$  das feofitinas. O espectro mostra ainda um envelope de absorções para hidrogênios metílicos e metilênicos, sugerindo que a molécula possui o grupo fitil éster, que nas feofitinas ocorre como substituinte no carbono C- $17^3$ .

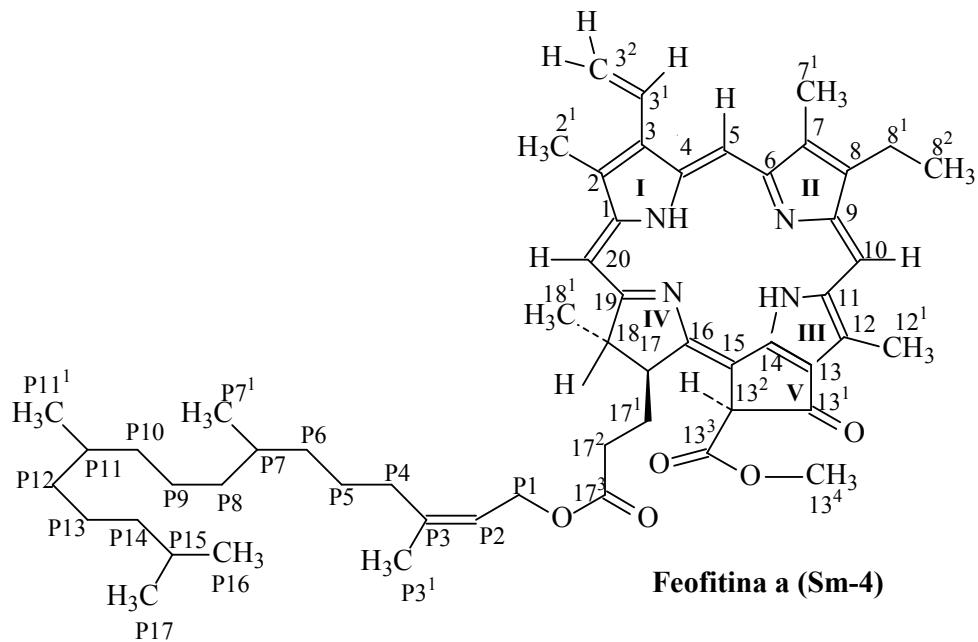
A análise dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT (Figuras 33 a 38, pág. 125 a 128) revelou picos para 55 átomos de carbono, tendo-se observado sinais para 19 não hydrogenados, 11 metínicos, 14 metilênicos e 11 metílicos.

Alguns sinais característicos do núcleo porfirínico das feofitinas merecem destaque. Por exemplo, a presença dos carbonos metilênico e metílico em  $\delta 122,67$  e  $\delta 129,97$  correspondem aos carbonos  $3^2$  e  $3^1$  das feofitinas, além do pico em  $\delta 53,07$ , típico de metoxila de éster. Os sinais observados em  $\delta 11,09$  e  $\delta 64,65$  são correspondentes aos carbonos  $7^1$  (metílico) e  $13^2$  (metílico) da Feofitina a, sugerindo que pode se tratar desta substância.

A presença do grupo fitil éster, bem como o núcleo porfirínico da Feofitina a, sugeridos pelos dados espectrais de IV e RMN  $^1\text{H}$  foram confirmados pela identificação

dos sinais de carbonos correspondentes, utilizando comparativamente, modelos da literatura (Tabela 7, pág 119) (NOGUEIRA, 2009; SILVA et al, 2006).

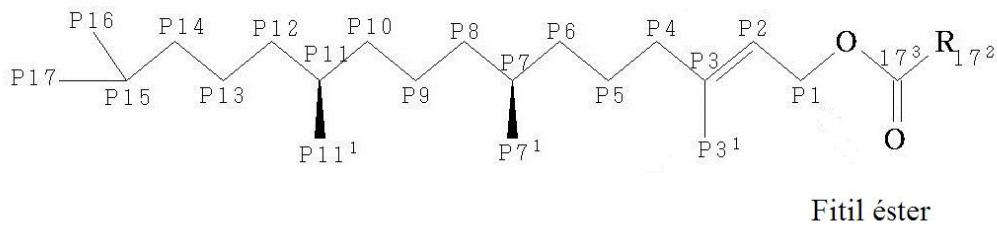
As análises dos dados espectroscópicos (Tabela 8, pág. 121) e comparações com dados da literatura (Tabela 6 e 7, pág 119 e 120) permitiram identificar a substância *Sm-4* como sendo a feofitina **a**, relatada pela primeira vez no gênero *Sidastrum*.



**Tabela 6** - Dados comparativos de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de *Sm-4* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz respectivamente) com o modelo Mo-4 ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz) (NOGUEIRA, 2009) e Mo-5 ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 e 50 MHz) (SILVA et al., 2006).

	<b>Mo-4</b>		<b>Mo-5</b>		<b><i>Sm-4</i></b>	
C	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
1	142,34		148,98		141,97	
2	131,10		131,78		131,75	
2 <sup>1</sup>	12,26	3,38 (s)	12,06	3,37 (s)	12,05	3,39 (s)
3	136,82		136,16		136,11	
3 <sup>1</sup>	129,19	7,98 (dd, <i>J</i> =15,19 e 11,39)	128,91	7,93 (dd, <i>J</i> =17,8 e 11,6)	129,97	7,95 (dd, <i>J</i> =17,85 e 11,48)
3 <sup>2</sup>	123,11	6,28 ( <i>trans</i> ) (dd, <i>J</i> =15,19 e 2,29) e 6,17 ( <i>cis</i> ) (dd, <i>J</i> =11,39 e 2,28)	122,72	6,14 ( <i>cis</i> ) (dd, <i>J</i> =11,6 e 1,6); 6,24 ( <i>trans</i> ) (dd, <i>J</i> =17,8 e 1,6)	122,67	6,27 ( <i>trans</i> ) (d, <i>J</i> =17,95) e 6,18 ( <i>cis</i> ) (d, <i>J</i> =11,10)
4	136,51		136,40		136,36	
5	97,66	9,36 (s)	97,39	9,30 (s)	97,35	9,35 (s)
6	155,55		155,55		155,53	
7	136,14		136,05		136,00	
7 <sup>1</sup>	11,35	3,21 (s)	11,11	3,16 (s)	11,09	3,19 (s)
8	145,25		145,09		145,05	
8 <sup>1</sup>	19,60	3,66 (q)	19,32	3,64 (m)	19,29	3,63 (m)
8 <sup>2</sup>	17,52	1,68 (t)	17,37	1,65 (t)	17,36	1,66 (m)
9	150,92		150,86		150,84	
10	104,59	9,50 (s)	104,32	9,45 (s)	104,29	9,51 (s)
11	138,14		137,83		137,80	
12	129,03		128,80		128,77	
12 <sup>1</sup>	12,32	3,68 (s)	12,06	3,65 (s)	12,05	3,69 (s)
13	129,14		128,88		128,77	
13 <sup>1</sup>	189,81		189,66		189,71	
13 <sup>2</sup>	64,90	6,26 (s)	64,66	6,25 (s)	64,65	6,30 (s)
13 <sup>3</sup>	169,77		172,95		169,64	
13 <sup>4</sup>	53,07	3,88 (s)	52,88		52,87	3,91 (s)
14	149,59		149,59		149,60	
15	105,10		105,10		105,08	
16	161,28		161,19		161,19	
17	51,42	4,20 (m)	51,05	4,19 (m)	51,04	4,15 (m)
17 <sup>1</sup>	29,89		29,76		29,67	
17 <sup>2</sup>	31,42		31,16		30,06	
17 <sup>3</sup>	173,18		172,19		173,92	
18	50,36	4,45 (m)	50,05	4,44 (m)	50,06	4,34 (m)
18 <sup>1</sup>	23,28	1,80 (d)	23,94	1,79 (d)	23,04	1,84 (d)
19	172,63		169,60		172,21	
20	93,72	8,55 (s)	93,06	8,53 (s)	93,05	8,60 (s)

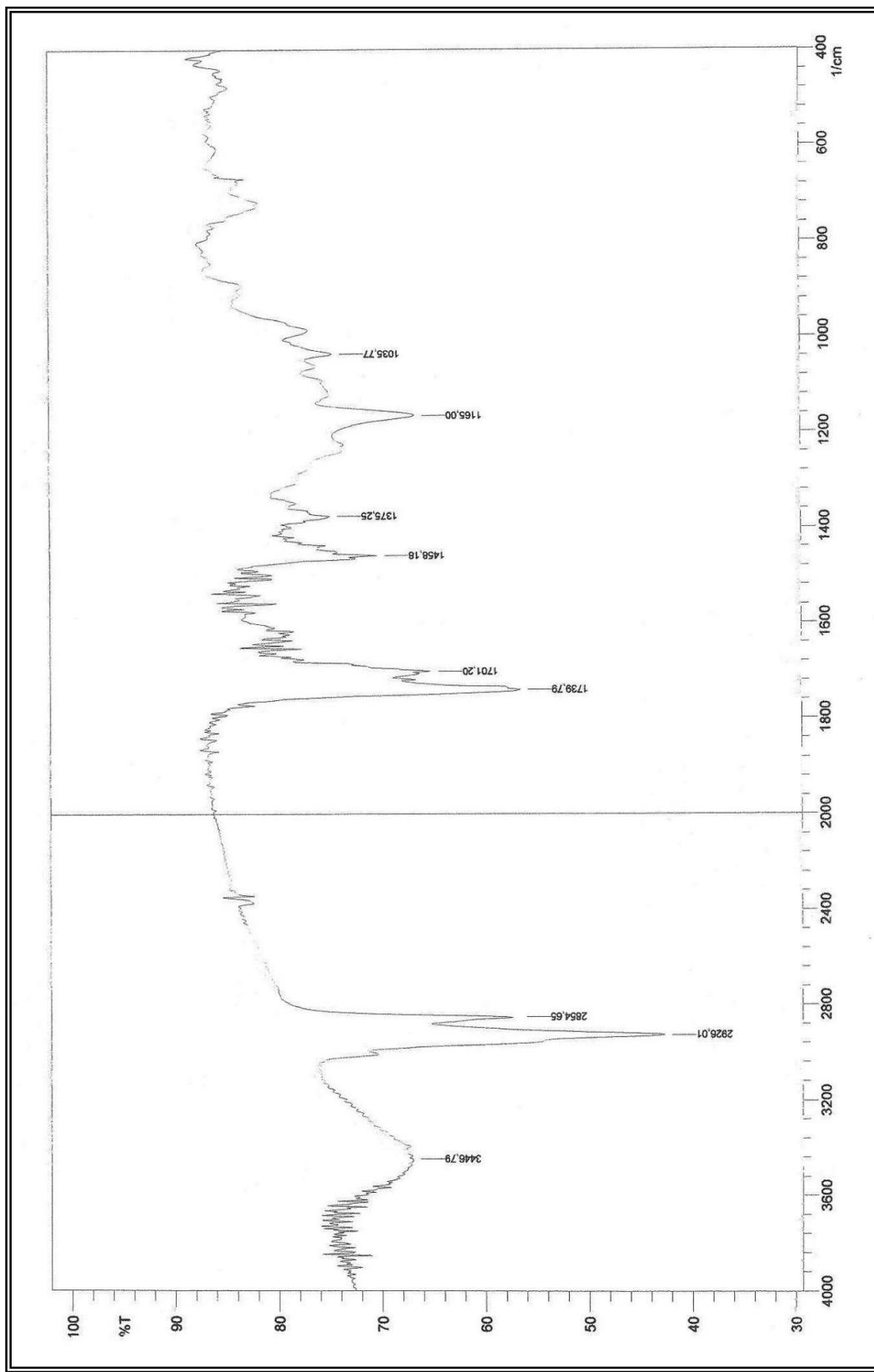
**Tabela 7** - Dados comparativos de RMN  $^{13}\text{C}$  da cadeia de fitil éster de *Sm-4* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) com o modelo Mo-6 fitil éster (NOGUEIRA, 2009).



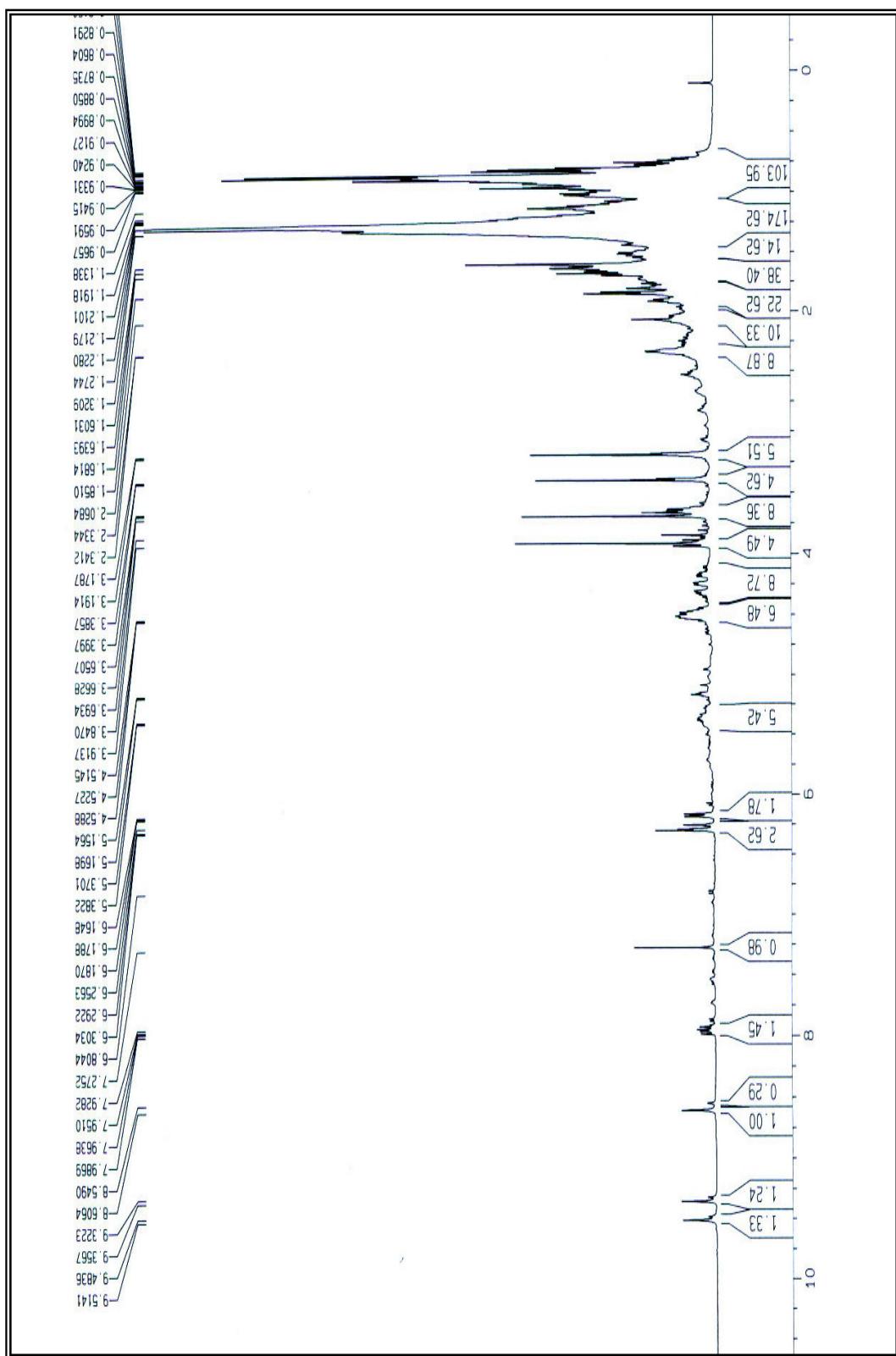
	<b>Mo-6</b>	<b>Sm-3</b>
<b>C</b>	<b><math>\delta_{\text{C}}</math></b>	<b><math>\delta_{\text{C}}</math></b>
P1	61,69	62,07
P2	117,93	117,62
P3	143,02	142,84
P4	39,98	39,74
P5	25,17	25,58
P6	37,57	37,32
P7	32,93	32,70
P8	37,50	37,25
P9	24,60	24,37
P10	36,82	37,19
P11	32,79	32,55
P12	37,44	37,25
P13	24,95	24,82
P14	39,53	39,30
P15	28,14	27,92
P16	22,89	22,67
P17	22,80	22,55
P11¹	19,84	19,62
P7¹	19,90	19,68
P3¹	16,48	16,25

**Tabela 8** – Dados espetrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz, respectivamente) de *Sm-4*

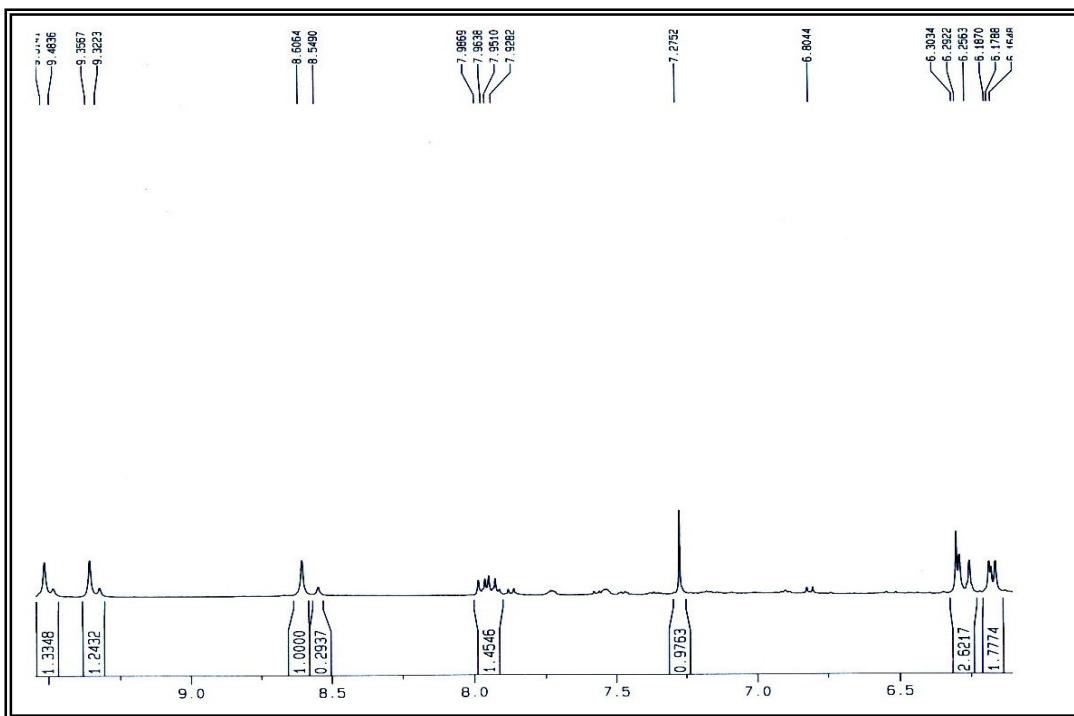
<b>Feofitina a</b>		
<b>C</b>	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
1	141,97	
2	131,75	
3	136,11	
4	136,36	
6	155,53	
7	136,00	
8	145,05	
9	150,84	
11	137,80	
12	128,77	
13	128,77	
13 <sup>1</sup>	189,71	
13 <sup>3</sup>	169,64	
14	149,60	
15	105,08	
16	161,19	
17 <sup>3</sup>	173,92	
19	172,21	
<b>CH</b>		
3 <sup>1</sup>	129,97	7,95 (dd, $J = 17,85$ Hz, 11,48 Hz)
5	97,35	9,35 (s)
10	104,29	9,51 (s)
13 <sup>2</sup>	64,65	6,30 (s)
17	51,04	4,15 (m)
18	50,06	4,34 (m)
20	93,05	8,60 (s)
<b>CH<sub>2</sub></b>		
3 <sup>2</sup>	122,67	6,27 (trans) (d, $J = 17,95$ Hz) e 6,18 (cis) (d, $J=11,10$ Hz)
8 <sup>1</sup>	19,29	3,63 (m)
17 <sup>1</sup>	29,67	
17 <sup>2</sup>	30,06	
<b>CH<sub>3</sub></b>		
2 <sup>1</sup>	12,05	3,39 (s)
7 <sup>1</sup>	11,09	3,19 (s)
8 <sup>2</sup>	17,36	1,66 (m)
12 <sup>1</sup>	12,05	3,69 (s)
13 <sup>4</sup> (OMe)	52,87	3,91 (s)
18 <sup>1</sup>	23,04	1,84 (d)



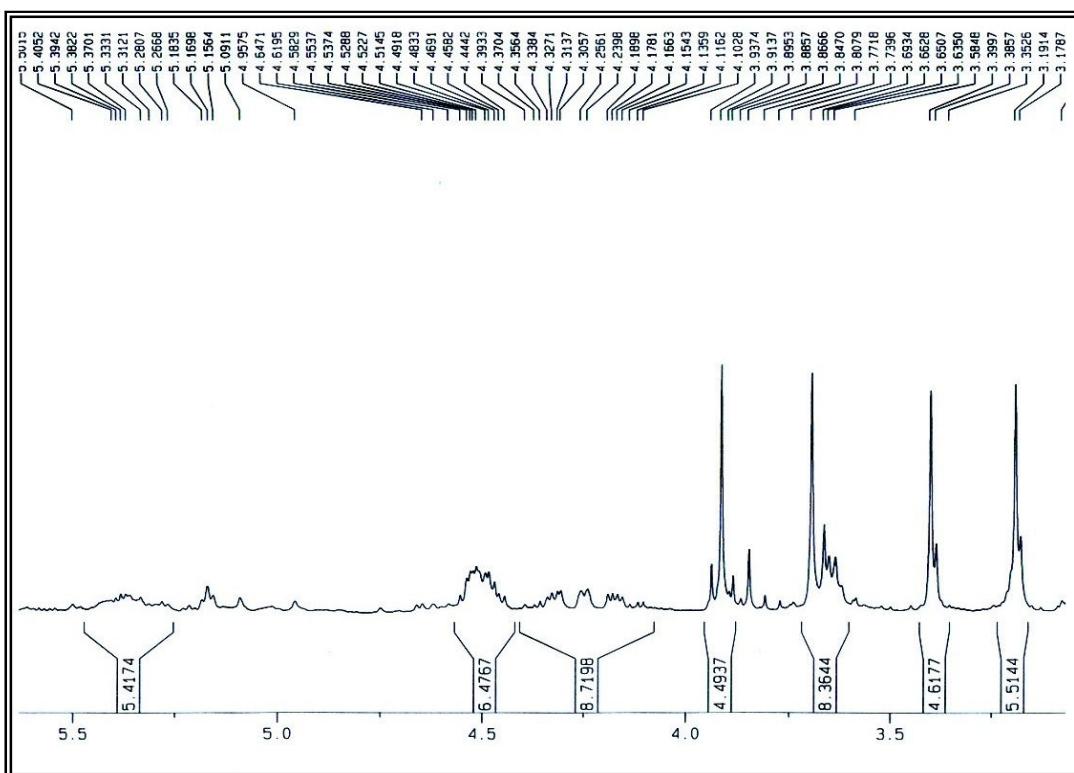
**Figura 29 – Espectro de IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) de *Sm-3***



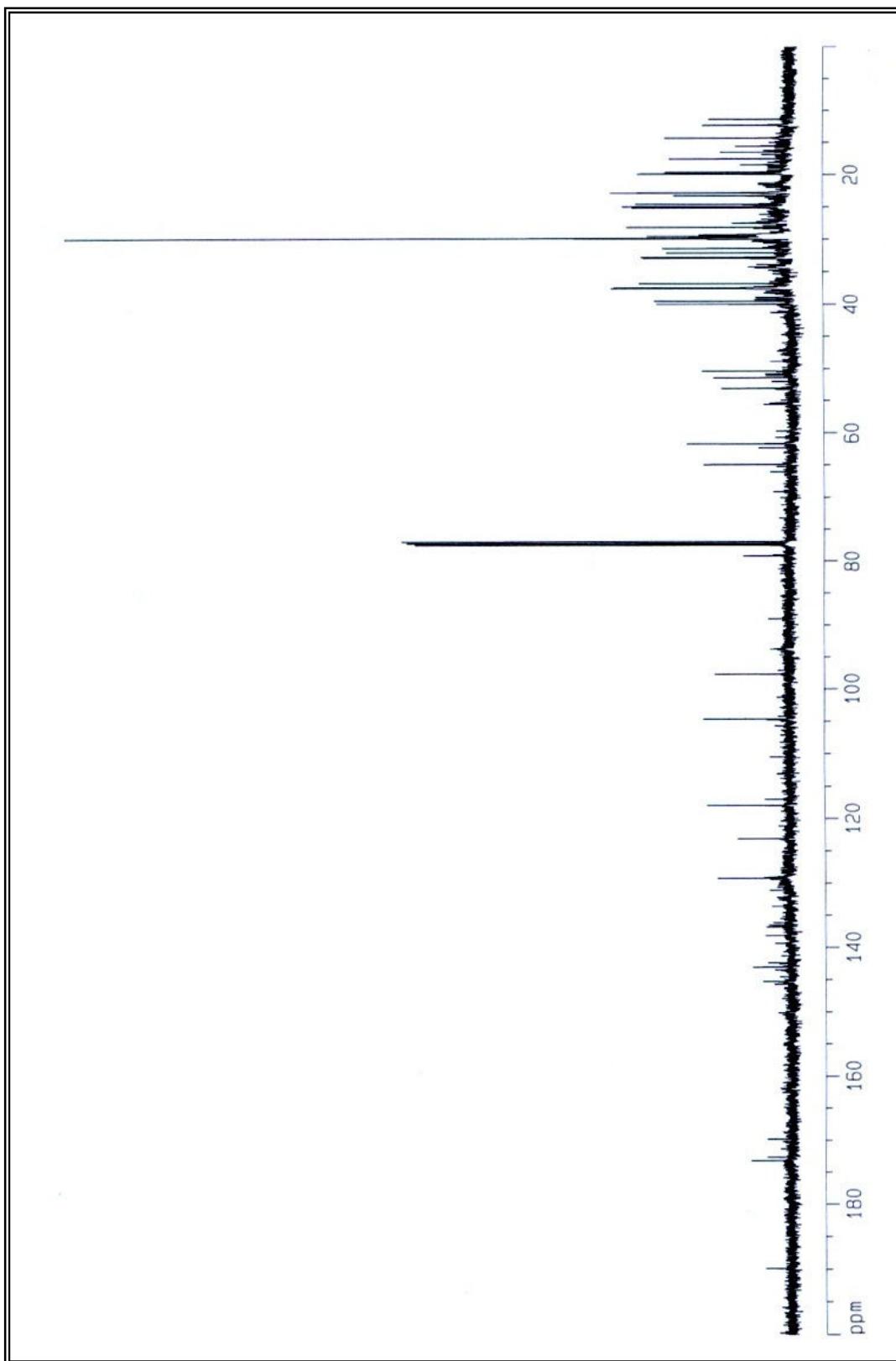
**Figura 30** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-3*



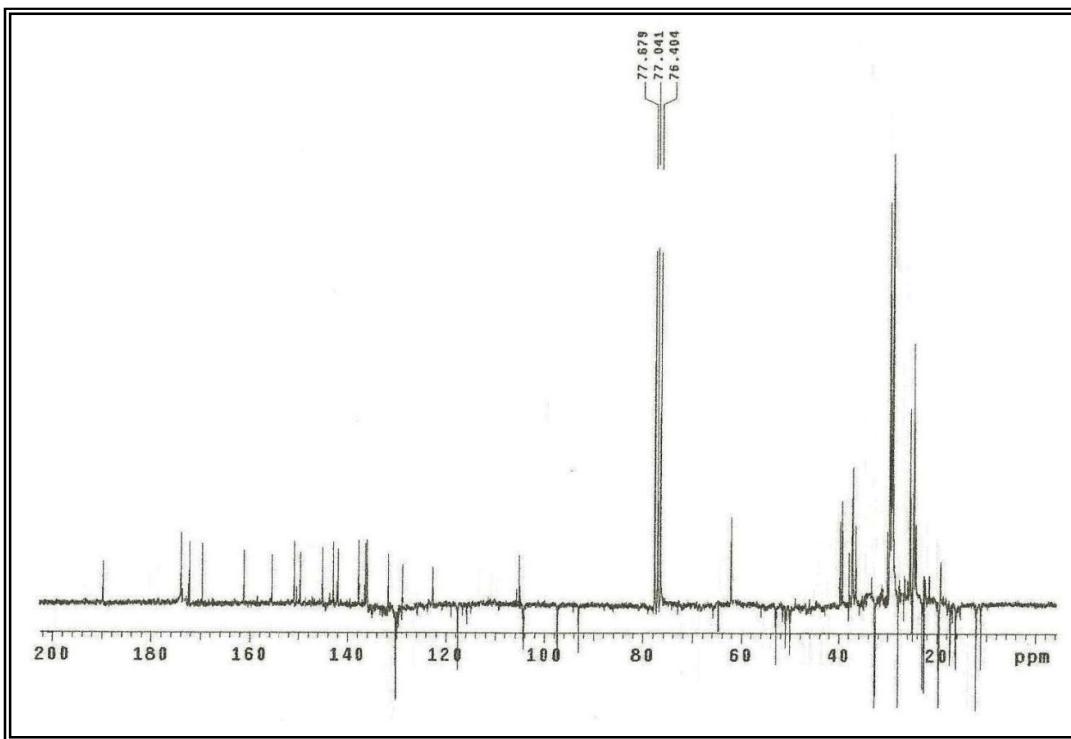
**Figura 31** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-3*



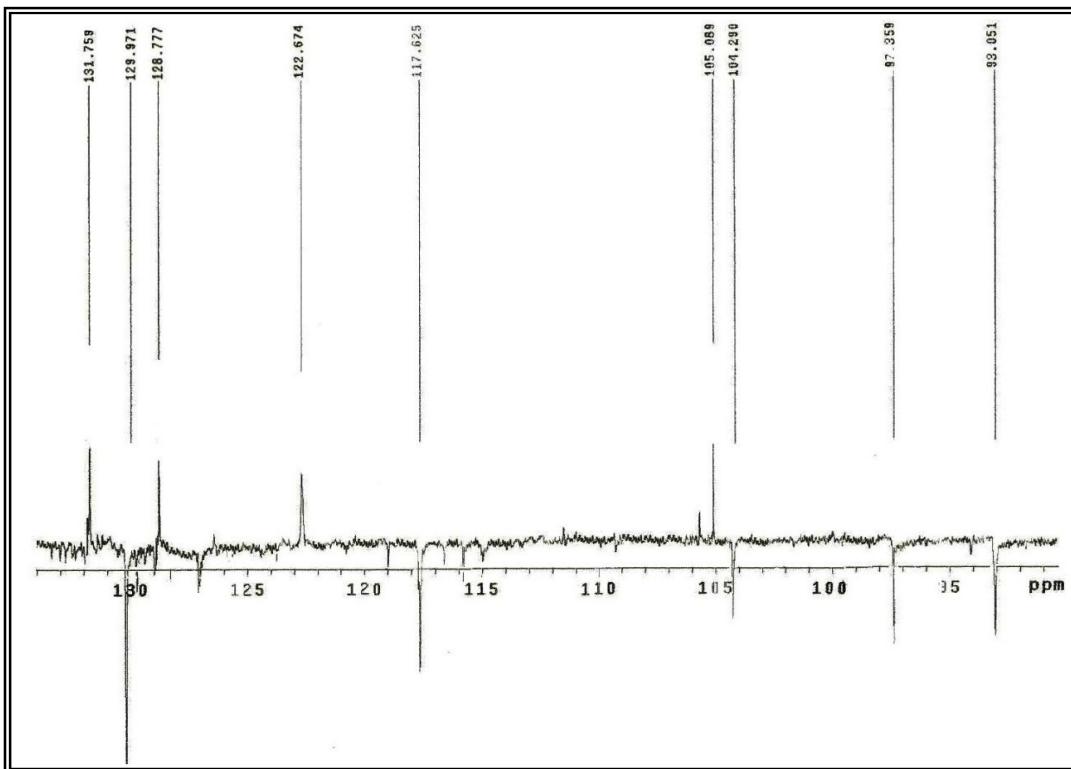
**Figura 32** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-3*



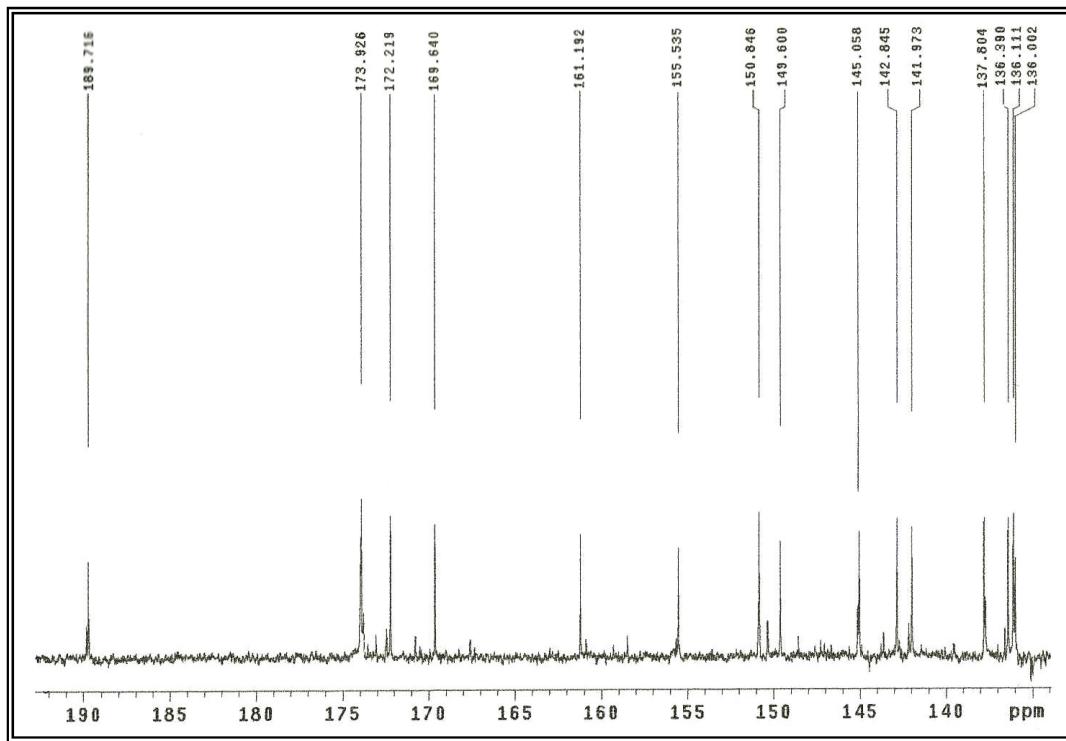
**Figura 33** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  BB ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-3*



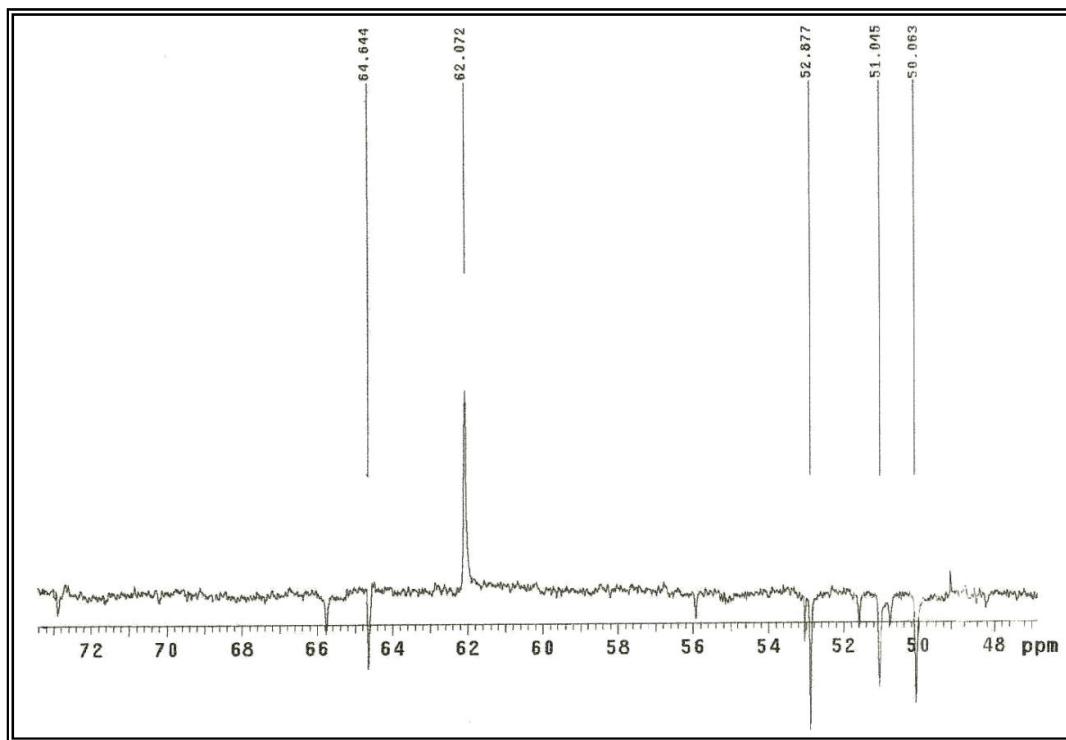
**Figura 34** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-3*



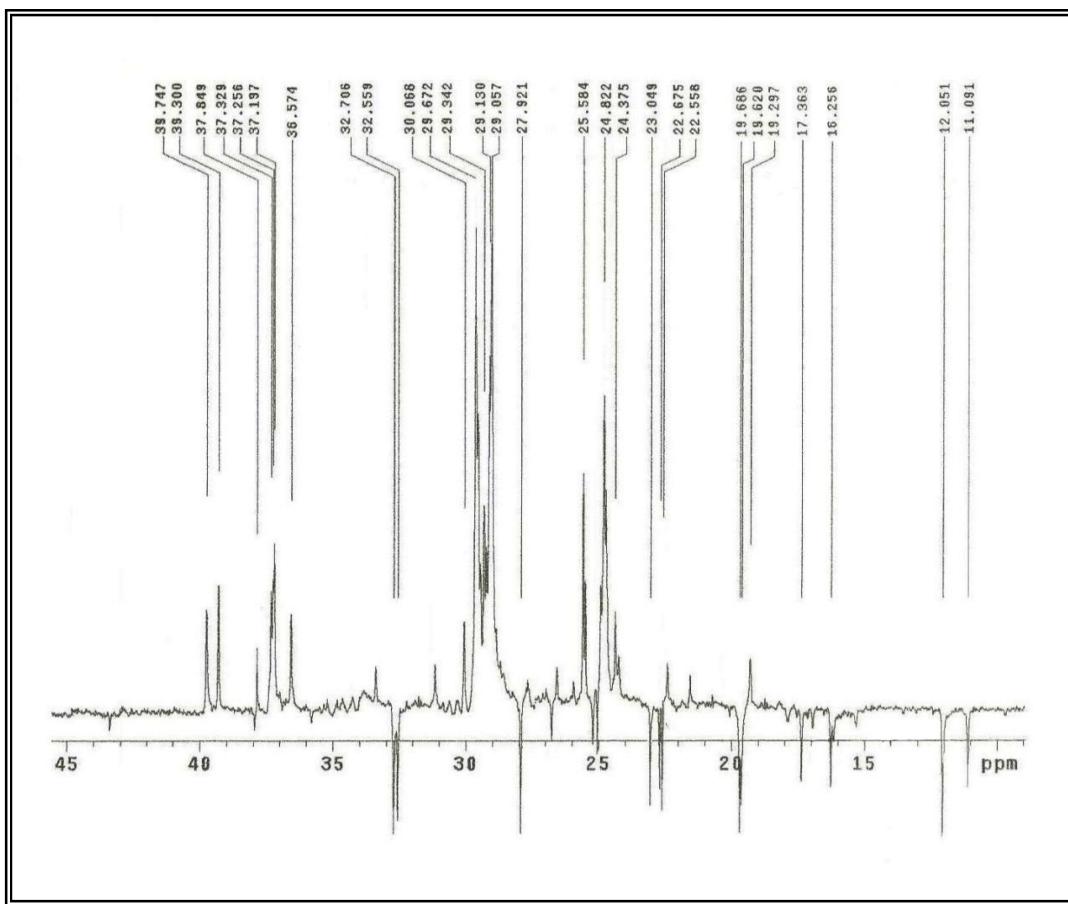
**Figura 35** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-3*



**Figura 37** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-3*



**Figura 36** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-3*



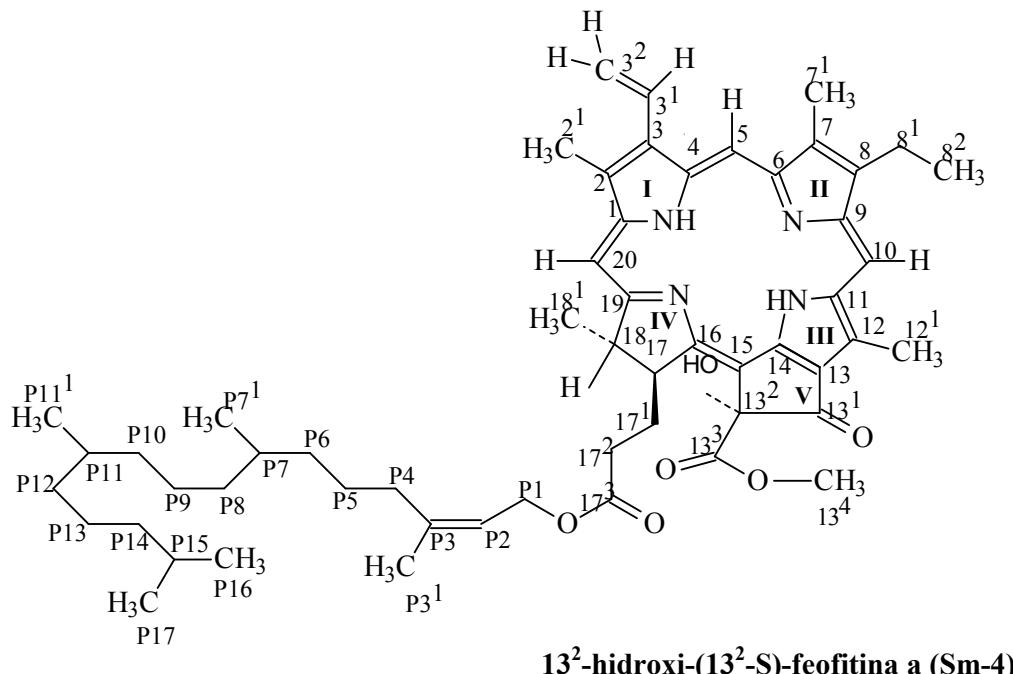
**Figura 38** – Expansão 4 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-3*

#### 4.1.4 – Identificação Estrutural de *Sm-4*

A substância codificada como *Sm-4* mostrou-se como um pó verde azulado e apresentou no seu espectro de IV (Figura 39, pág. 134) bandas semelhantes ao espectro de IV de *Sm-3* (Figura 29, pág. 122) levando a sugerir que *Sm-4* trata-se de uma substância com as mesmas características estruturais da feofitina a (*Sm-3*).

O espectro de RMN<sup>1</sup>H e suas expansões de *Sm-4* (Figura 40 e 41, pág. 135 e 136), quando comparado com aquele da substância *Sm-3*, revelou um conjunto de absorções semelhantes, o que fortaleceu a sugestão levantada pelo IV de que *Sm-4* pode possuir a estrutura da feofitina. A tabela 9 (pág. 131) corrobora a sugestão ao comparar *Sm-4* com *Sm-3* e Mo-7.

A ausência de um simpleto em aproximadamente  $\delta_H$  6,20 (Figura 41, pág. 136), característico do hidrogênio H-13<sup>2</sup>, permite propor que a estrutura química de *Sm-4* difere de *Sm-3*, sugerindo que a substância em análise possui uma hidroxila ligada ao carbono C-13<sup>2</sup>, (JERZ, 2007), compatível com a estrutura abaixo:



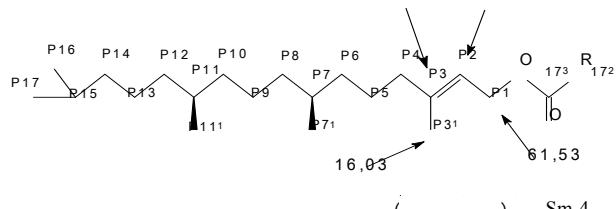
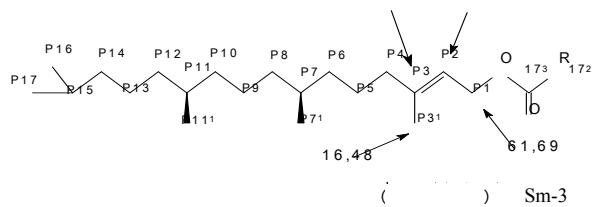
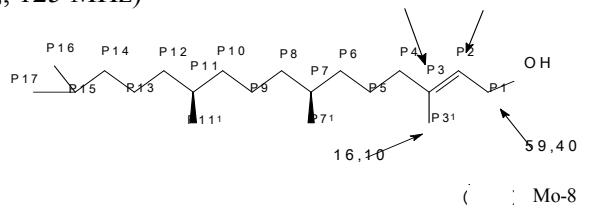
Os espectros de RMN<sup>13</sup>C utilizando a técnica APT para *Sm-4* (Figura 42 e 43, pág. 137 e 138) apresentou um total de 55 absorções, compatíveis com o número de carbonos presentes em *Sm-4*. Todavia, um sinal em  $\delta_C$  89,00 ausente em *Sm-3* (Figura 43, pág. 138), característico de carbono não hidrogenado e oxigenado, fortalece a

proposta levantada pelo RMN<sup>1</sup>H de que *Sm-4* possui um grupo hidroxila na posição C-13<sup>2</sup>. Comparações de *Sm-4* com modelos da literatura Mo-7 (JERZ, 2007), Mo-8 (MELOS et al., 2007) e *Sm-3* (Tabela 9 e 10, pág. 131 e 132) permitiram defender a proposta de que *Sm-4* tratava-se da 13<sup>2</sup>-hidroxi-(13<sup>2</sup>-S)-feofitina a (Tabela 11, pág. 133), substância isolada pela primeira vez no gênero *Sidastrum*.

**Tabela 9** - Dados comparativos de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de *Sm-4* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz, Hz respectivamente) com o modelo e Mo-10 (JERZ, 2007) e *Sm-3* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz, Hz).

	<i>Sm-3</i>		<i>Mo-7</i>		<i>Sm-4</i>	
C	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1	-	142,34	-	142,80	-	142,04
2	-	131,10	-	131,60	-	131,74
2 <sup>1</sup>	3,39 ( <i>s</i> )	12,26	3,45 ( <i>s</i> , 3H)	12,40	3,46 ( <i>s</i> , 3H)	12,07
3	-	136,82	-	137,00	-	136,50
3 <sup>1</sup>	7,95 ( <i>dd</i> , <i>J</i> =17,85, 11,48)	129,19	8,03 ( <i>dd</i> , <i>J</i> =17,8; 11,2, 1H)	129,40	8,01 ( <i>dd</i> , <i>J</i> =18,0 ; 11,5 1H)	129,10
3 <sup>2</sup>	6,27 ( <i>trans</i> ) ( <i>d</i> , <i>J</i> =17,95) e 6,18 ( <i>cis</i> ) ( <i>d</i> , <i>J</i> =11,10)	123,11	6,32 ( <i>trans</i> ) ( <i>d</i> , <i>J</i> =18,0, 1H) e 6,23 ( <i>cis</i> ) ( <i>d</i> , <i>J</i> =11,4, 1H)	123,60	6,28 ( <i>trans</i> ) ( <i>d</i> , <i>J</i> =18,0, 1,5 Hz) e 6,17 ( <i>cis</i> ) ( <i>d</i> , <i>J</i> =11,5 e 1,5 Hz)	122,82
4	-	136,51	-	136,30	-	136,32
5	9,35 ( <i>s</i> )	97,66	9,60 ( <i>s</i> , 1H)	98,40	9,58 ( <i>s</i> , 1H)	97,92
6	-	155,55	-	150,90	-	151,06
7	-	136,14	-	136,30	-	136,25
7 <sup>1</sup>	3,19 ( <i>s</i> )	11,35	3,30 ( <i>s</i> , H)	11,60	3,22 ( <i>s</i> , H)	11,25
8	-	145,25	-	145,30	-	145,21
8 <sup>1</sup>	3,63 ( <i>m</i> )	19,60	3,77 ( <i>s</i> ,2H)	19,90	3,71 ( <i>s</i> ,2H)	19,70
8 <sup>2</sup>	1,66 ( <i>m</i> )	17,52	1,70 ( <i>t</i> )	17,60	1,68 ( <i>t</i> )	17,40
9	-	150,92	-	155,40	-	155,35
10	9,51 ( <i>s</i> )	104,59	9,46 ( <i>s</i> , 1H)	104,70	9,46 ( <i>s</i> , 1H)	104,24
11	-	138,14	-	138,40	-	137,85
12	-	129,03	-	129,40	-	129,40
12 <sup>1</sup>	3,69 ( <i>s</i> )	12,32	3,62 ( <i>s</i> , 3H)	12,70	3,60 ( <i>s</i> , 3H)	12,26
13	-	129,14	-	127,70	-	127,70
13 <sup>1</sup>	-	189,81	-	192,20	-	192,01
13 <sup>2</sup>	6,30 ( <i>s</i> )	64,90	-	89,40	-	89,00
13 <sup>3</sup>	-	169,77	-	173,30	-	173,56
13 <sup>4</sup>	3,91 ( <i>s</i> )	53,07	3,77 ( <i>s</i> )	53,80	3,88 ( <i>s</i> )	51,90
14	-	149,59	-	150,90	-	149,88
15	-	105,10	-	107,10	-	107,71
16	-	161,19	-	164,00	-	162,51
17	4,15 ( <i>m</i> )	51,42	4,17 ( <i>m</i> , 1H)	52,60	4,15 ( <i>m</i> , 1H)	51,76
17 <sup>1</sup>	-	29,89	2,22 e 2,95( <i>m</i> , 2H)	31,60	2,00 e 2,78( <i>m</i> , 2H)	29,40
17 <sup>2</sup>	-	31,42	2,55( <i>m</i> , 2H)	32,00	2,30( <i>m</i> , 2H)	31,65
17 <sup>3</sup>	-	173,18	-	173,80	-	172,78
18	4,34 ( <i>m</i> )	50,36	4,56 ( <i>m</i> , 1H)	50,90	4,55 ( <i>m</i> , 1H)	50,35
18 <sup>1</sup>	1,84 ( <i>d</i> )	23,28	1,63 ( <i>d</i> , <i>J</i> = 7,0)	22,90	1,65 ( <i>m</i> )	22,65
19	-	172,63	-	173,00	-	172,43
20	8,60 ( <i>s</i> )	93,72	8,76 ( <i>s</i> ,1H)	95,00	8,60 ( <i>s</i> ,1H)	93,62

**Tabela 10** - Dados comparativos de RMN  $^{13}\text{C}$  da cadeia de fitil éster de *Sm-4* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) com o modelo Mo-8 fitol (MELOS et al., 2007) e a cadeia fitil éster de *Sm-3* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)



	<b>Mo-8</b>	<b>Sm-4</b>	<b>Sm-5</b>
<b>C</b>	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$
P1	59,40	61,69	61,53
P2	123,10	117,93	117,95
P3	140,10	143,02	142,69
P4	39,80	39,98	39,82
P5	25,10	25,17	25,02
P6	36,60	37,57	37,40
P7	32,70	32,93	32,76
P8	37,20	37,50	37,30
P9	24,50	24,60	24,42
P10	37,30	36,82	36,65
P11	32,60	32,79	32,62
P12	37,30	37,44	37,27
P13	24,70	24,95	24,76
P14	39,30	39,53	39,36
P15	27,90	28,14	27,95
P16	22,70	22,89	22,68
P17	22,60	22,80	22,64
P11 <sup>1</sup>	19,70	19,84	19,48
P7 <sup>1</sup>	19,70	19,90	19,70
P3 <sup>1</sup>	16,10	16,48	16,03

**Tabela 11-** Dados espetrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ / HMQC de *Sm-3* comparados com *Sm-4* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz, Hz).

	$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMQC		$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMQC	
	<i>Sm-3</i>		<i>Sm-4</i>	
C	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
1	142,34		142,04	
2	131,10		131,74	
3	136,82		12,07	
4	136,51		136,32	
6	155,55		151,06	
7	136,14		136,25	
8	145,25		145,21	
9	150,92		155,35	
11	138,14		137,85	
12	129,03		129,40	
13	129,14		129,70	
13 <sup>1</sup>	189,81		192,01	
13 <sup>3</sup>	169,77		173,56	
14	149,59		149,88	
15	105,10		107,71	
16	161,19		162,51	
17 <sup>3</sup>	173,18		172,78	
19	172,63		172,43	
CH				
3 <sup>1</sup>	129,19	7,95 (dd, $J=17,85,$ 11,48)	129,10	8,01 (dd, $J=18,0,$ 11,5)
5	97,66	9,35 (s)	97,92	9,58 (s)
10	104,59	9,51 (s)	104,24	9,46 (s)
13 <sup>2</sup>	64,90	6,30 (s)	89,00	-
17	51,42	4,15 (m)	51,76	4,15 (m)
18	50,36	4,34 (m)	50,35	4,55 (m)
20	93,72	8,60 (s)	93,62	8,60 (s)
CH <sub>2</sub>				
3 <sup>2</sup>	123,11	6,27 (trans) ( <i>d</i> , $J=17,95$ ) e 6,18 ( <i>cis</i> ) ( <i>d</i> , $J=11,10$ )	122,82	6,28 (trans) ( <i>d</i> , $J=18,0$ ) e 6,17 ( <i>cis</i> ) ( <i>d</i> , $J=11,5$ )
8 <sup>1</sup>	19,60	3,63 (m)	19,70	3,71 (s)
17 <sup>1</sup>	29,89		29,40	
17 <sup>2</sup>	31,42		31,65	
CH <sub>3</sub>				
2 <sup>1</sup>	12,26	3,39 (s)	12,07	3,46 (s)
7 <sup>1</sup>	11,35	3,19 (s)	11,25	3,22 (s)
8 <sup>2</sup>	17,52	1,66 (m)	17,40	1,68 (t)
12 <sup>1</sup>	12,32	3,69 (s)	12,26	3,60 (s)
13 <sup>4</sup> (OMe)	53,07	3,91 (s)	51,90	3,88 (s)
18 <sup>1</sup>	23,28	1,84 (d)	23,65	1,65 (m)

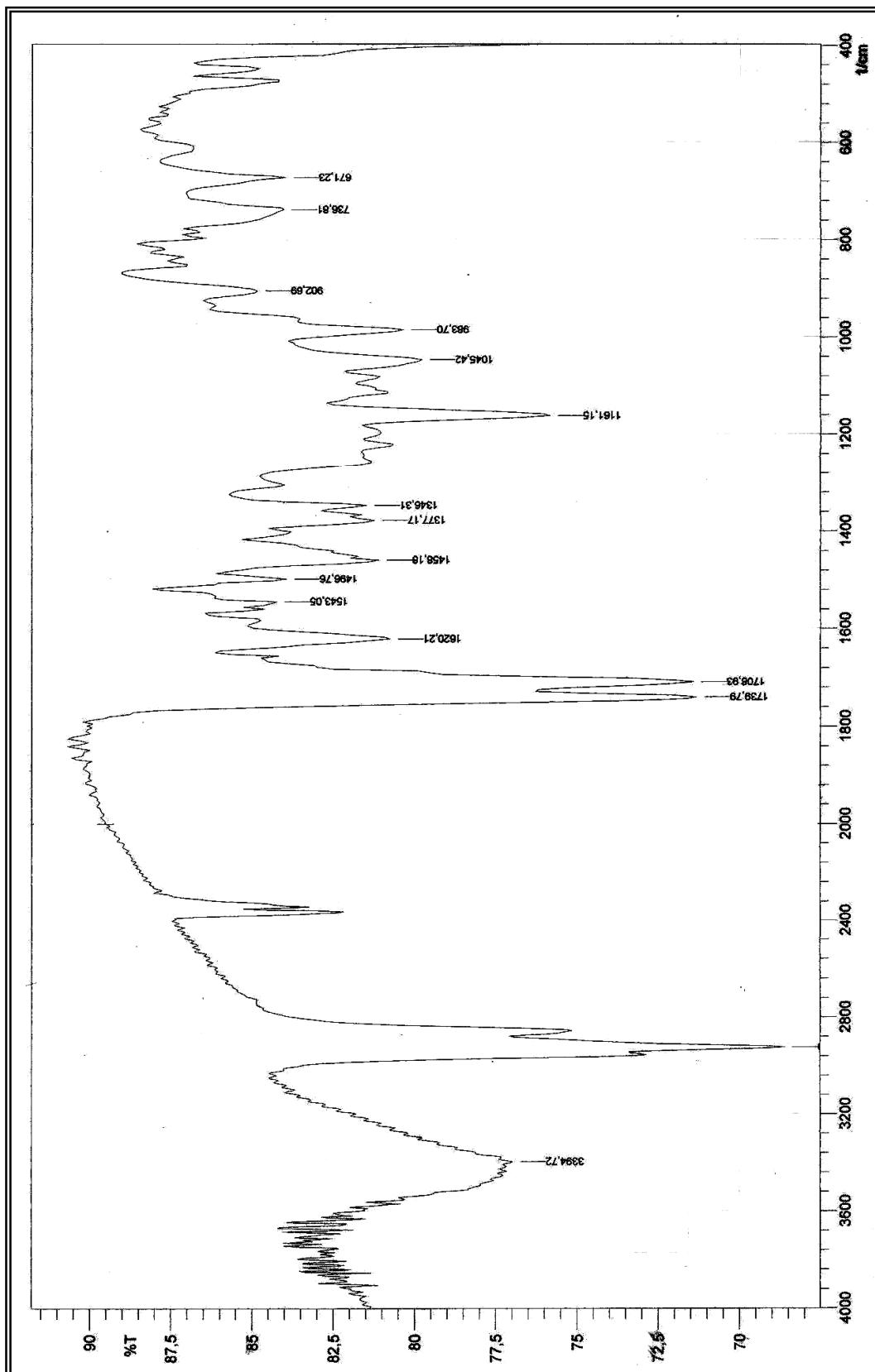


Figura 39- Espectro de IV ( $\sqrt{\text{KBr}}$ , cm<sup>-1</sup>) de Sm-4

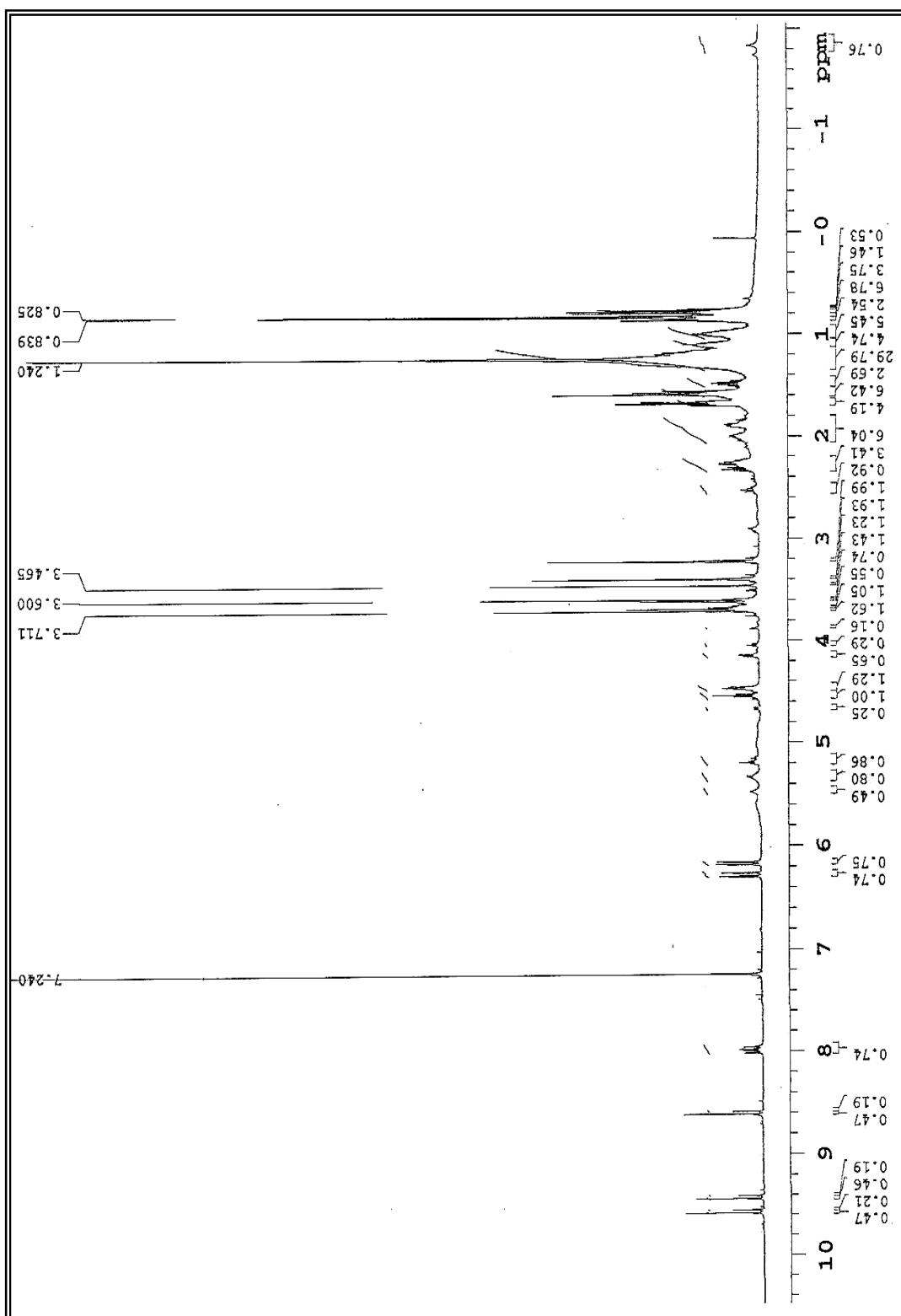
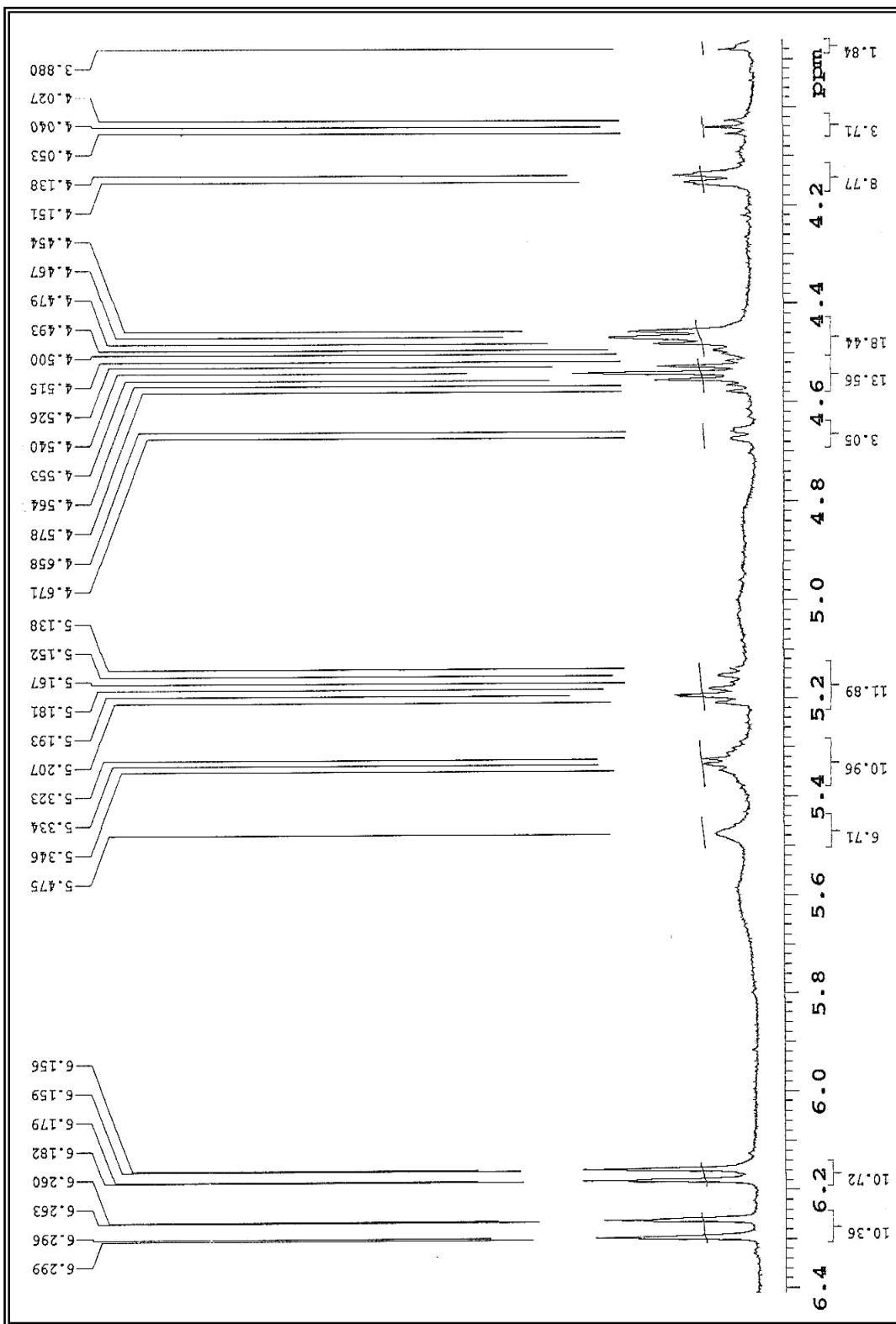
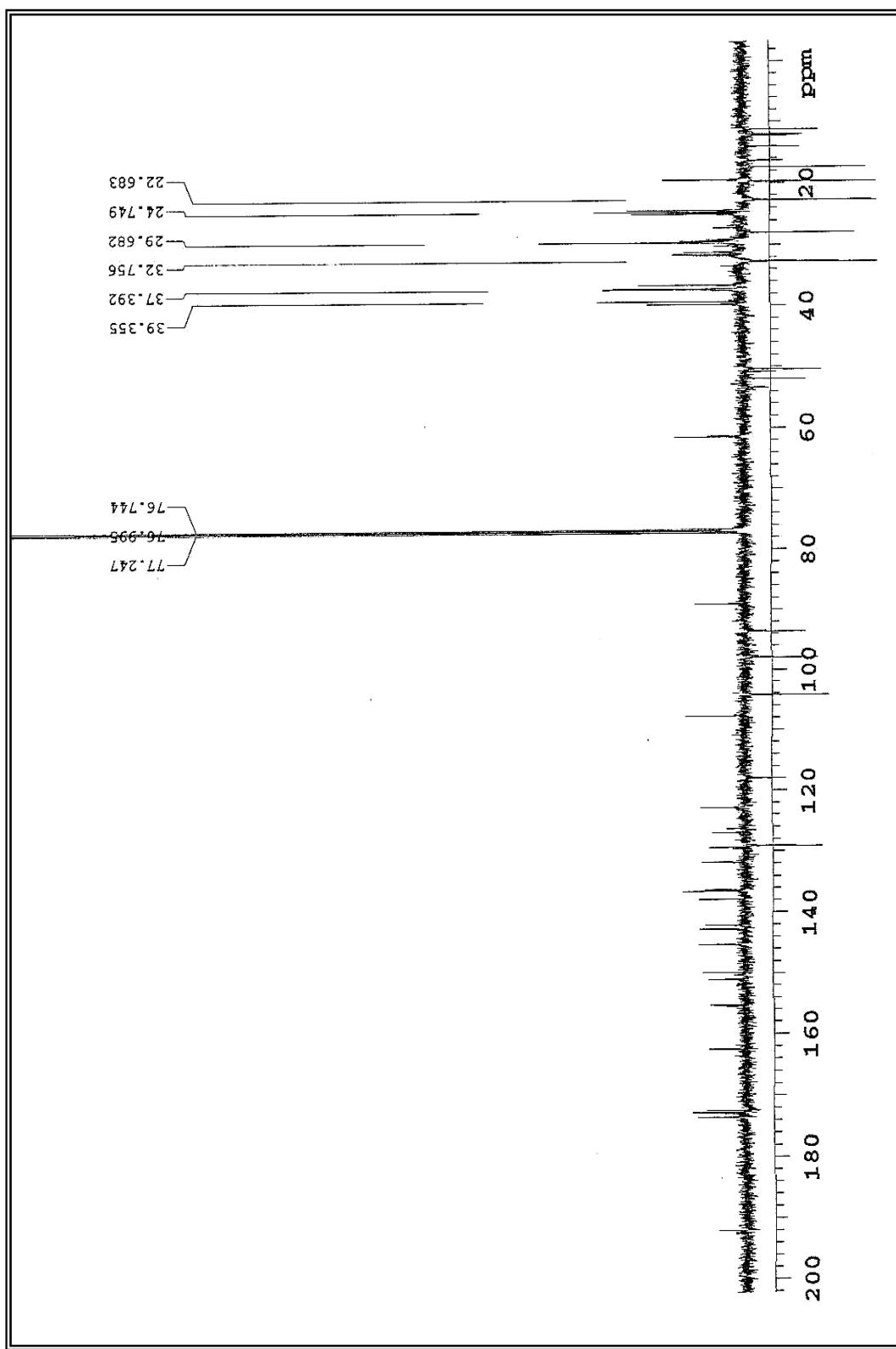


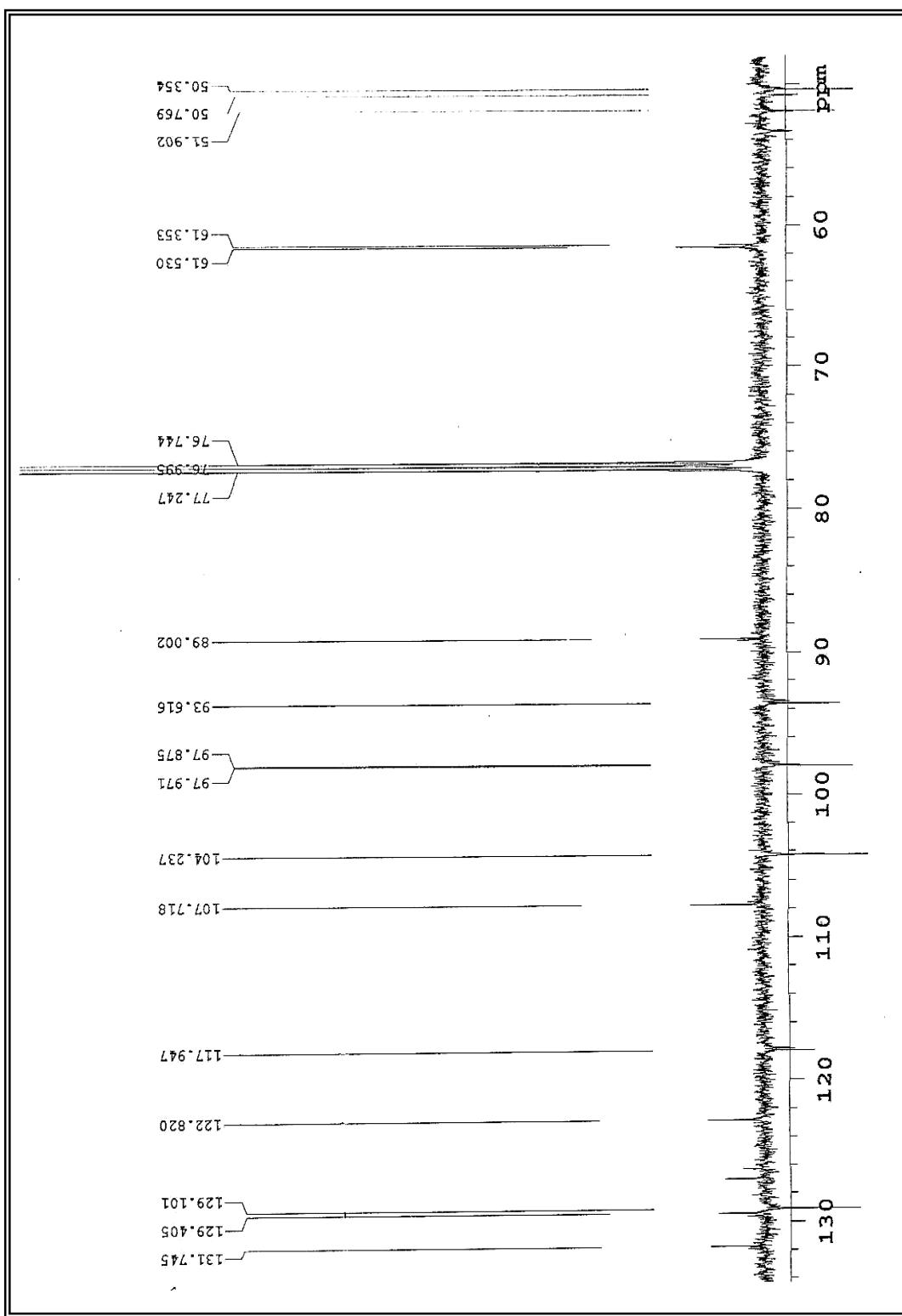
Figura 40- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-4*



**Figura 41** - Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de Sm-4



**Figura 42-** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-4*



**Figura 43-** Expansão espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-4*

#### 4.1.5 – Identificação Estrutural de *Sm-5*

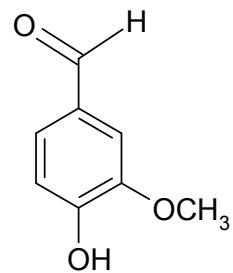
Analizando-se o espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 44, pág. 143) e sua expansão (Figura 45, pág. 144) de *Sm-5*, pôde-se propor que esta substância possui em sua estrutura um grupo metoxila e outro aldeído. O primeiro foi definido pela presença de um simpleto com integração para três hidrogênios em  $\delta$  3,95 e o segundo grupo apresentou-se como um simpleto em  $\delta$  9,81 com integração para um hidrogênio, sendo típico de hidrogênio de grupo funcional aldeído (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). É sugerido para *Sm-5* um sistema ABX ao exibir: um duplo dupleto com integração para um hidrogênio em  $\delta$  7,41 acoplando *ortho* ( $J = 8,4$  Hz) e *meta* ( $J = 1,8$  Hz), um dupleto com integração para um hidrogênio em  $\delta$  7,02 com acoplamento *ortho* ( $J = 8,5$  Hz) e outro dupleto em  $\delta$  7,40 com integração para um hidrogênio em acoplamento *meta* ( $J = 1,7$  Hz) (Tabela 13, pág. 142).

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT (Figura 46, pág. 145) fortalece as sugestões anteriores da presença de grupo metoxila e aldeído em *Sm-5* ao exibir uma absorção característica de carbonila de aldeído em  $\delta$  190,91, bem como um sinal em  $\delta$  56,10 referente a carbono de grupo metoxila. Este espectro mostrou ainda absorções para três carbonos metínicos e três para carbonos não hidrogendos, o que corrobora com a sugestão anterior, dada pelo espectro de RMN  $^1\text{H}$ , de que a substância em análise apresenta um sistema ABX, ou seja, um anel aromático tri substituído. Comparações dos dados espectrais de *Sm-5* com Mo-9 da literatura (Tabela 12, pág. 141) permitiram propor que *Sm-5* trata-se do *m*-metoxi-*p*-hidroxi-benzaldeido.

O espectro bidimensional de correlação heteronuclear HMBC (Figura 49, pág. 148) e suas expansões (Figuras 50 e 51, pág. 149) mostraram acoplamento a três ligações ( $J^3$ ) entre os hidrogênios do grupo metoxila ( $\delta_{\text{H}}$  3,95) com o carbono C-3 ( $\delta_{\text{C}}$  147,11) do anel aromático, e o espectro de correlação homonuclear NOESY (Figura 52, pág. 150) evidenciou o acoplamento espacial entre os hidrogênios do grupo metoxila ( $\delta_{\text{H}}$  3,95) com o hidrogênio da posição C-2 ( $\delta_{\text{C}}$  7,40), o que permitiu definir que o grupo metoxila na molécula de *Sm-5* se encontra em posição meta em relação ao grupo funcional aldeído.

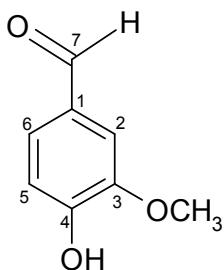
Espectros bidimensionais utilizando as técnicas COSY (Figura 47, pág. 146) e HMQC (Figura 48, pág. 147), juntamente com os dados de HMBC e NOESY e comparações com dados da literatura (FRANÇA, 2002), ratificaram a proposta de que

Sm-5 trata-se do *m*-metoxi-*p*-hidroxi-benzaldeido, comercialmente conhecido como vanilina, já isolado de *Sidastrum paniculatum* (Malvaceae).

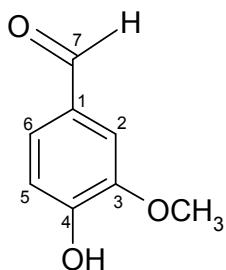


*m*-metoxi-*p*-hidroxi-benzaldeido

**Tabela 12:** Dados comparativos de RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C de *Sm-5* ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, 200 e 50 MHz respectivamente) com o modelo Mo-9 ( $\delta$ , C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 500 e 125 MHz) (FRANÇA, 2002)

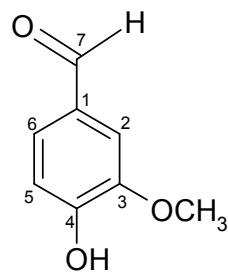


Sm-5

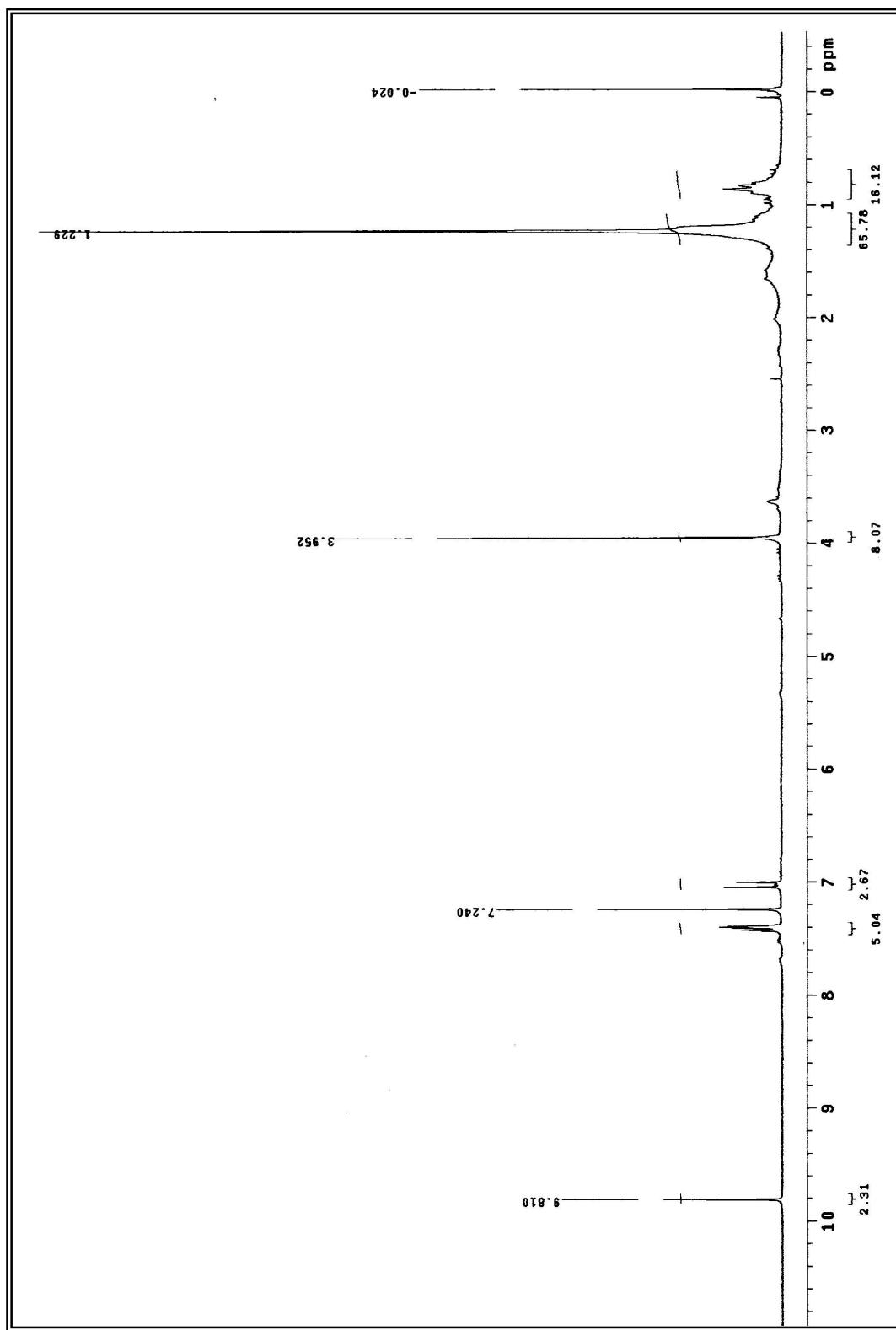


Mo-9

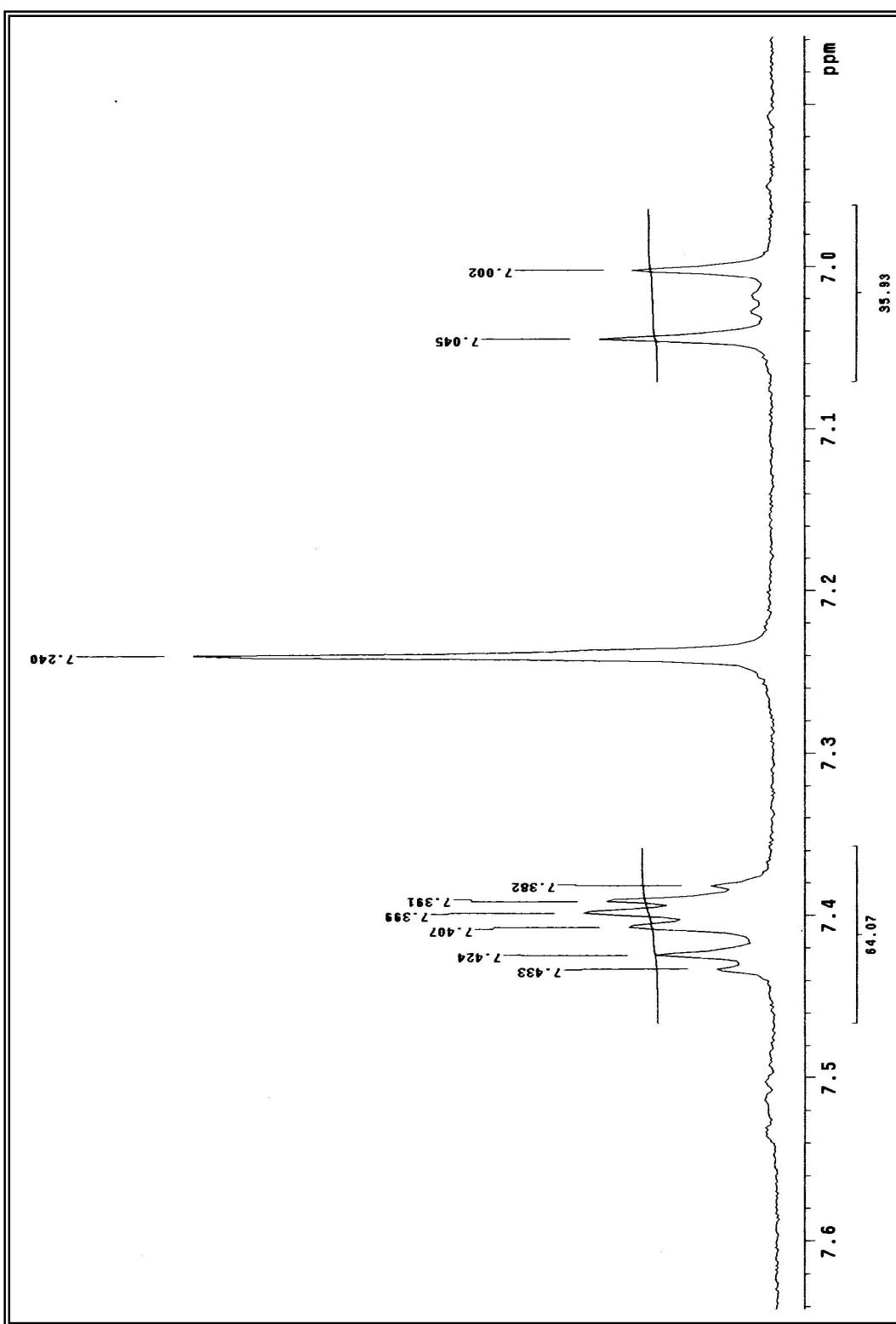
Sm-5			(FRANÇA, 2002)	
C	$\delta_c$	$\delta_H$	$\delta_c$	$\delta_H$
1	129,91	-	129,9	-
2	108,66	7,40 (d, $J = 1,70$ Hz)	108,7	7,38 (d, $J = 1,60$ Hz)
3	147,11	-	147,1	-
4	151,61	-	151,7	-
5	114,33	7,02 (d, $J = 8,50$ Hz)	114,4	7,00 (d, $J = 8,40$ Hz)
6	127,58	7,41 (dd, $J = 8,50$ e $1,70$ Hz)	127,5	7,39 (dd, $J = 8,40$ e $1,60$ Hz)
7	190,91	9,81 (s)	190,9	9,81(s)
OCH <sub>3</sub>	56,10	3,95 (s)	56,1	3,96(s)

**Tabela 13:** Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 e 50MHz) de *Sm-5*

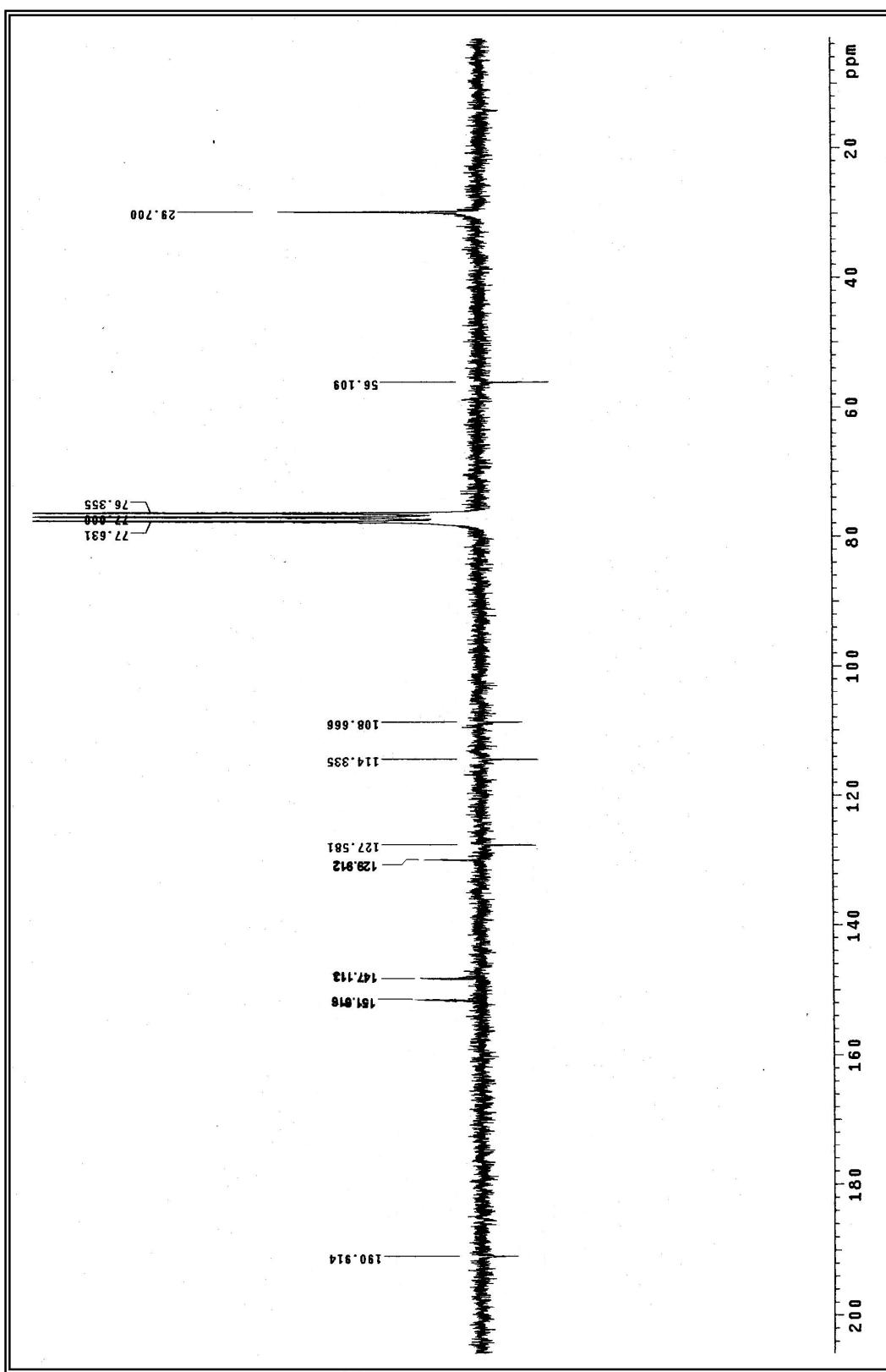
		$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMQC	$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMBC	$^1\text{H} \times ^1\text{H}$ COSY	$^1\text{H} \times ^1\text{H}$ NOESY
C	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$J^2$	$J^3$	-
1	129,91	-	H-7	H-5	-
2	108,66	7,40 (d, $J = 1,70$ Hz)	-	H-6	H-7, OCH <sub>3</sub>
3	147,11	-	-	H-5, OCH <sub>3</sub>	-
4	151,61	-	-	-	-
5	114,33	7,02 (d, $J = 8,50$ Hz)	-	H-1, H-3	H-6
6	127,58	7,41 (dd, $J = 8,50$ e 1,70 Hz)	-	H-2	H-5 H-7
7	190,91	9,81 (s)	-	-	H-2, H-6
OCH <sub>3</sub>	56,10	3,95 (s)	-	-	H-2



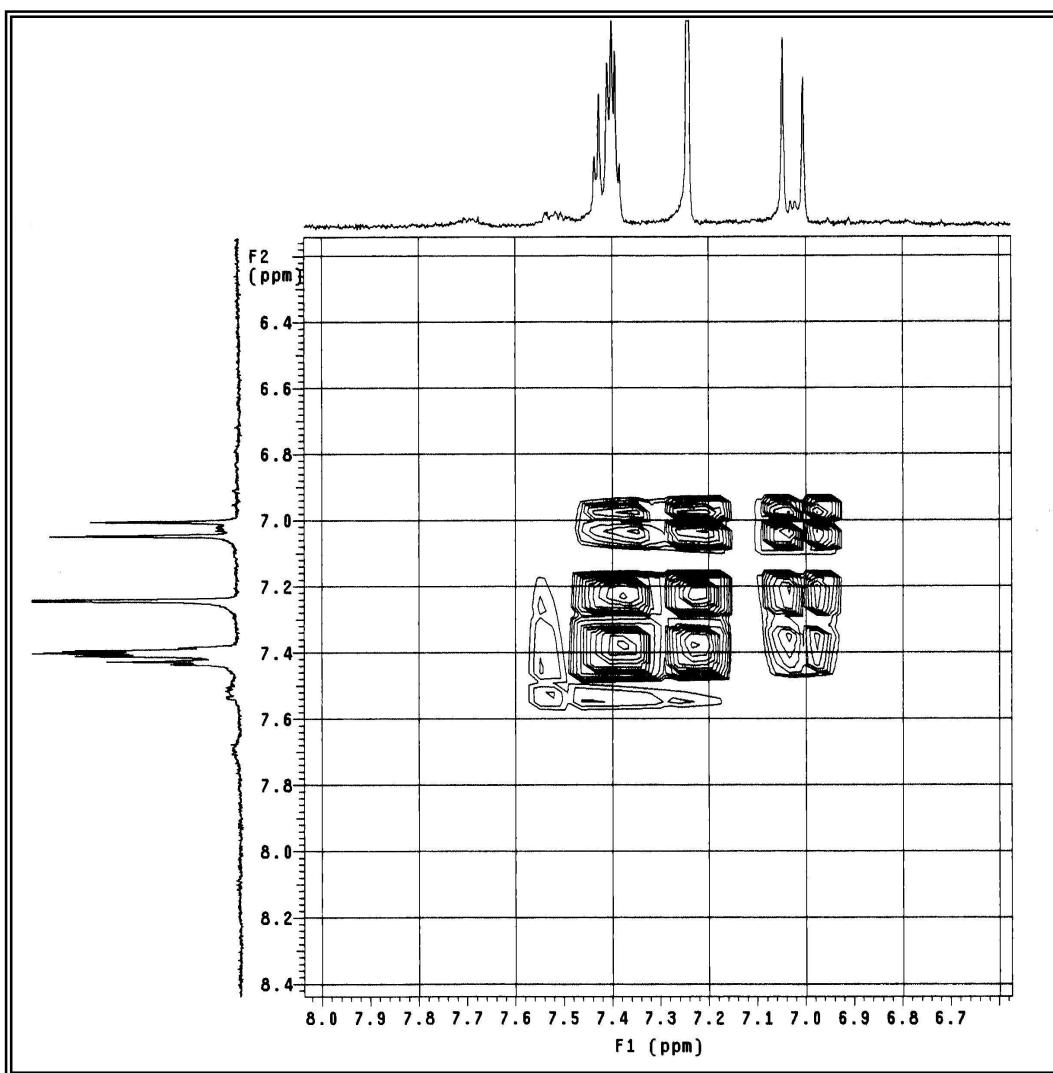
**Figura 44** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de *Sm-5*



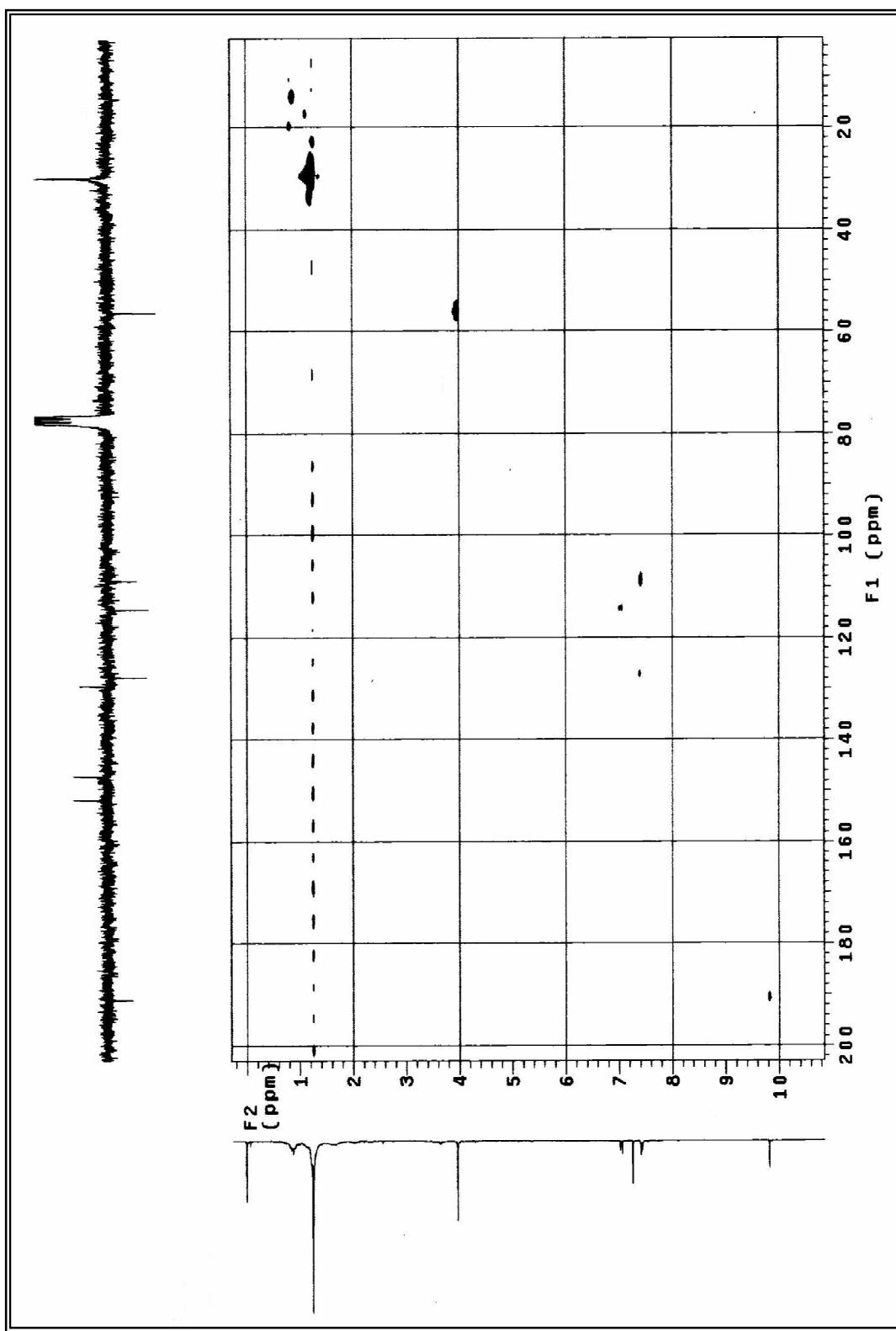
**Figura 45** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de *Sm-5*



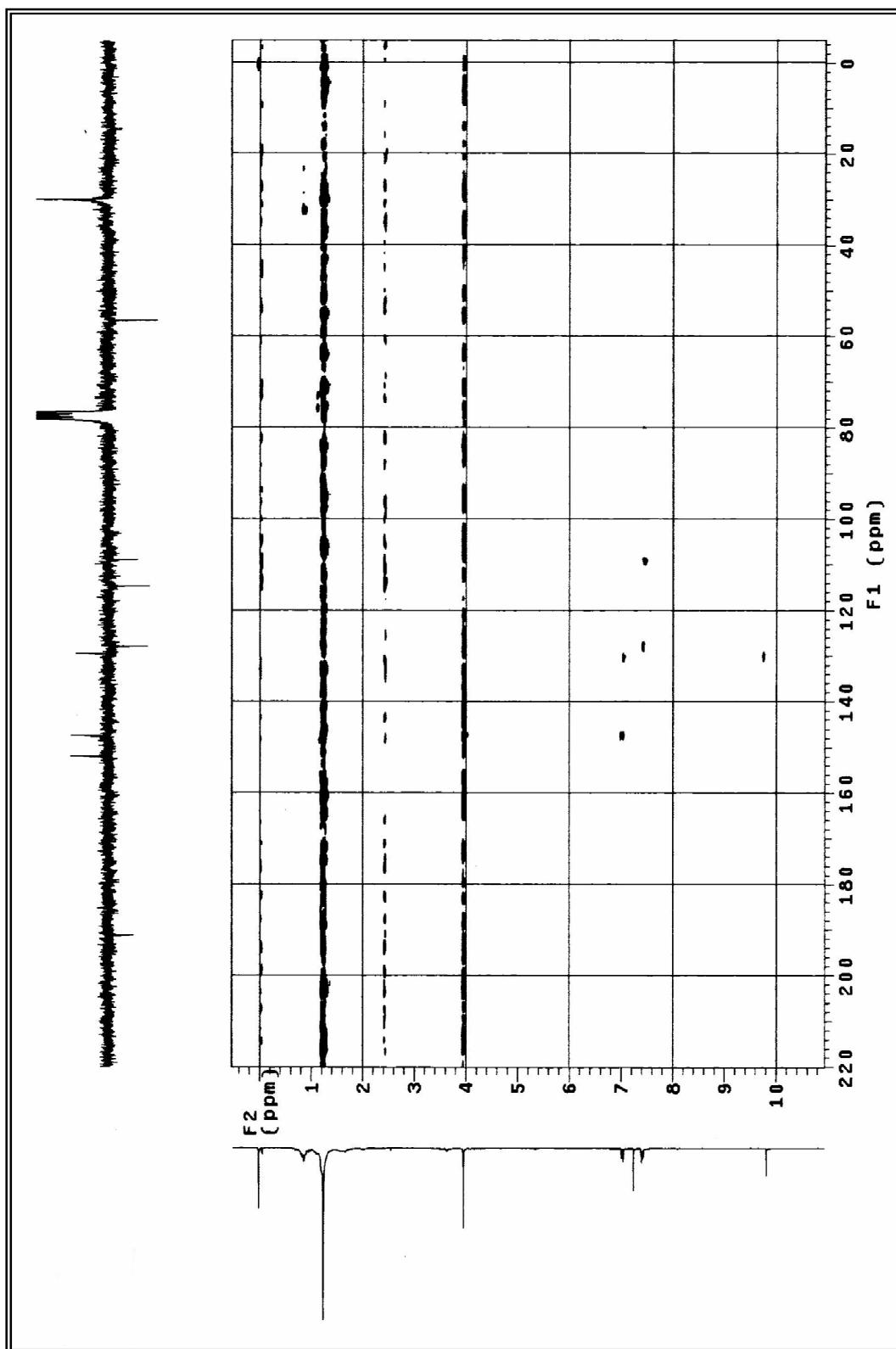
**Figura 46** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz) de *Sm-5*



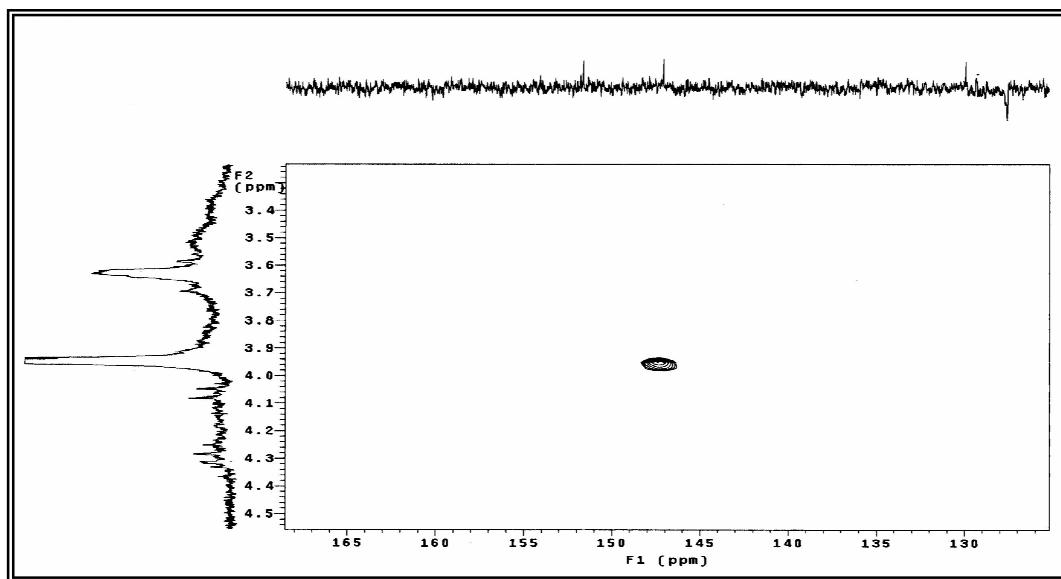
**Figura 47** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de *Sm-5*



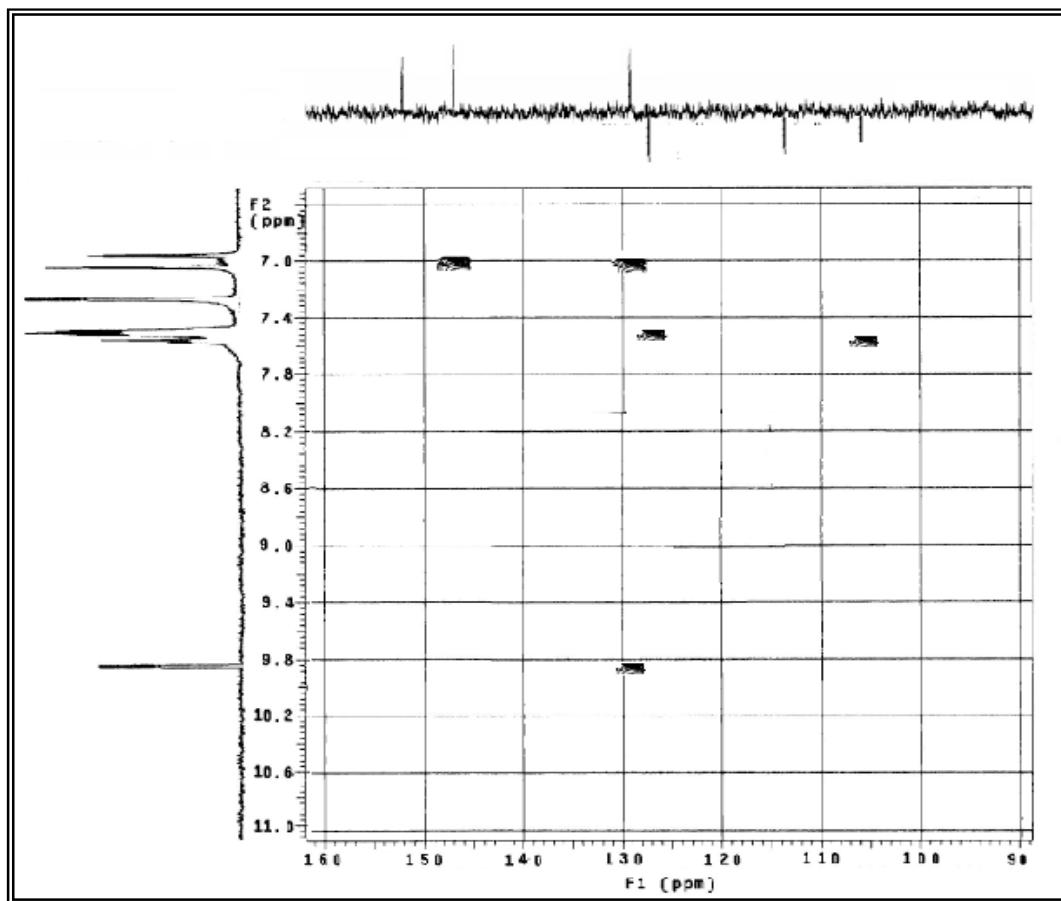
**Figura 48** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de *Sm-5*



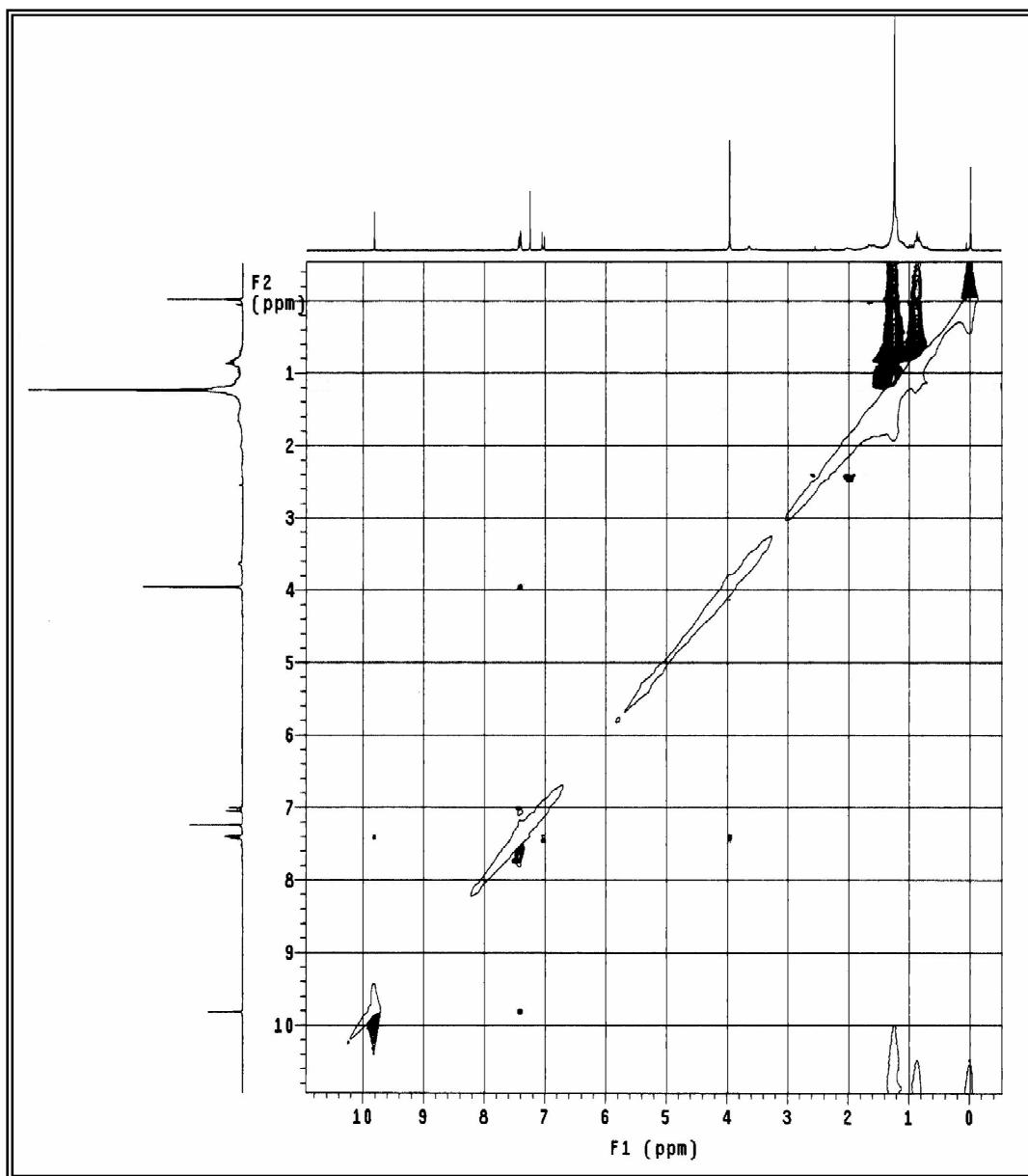
**Figura 49** – Espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de *Sm-5*



**Figura 50** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de *Sm-5*



**Figura 51** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de *Sm-5*



**Figura 52** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  NOESY ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz) de *Sm-5*

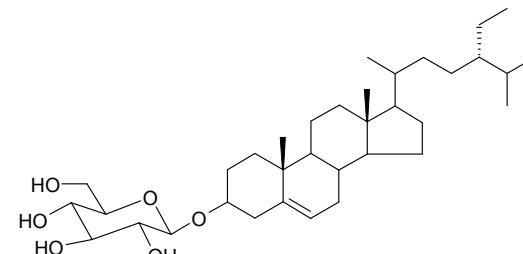
#### 4.1.6 Identificação Estrutural de *Sm-6*

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  da substância codificada como *Sm-6* (Figura 53 a 56, p 154 a 156) mostrou um conjunto de absorções entre  $\delta_{\text{H}}$  0,67 e  $\delta_{\text{H}}$  1,40 comumente atribuídas a hidrogênios metílicos de triterpenos e esteroides. Um duplo em  $\delta_{\text{H}}$  5,05 com  $J = 7,6$  Hz sugeriu a presença de unidade de glicose com configuração  $\beta$  (KASAI et al., 1987). Um multipleto em  $\delta_{\text{H}}$  3,96, referente ao hidrogênio carbinólico, permitiu propor a existência de unidade osídica no C-3. Esta sugestão fundamenta-se no deslocamento para campo baixo do H-3 ( $\delta_{\text{H}}$  3,96) quando comparado com o mesmo hidrogênio na aglicona (KOJIMA et al., 1990). Adicionalmente, o espectro de RMN  $^1\text{H}$  revelou um multipleto em  $\delta_{\text{H}}$  5,35, o qual é típico do hidrogênio olefínico 6 de esteroides (AHMED et al., 1992).

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 57 a 62, pág. 157 a 160) corroborou com tais sugestões ao exibir valores entre  $\delta_{\text{C}}$  12,08 e  $\delta_{\text{C}}$  20,09, característicos de carbonos de metilas em esteróides. A presença da unidade de açúcar também pode ser reafirmada pelo pico em  $\delta_{\text{C}}$  102,56, cujo valor encontra-se na faixa de absorção usualmente atribuída ao carbono anomérico da glicose (AQUINO et al., 1988). Absorções em  $\delta_{\text{C}}$  140,88 e  $\delta_{\text{C}}$  121,91 correspondem, respectivamente, aos carbonos 5 e 6 do esqueleto de esteróides como o sitosterol.

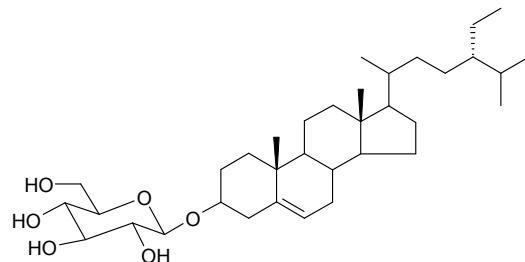
Os dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de *Sm-6* foram comparados com valores de substâncias já isoladas (Tabela 14, pág. 152), permitindo identificá-la como sitosterol-3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosídeo (*Sm-6*) (Tabela 15, pág. 153), substância isolada pela primeira vez no gênero *Sidastrum*.

**Tabela 14** – Dados comparativos de *Sm-6* ( $\delta_{\text{C}}$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 500 MHz) com dados da literatura ( $\delta$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 400 MHz) (KOJIMA et al., 1990).



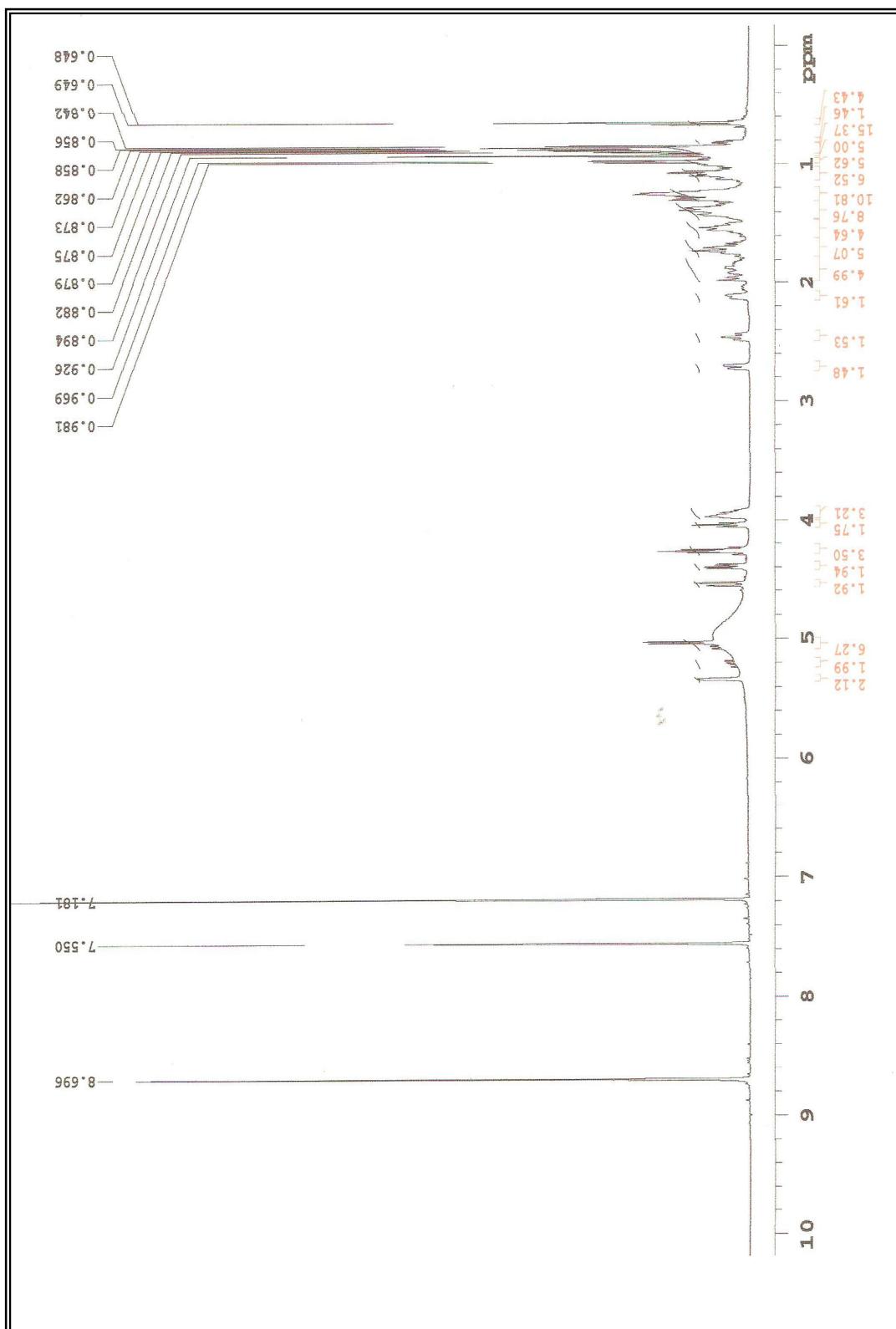
	<b><i>Sm-6</i></b>		<b>sitosterol-3-<i>O</i>-<math>\beta</math>-D-glicopiranósideo</b>	<b>Sitosterol</b>
C	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$
5	140,96		141,0	140,7
10	37,51		37,0	36,5
13	42,52		42,4	42,3
CH				
3	78,16	78,3	71,8	
6	121,91	122,0	121,7	
8	32,10	32,1	31,9	
9	50,39	50,4	50,1	
14	56,87	57,0	56,8	
17	56,18	56,3	56,0	
20	36,41	36,5	36,1	
24	46,09	46,1	45,8	
25	29,53	29,5	29,1	
1'	102,61	102,6	-	
2'	75,35	75,4	-	
3'	78,63	78,7	-	
4'	71,75	71,7	-	
5'	78,47	78,5	-	
CH <sub>2</sub>				
1	36,96	37,6	37,2	
2	30,29	30,3	31,6	
4	39,38	39,4	42,3	
7	34,25	32,2	31,9	
11	21,31	21,4	21,1	
12	39,99	40,0	39,8	
15	24,53	24,6	24,3	
16	28,55	28,7	28,2	
22	34,25	34,3	33,9	
23	26,47	26,4	26,0	
28	23,44	23,4	23,0	
6'	62,89	62,9	-	
CH <sub>3</sub>				
18	12,78	12,0	11,9	
19	19,03	19,3	19,4	
21	18,98	19,1	18,8	
26	19,24	19,5	19,8	
27	19,42	20,1	19,0	
29	12,00	12,2	12,0	

**Tabela 15** – Dados de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT e  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 e 500 MHz, respectivamente) da substância *Sm-6*

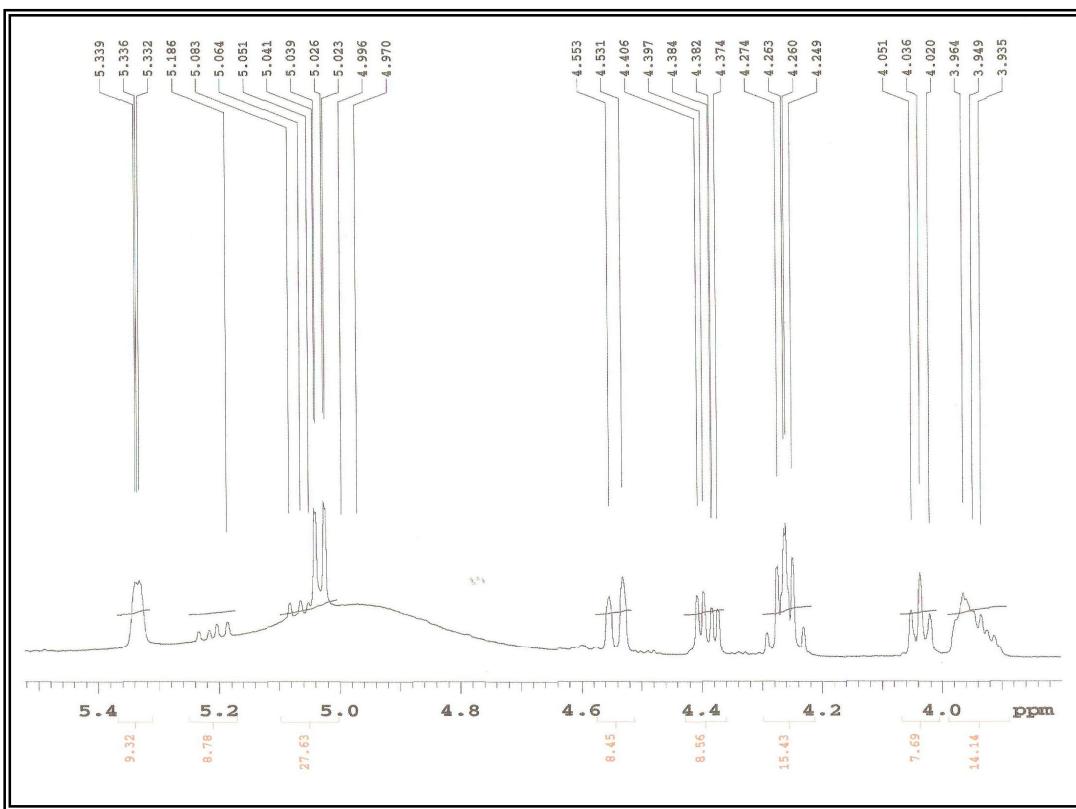


**(*Sm-6*) Sitosterol-3-O- $\beta$ -D-glicopiranosídeo**

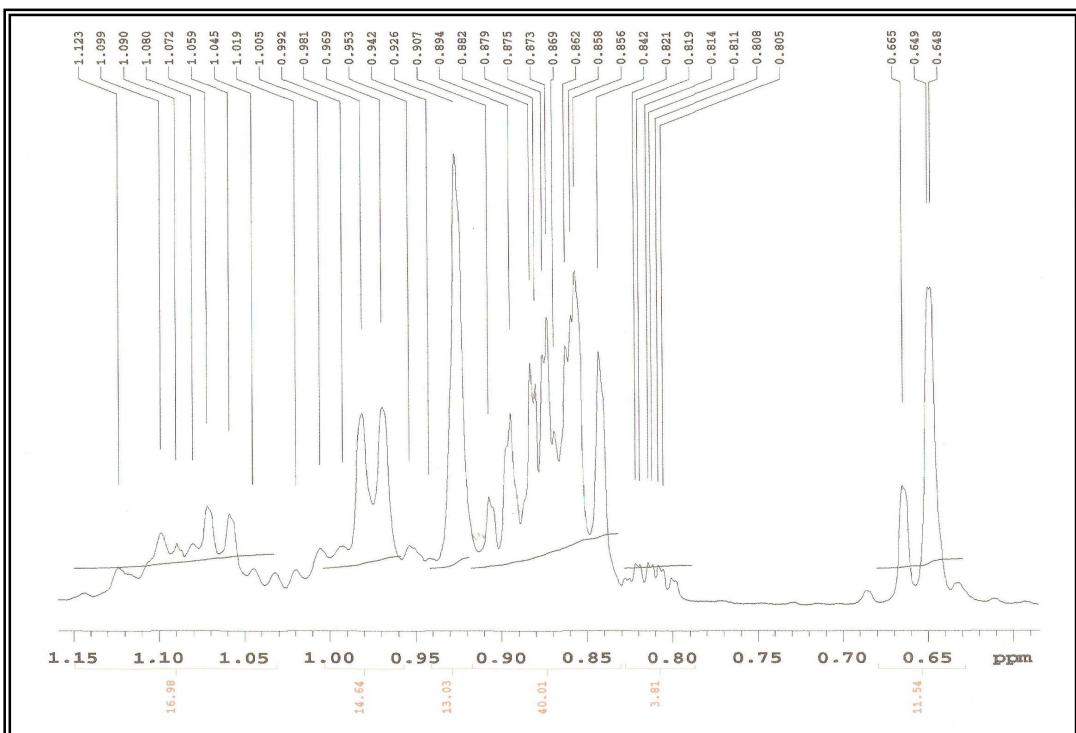
C	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
5	140,96	
10	37,51	
13	42,52	
CH		
3	78,16	3,98 (m)
6	121,91	5,31 (m)
8	32,10	
9	50,39	
14	56,87	
17	56,18	
20	36,41	
24	46,09	
25	29,53	
1'	102,61	
2'	75,35	
3'	78,63	
4'	71,75	4,27 (t)
5'	78,47	4,04 (m)
CH <sub>2</sub>		
1	36,96	
2	30,29	
4	39,38	
7	34,25	
11	21,31	
12	39,99	
15	24,53	
16	28,55	
22	34,25	
23	26,47	
28	23,44	
6'	62,89	4,57 (dd, $J = 12$ e 2,2 Hz) 4,43 (dd, $J = 12$ e 5 Hz)
CH <sub>3</sub>		
18	12,78	0,63 (s)
19	19,03	0,95 (s)
21	18,98	0,98 (d)
26	19,24	0,90 (s)
27	19,42	0,87 (d)
29	12,00	0,84 (d)



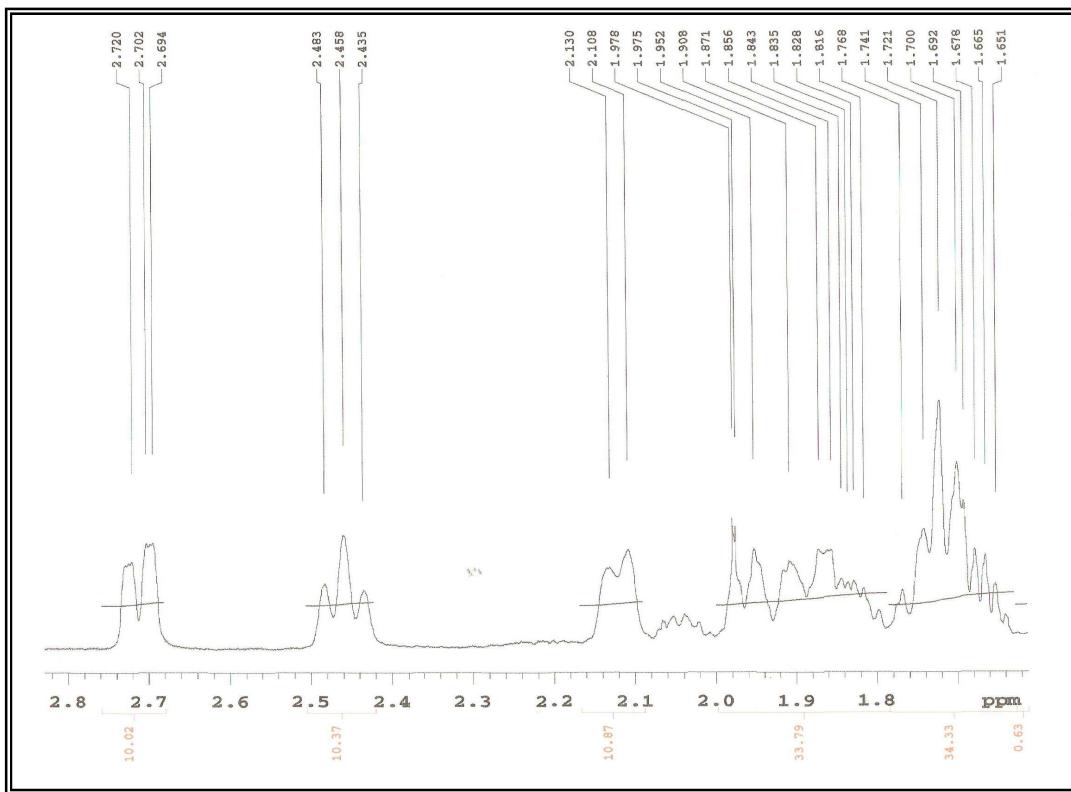
**Figura 53** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-6*



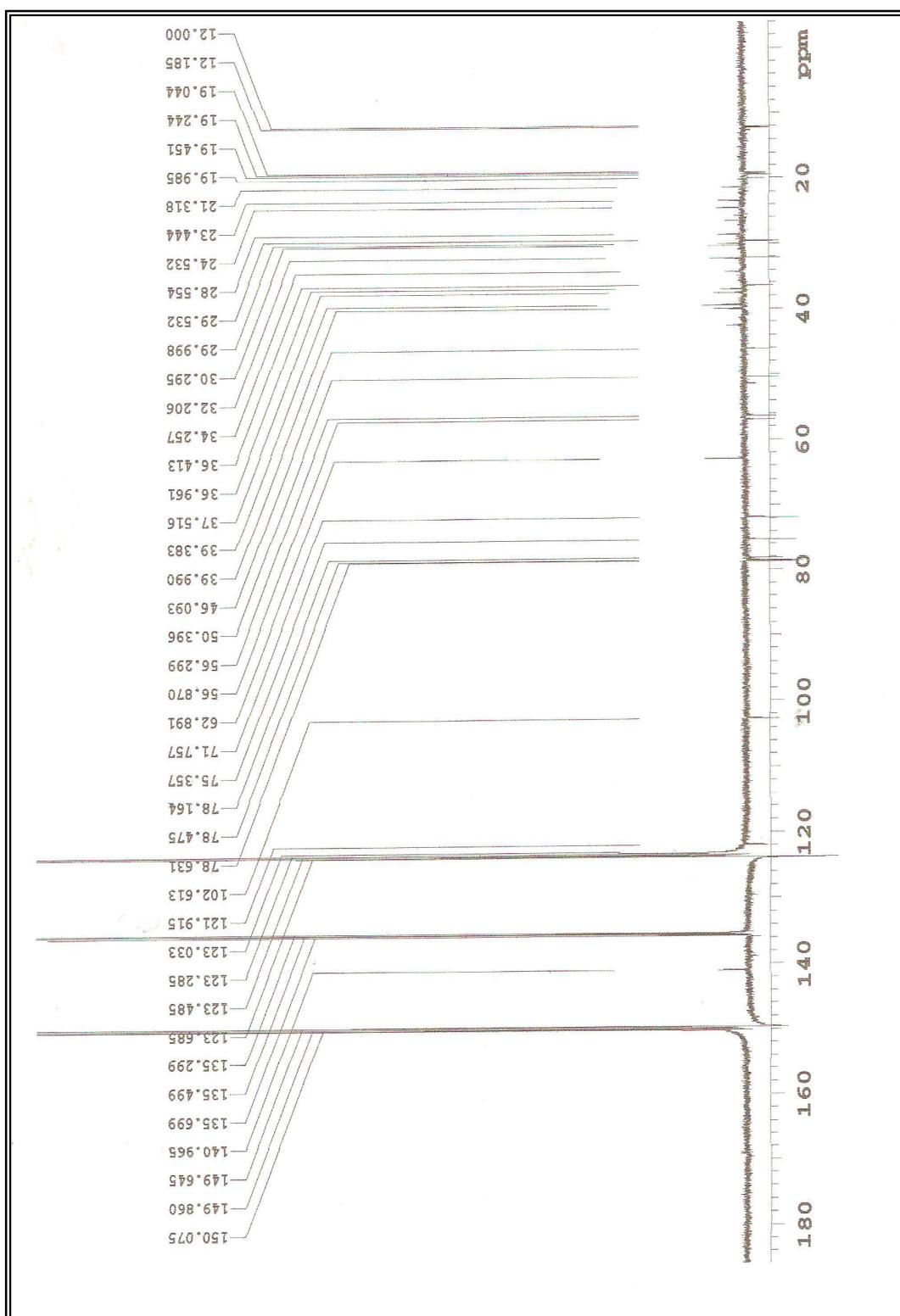
**Figura 54** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-6*



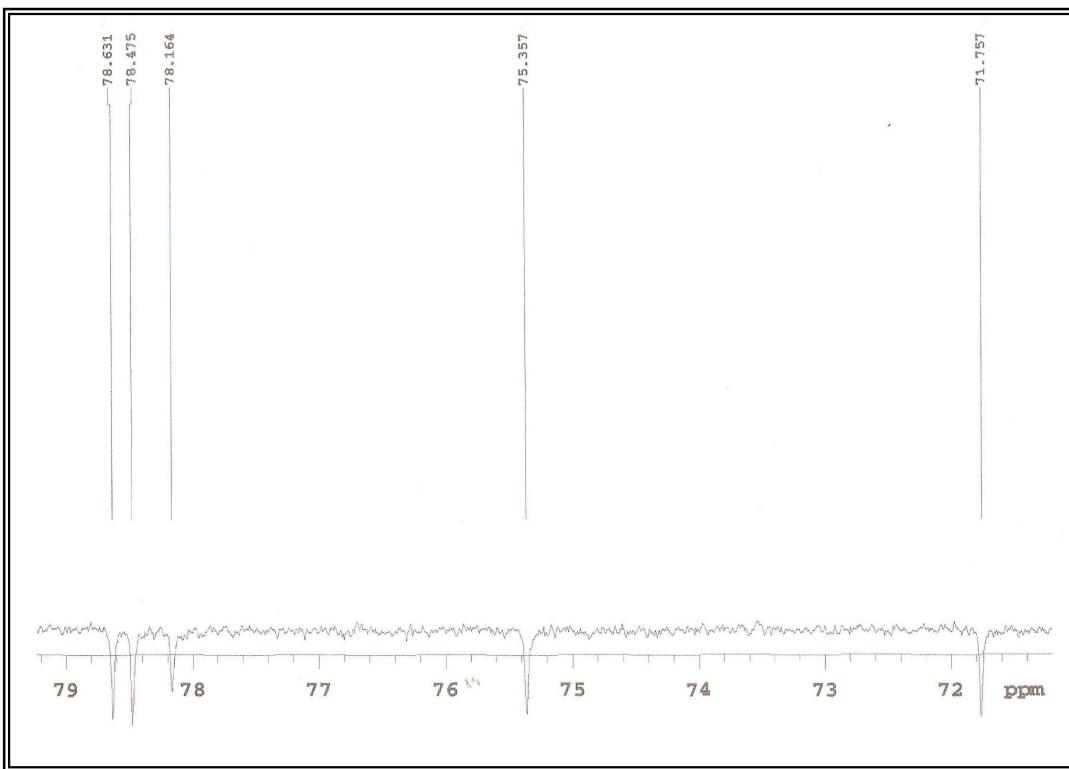
**Figura 55** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-6*



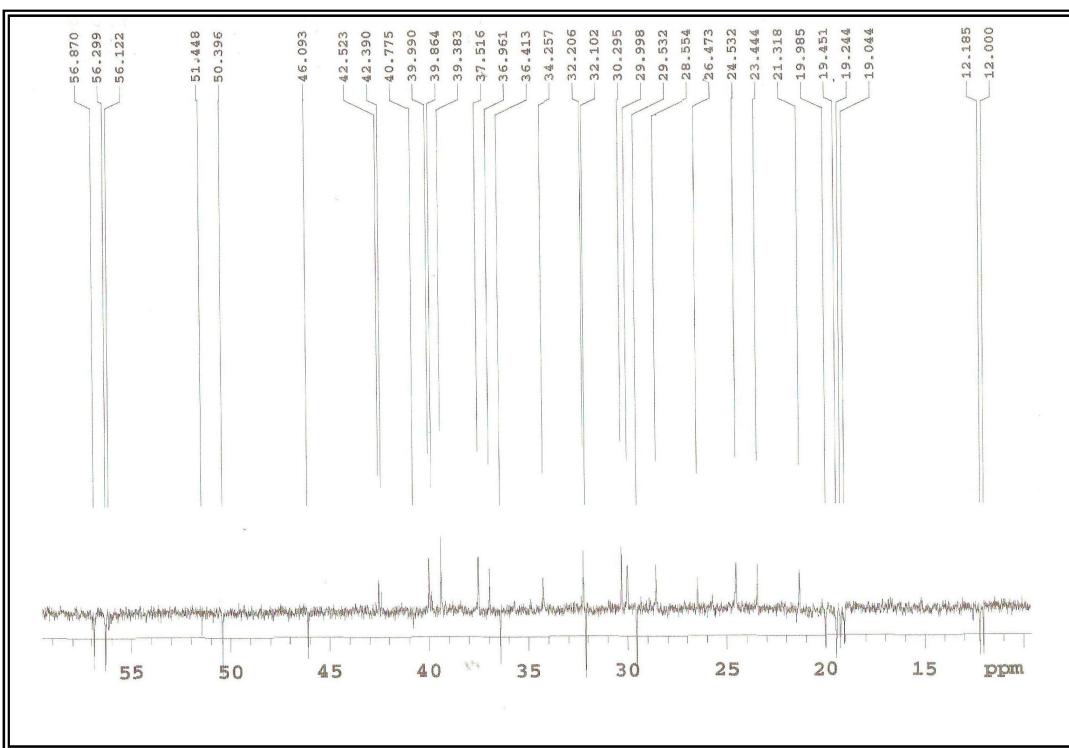
**Figura 56** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-6*



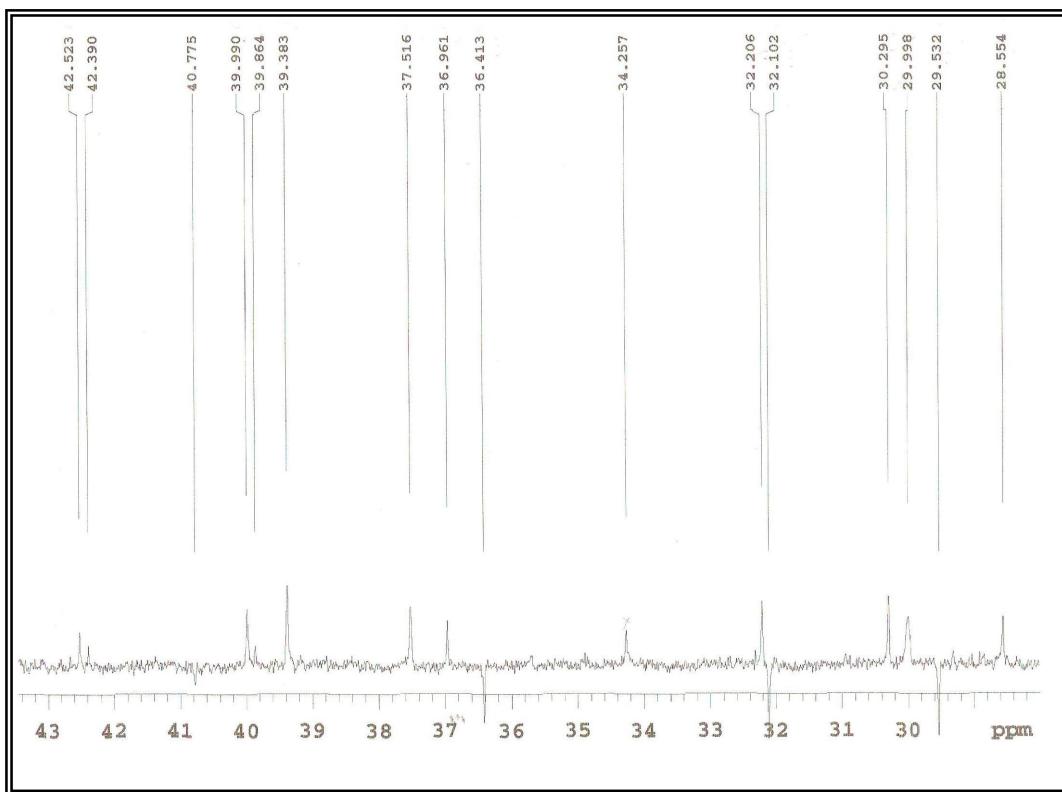
**Figura 57** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-6*



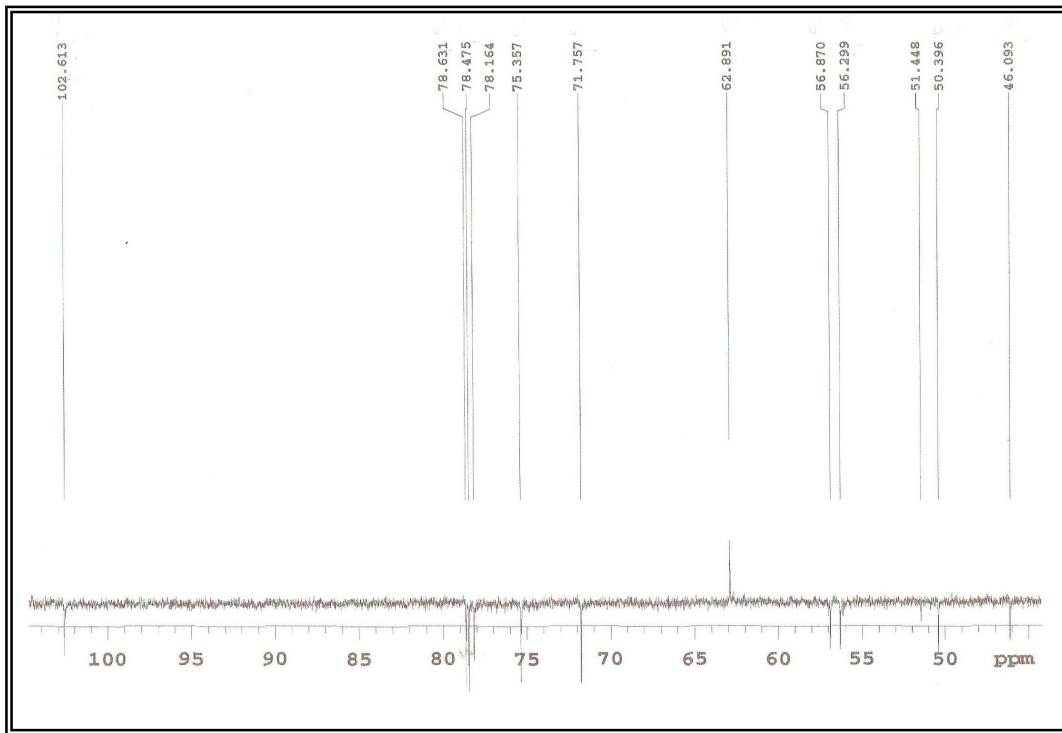
**Figura 58** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-6*



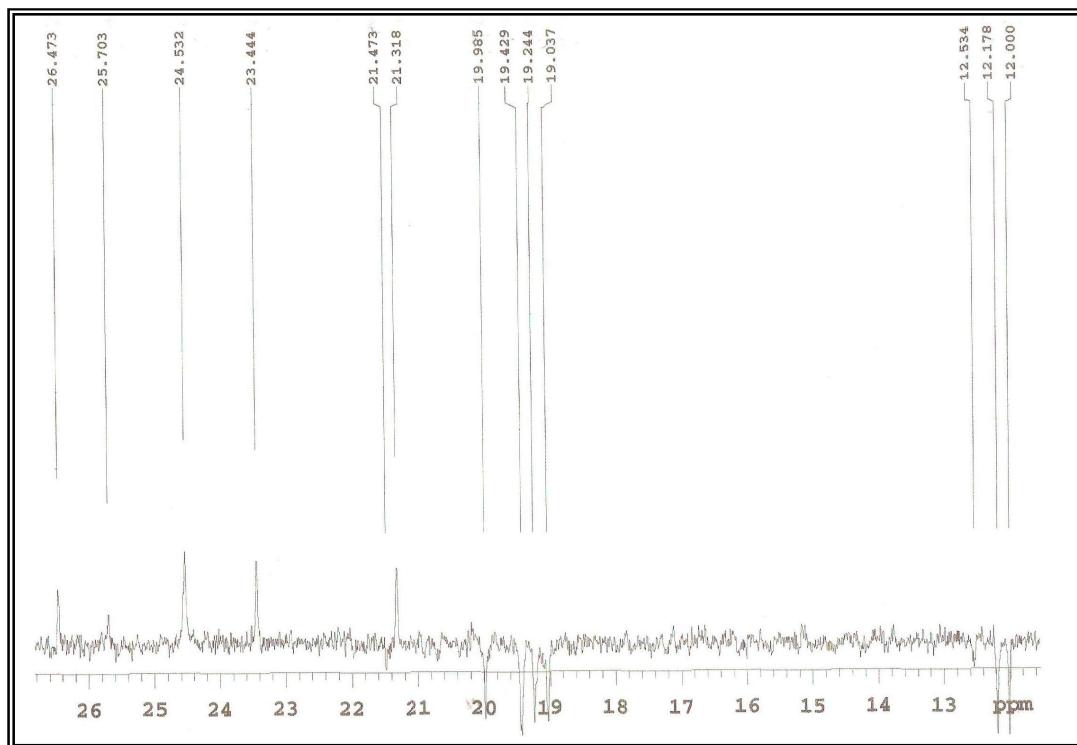
**Figura 59** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-6*



**Figura 60** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-6*



**Figura 61** – Expansão 4 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-6*

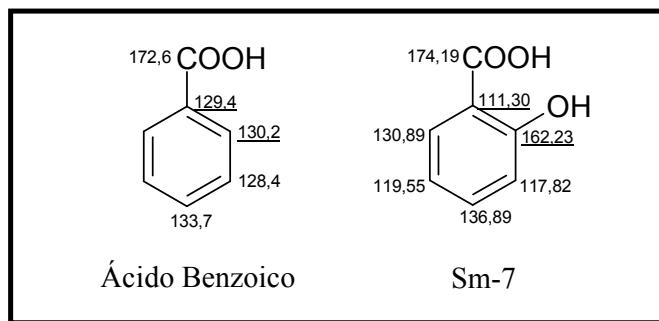


**Figura 62 –** Expansão 5 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-6*

#### 4.1.7 Identificação Estrutural de *Sm-7*

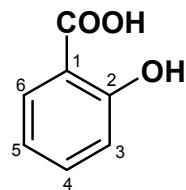
A substância *Sm-7* apresentou-se na forma de cristais transparentes em agulhas. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  e suas expansões (Figura 64 e 65, p. 164 e 165) mostrou absorções na região de hidrogênios aromáticos, sendo evidenciados um duplo dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  7,91 e um duplo triplo em  $\delta_{\text{H}}$  6,91, um duplo triplo em  $\delta_{\text{H}}$  7,5 e um duplo dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  6,99. No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT (Figura 66, pág. 166) registrou-se absorções para sete carbonos, sugerindo tratar-se de uma substância com anel aromático, possivelmente com dois substituintes, pelo fato de mostrar uma absorção em  $\delta_{\text{C}}$  174,19 semelhante ao deslocamento químico de carbonila de ácidos aromáticos (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000), bem como uma outra em  $\delta_{\text{C}}$  162,23, cujo valor para campo baixo, quando comparados com carbonos aromáticos não substituídos, sugeriu um grupo substituinte oxigenado. Além destas absorções, observou-se ainda outro valor referente a carbono não hydrogenado e quatro carbonos metínicos, o que reforça a sugestão de dois substituintes no anel.

Analisando-se os espectros de correlação bidimensional  $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -COSY (Figuras 71 e 72, pág. 171 e 172) tornou-se possível determinar o acoplamento entre o duplo dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  6,99 com as multiplicidades referentes ao duplo triplo em  $\delta_{\text{H}}$  7,50; Duplo triplo em  $\delta_{\text{H}}$  6,91 com a absorção em  $\delta_{\text{H}}$  7,5 (duplo dupletos) e, igualmente, com o duplo dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  7,91. Os espectros de HMQC (Figuras 67 e 68, pág. 167 e 168) estabelecem as correlações diretas dos hidrogênios com seus respectivos carbonos metínicos. Estas interações permitiram sugerir que a substância *Sm-7* trata-se de um anel aromático orto-dissubstituído, contendo um grupo carbonila, conforme sugerido pelo espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT (Figura 66, pág. 166). A outra substituição seria um grupo hidroxila, pois foi observado um simpleto em  $\delta_{\text{H}}$  10,37 referente a hidrogênios de hidroxila quelada com carbonila. Foi possível inferir a partir da comparação abaixo (Figura 63), deslocamentos dos carbonos 1 e 3 em *Sm-7*, onde estes se encontram em campo alto em relação ao ácido benzoico devido à proteção orto exercida pelo grupo hidroxila.

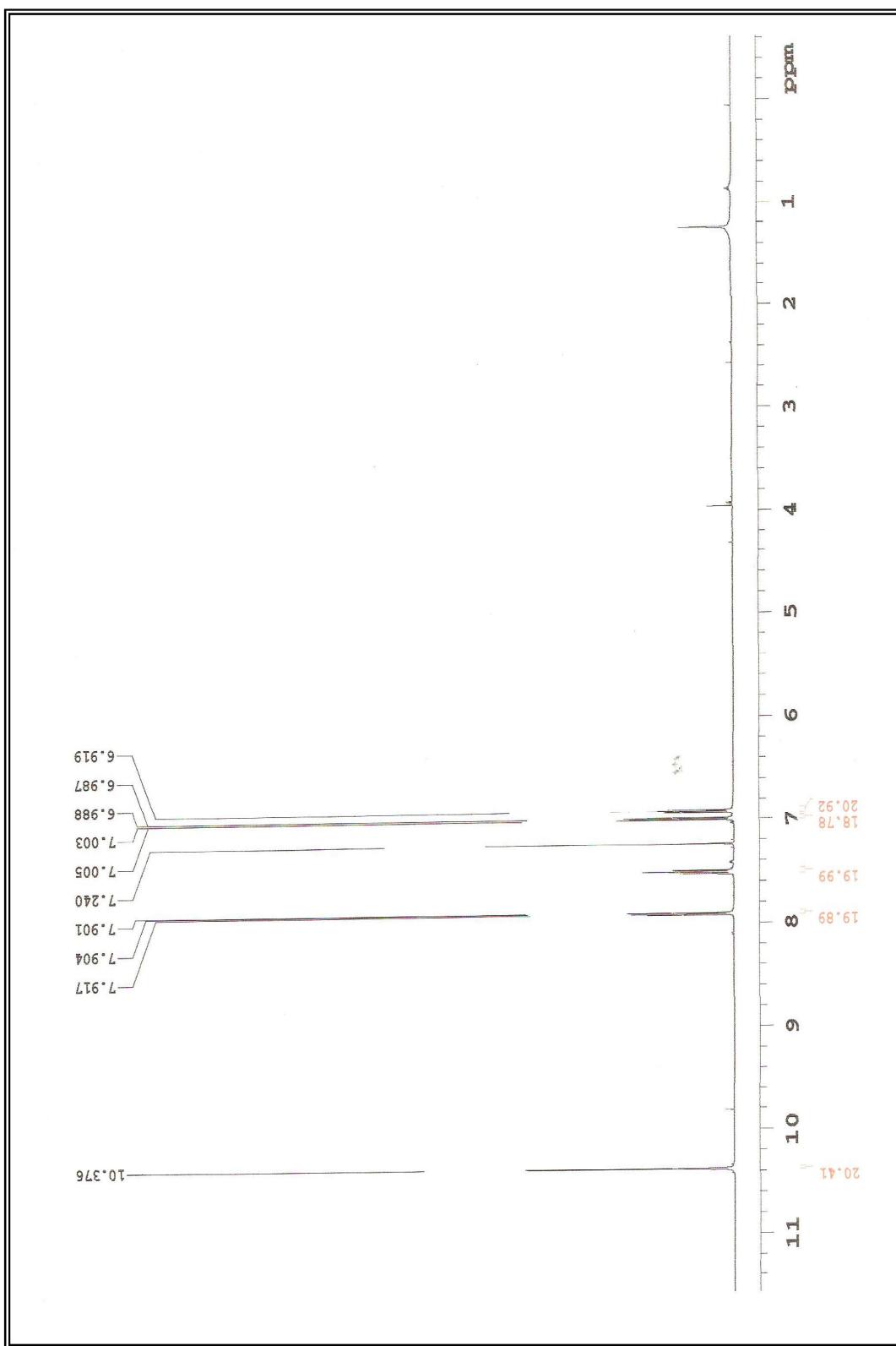


**Figura 63** – Comparação dos dados de RMN  $^{13}\text{C}$  de *Sm-7* com os do ácido benzóico (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000)

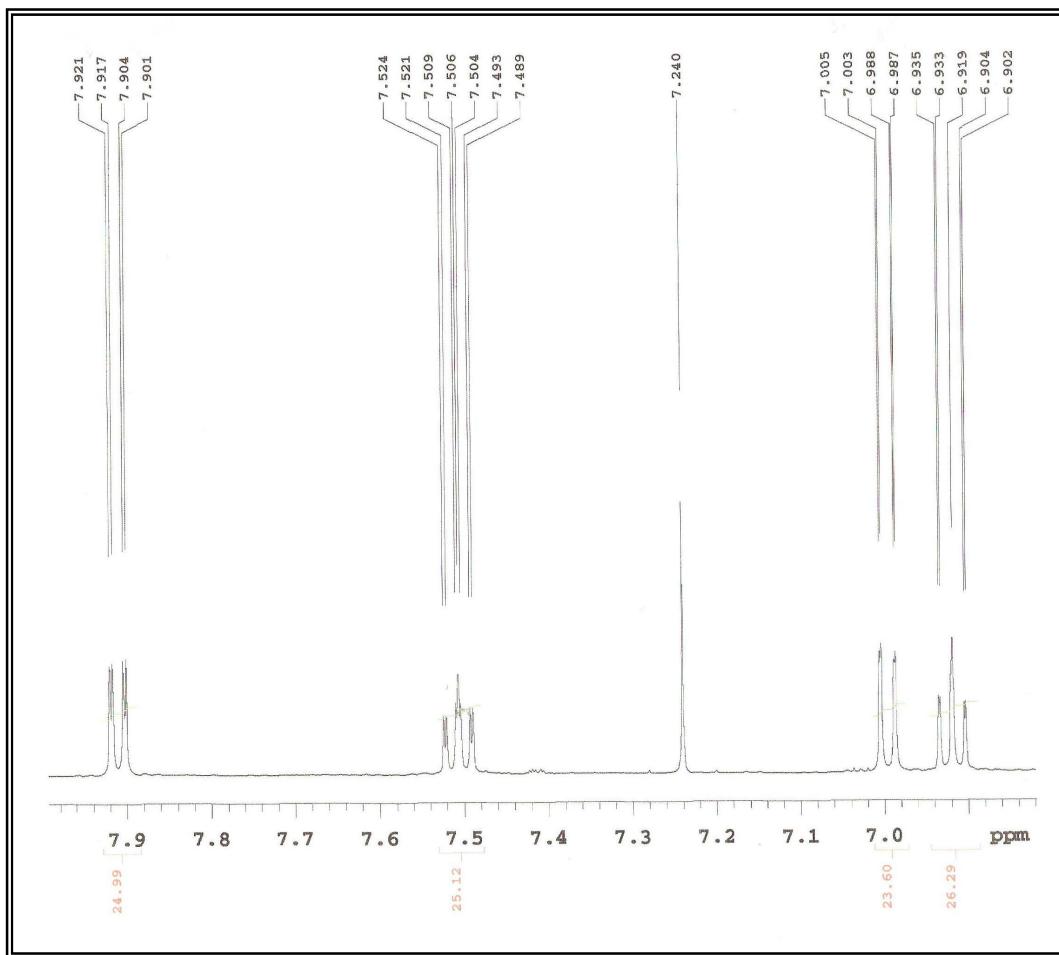
Os espectros de HMBC (Figuras 69 e 70, pág. 169 e 170) e COSY (Figuras 71 e 72, pág. 171 e 172) ratificaram as observações feitas pelos espectros anteriores, permitindo também atribuir os deslocamentos químicos dos carbonos e hidrogênios e identificar a substância de *Sm-7* como sendo o ácido orto-hidroxibenzoico (Tabela 16, pág. 163), constituinte com ampla distribuição na natureza, sendo aqui descrito pela primeira vez no gênero *Sidastrum*.

**Tabela 16** – Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 e 125 MHz) de *Sm-7*

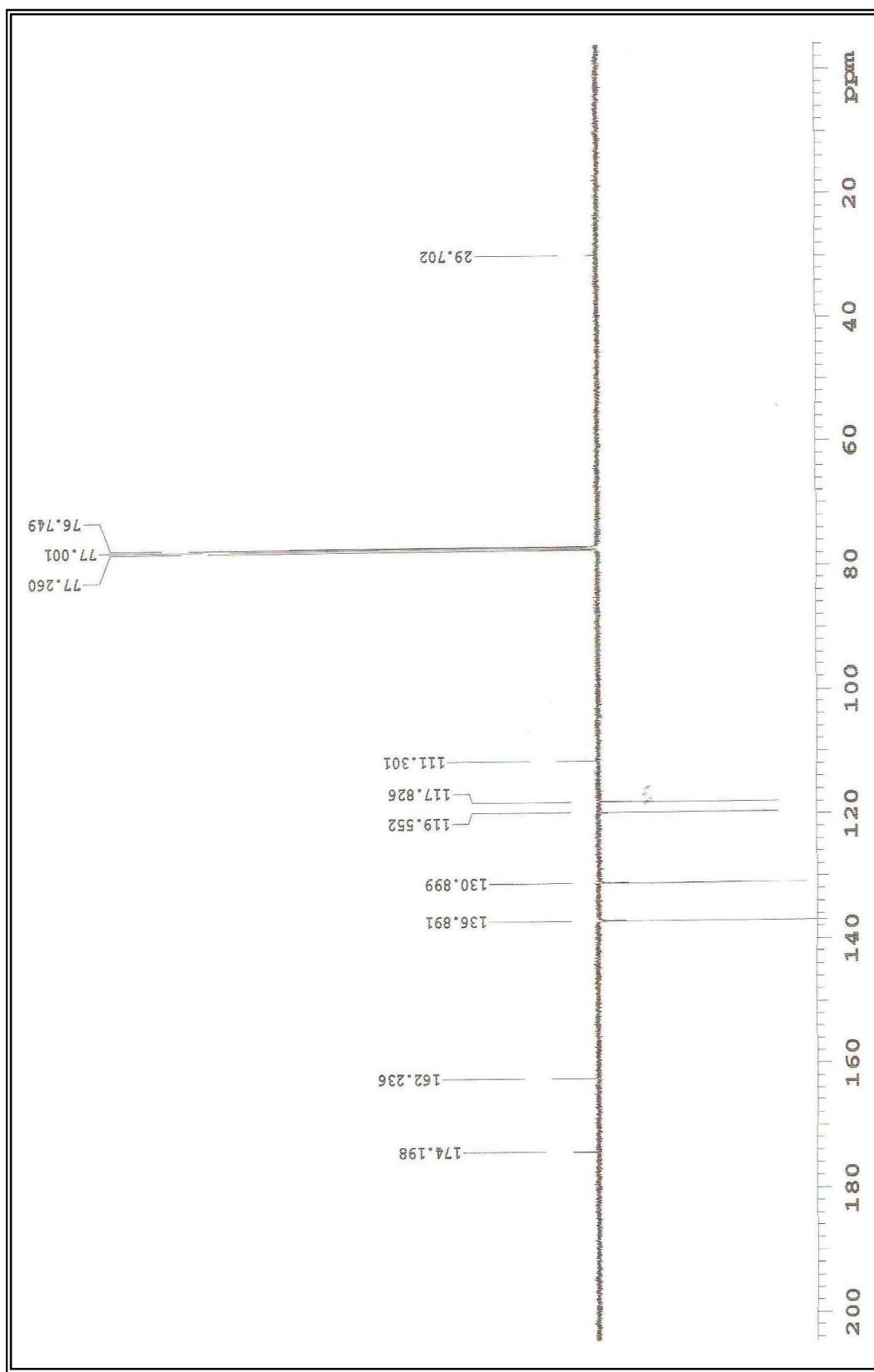
	HMQC		HMBC		COSY
	$^1\text{J}$	$\delta_{\text{H}}$	$^2\text{J}$	$^3\text{J}$	$^1\text{H} \times ^1\text{H}$
C	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$			
1		111,30		H-5; H-3; OH-2	
2		162,23	OH-2	H-4; H-6	
COOH		174,19		H-6	
CH					
3	6,99 (dd, $J = 8,25$ e 1,0 Hz)	117,82		H-5; OH-2	H-4
4	7,5 (dt, $J = 7,75$ e 1,0 Hz)	136,89		H-6	H-3
5	6,91 (dt, $J = 8,0$ e 1,0 Hz)	119,55		H-3	H-4; H-6
6	7,91 (dd, $J = 8,25$ e 1,5 Hz)	130,89		H-4	H-5
OH-2		10,37 (s)			



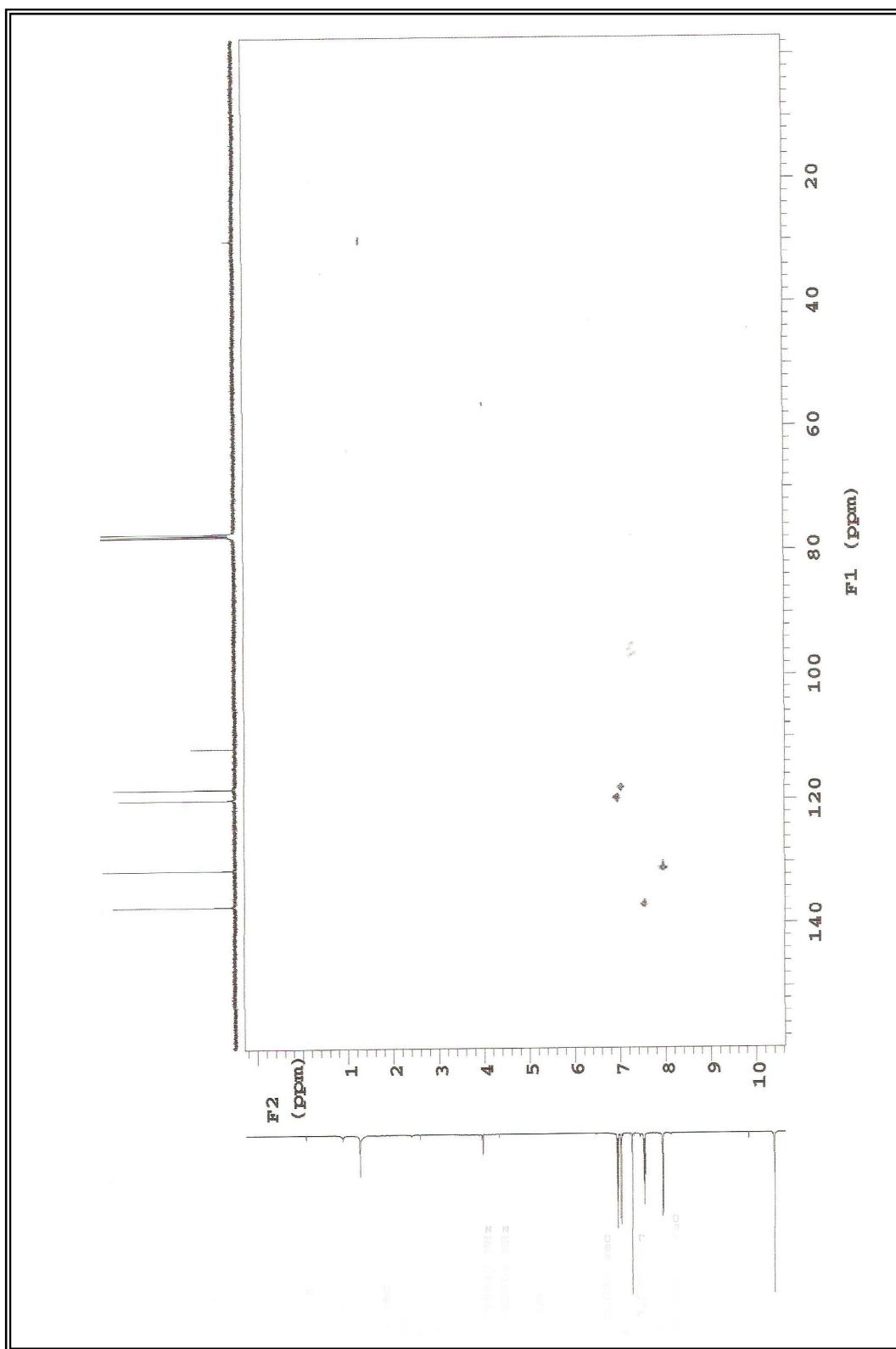
**Figura 64 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-7***



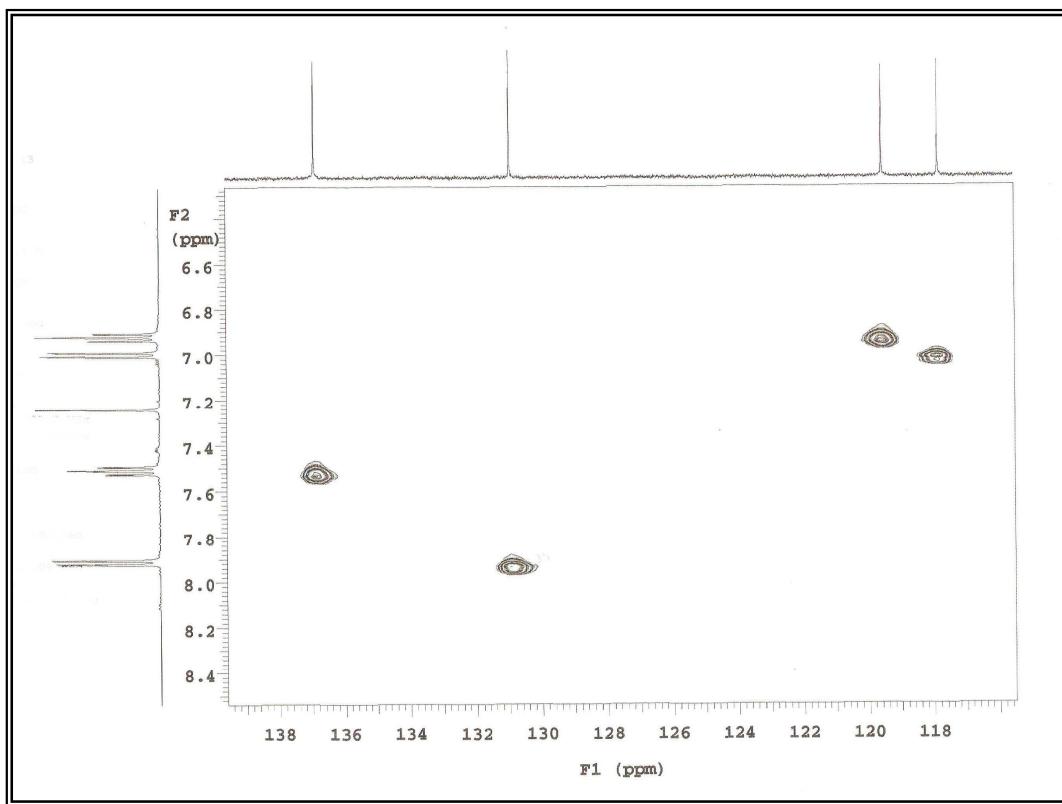
**Figura 65** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-7*



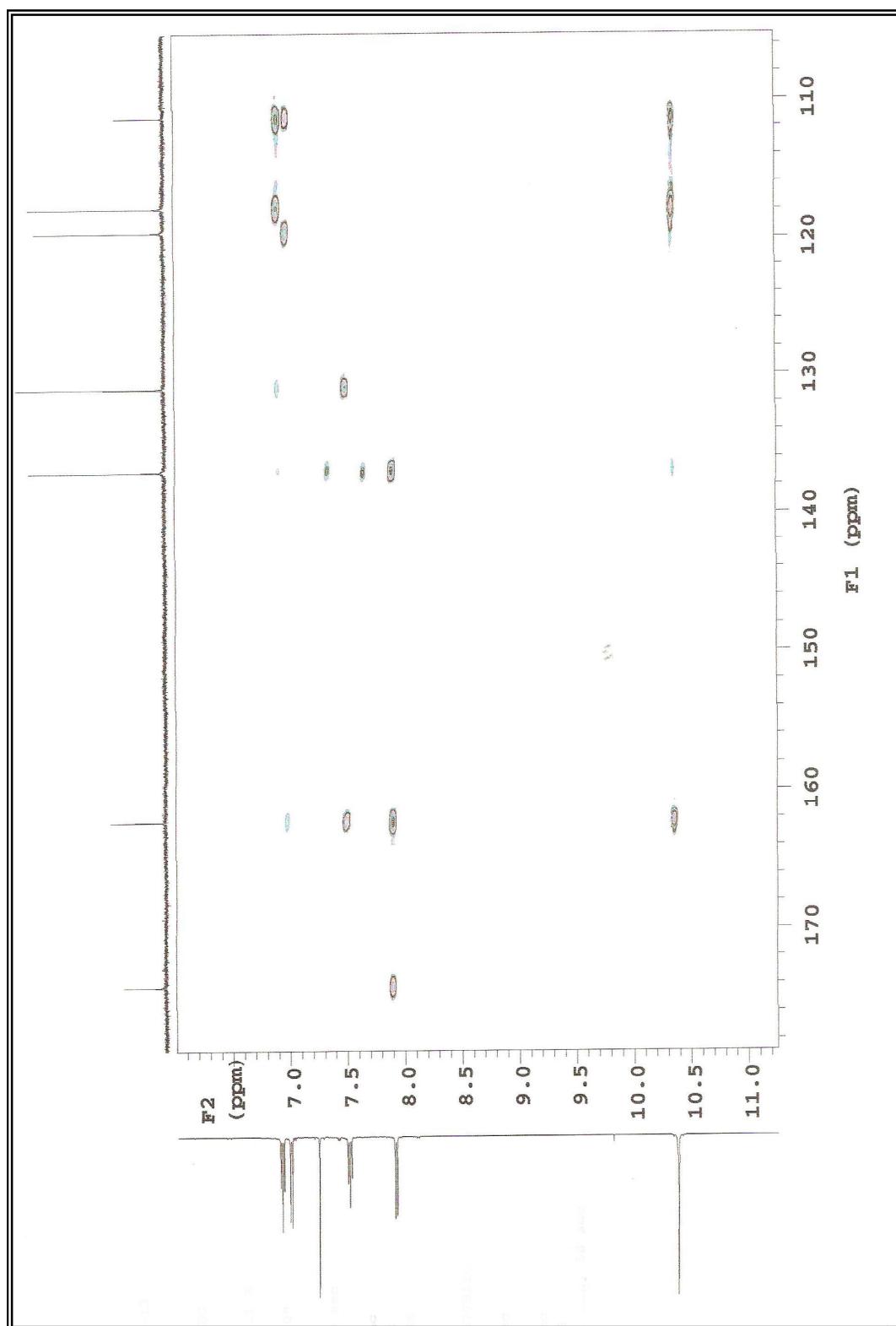
**Figura 66** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) de *Sm-7*



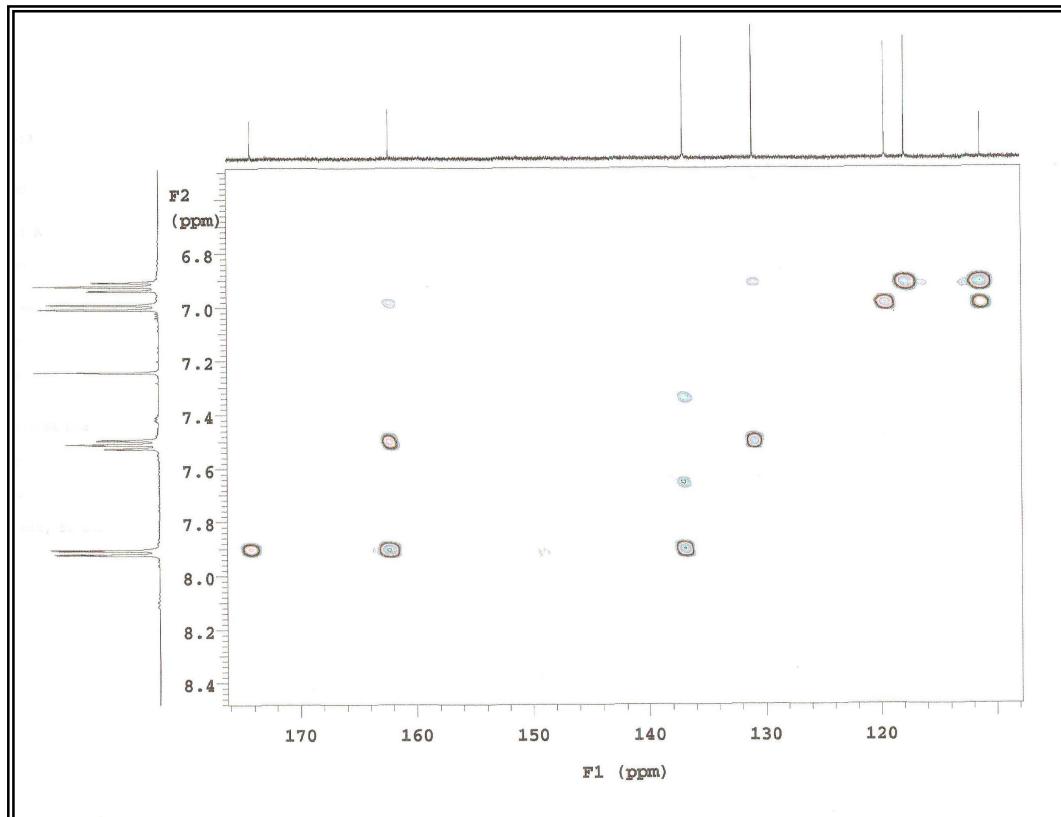
**Figura 67 – Espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-7***



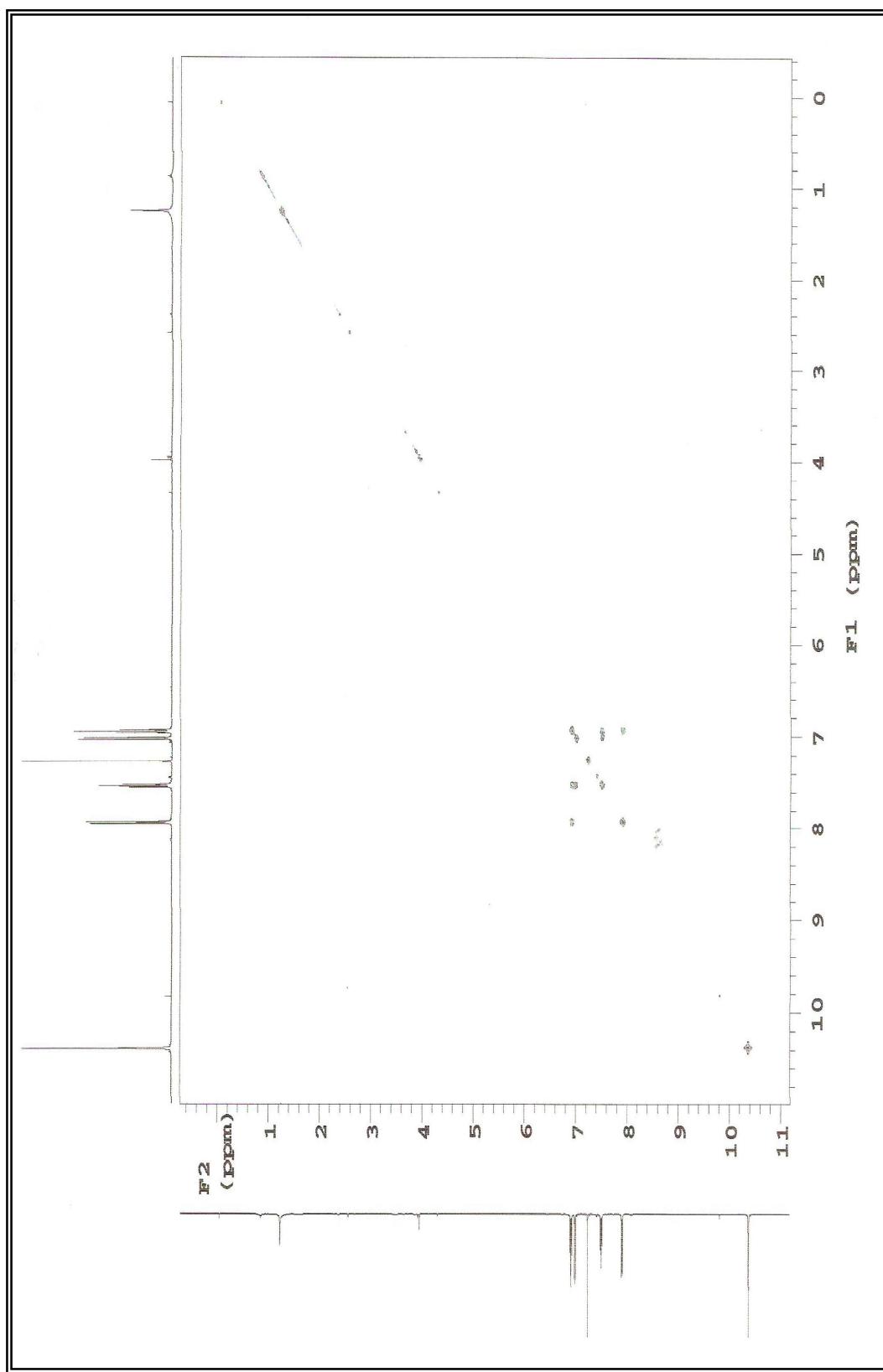
**Figura 68** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-7*



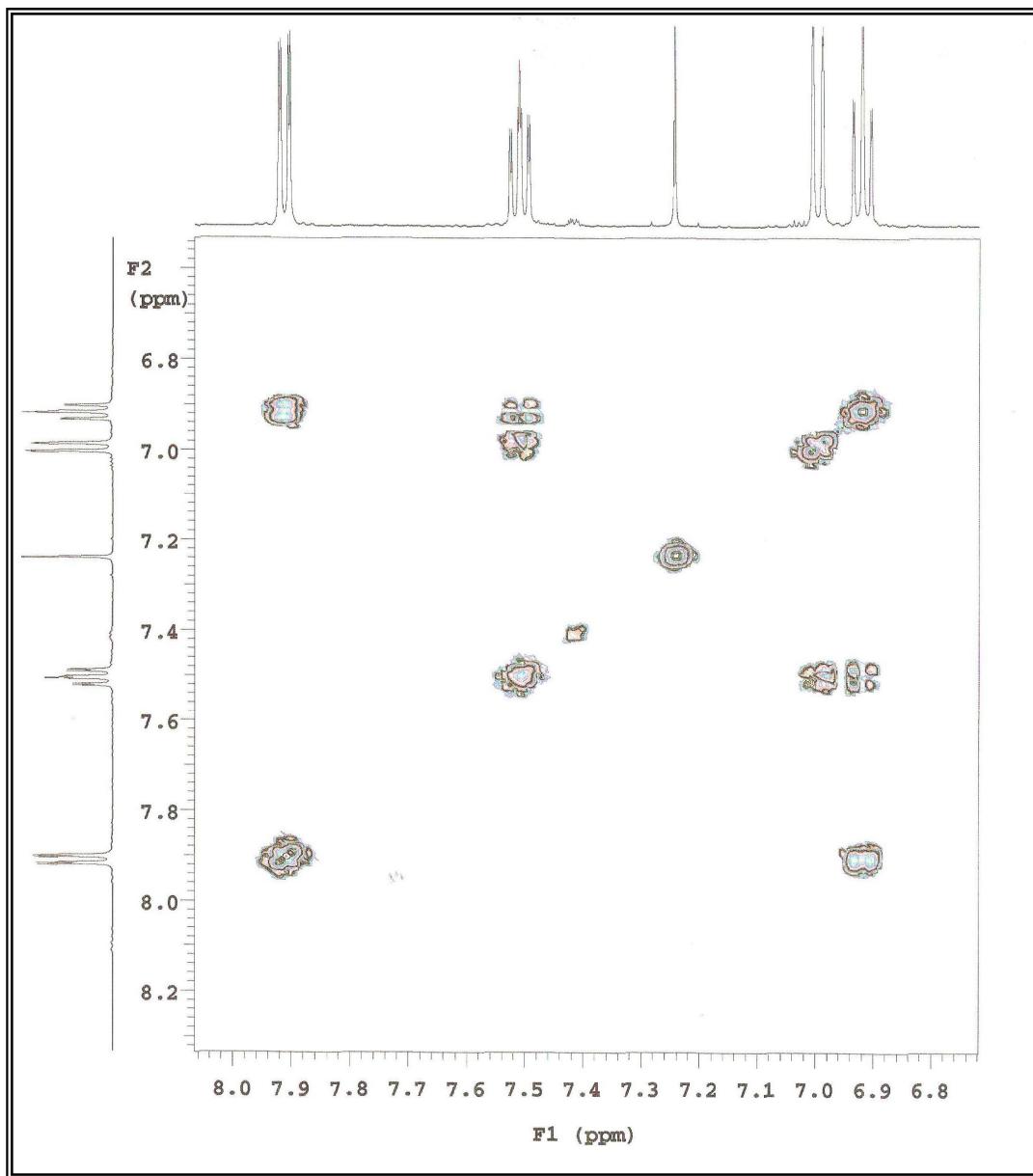
**Figura 69** – Espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-7*



**Figura 70** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-7*



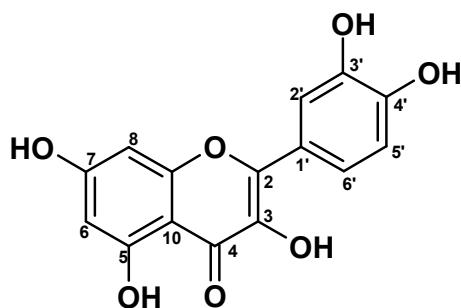
**Figura 71** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  COSY ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-7*



**Figura 72** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  COSY ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-7*

#### 4.1.8 - Identificação estrutural de *Sm-8*

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  de *Sm-8* (Figuras 73 e 74, pág. 178 e 179) apresentaram sinais para hidrogênios aromáticos, o que levou a sugerir que esta substância possui um núcleo flavonoídico, uma vez que os flavonoides são substâncias bastante comuns em Malvaceae (SILVA et al., 2005) (SILVA et al., 2006). Foi inferido, neste espetro, a presença de dois dupletos em campo baixo, referentes a hidrogênios ligados a carbonos aromáticos, em  $\delta_{\text{H}}$  6,17 ( $J = 2$  Hz) e  $\delta_{\text{H}}$  6,37 ( $J = 2,5$  Hz), que estão de acordo com a presença de substituintes oxigenados nos carbonos 5 e 7 do anel A de flavonoides (HARBONE, 1994). Este espetro, ainda revelou particularidades no que se refere ao anel B, ao apresentar um duplo dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  7,62 ( $J = 8,5$  e 2 Hz), atribuído ao H-6', acoplando em *ortho* e *meta* com H-5' e H-2', respectivamente; um dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  6,87 ( $J = 8$  Hz), conferido ao H-5', acoplando *ortho* com H-6' e outro dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  7,72 ( $J = 2,5$  Hz), atribuído ao H-2', correlacionando-se *meta* com H-6', caracterizando, deste modo, um sistema ABX (CHEN et al., 1997). A ausência de sinal para o H-3 na região entre  $\delta_{\text{H}}$  6,39 e  $\delta_{\text{H}}$  6,94, sugere que a posição C-3 do anel C do flavonoide esteja substituída. As sugestões dadas para os anéis A, B e C de *Sm-8* e comparações com a literatura (Tabela 17, pág. 175), permitiram propor para *Sm-8* a estrutura do 3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavonol.



Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (Figuras 75 e 76, pág. 180 e 181) fortaleceram as sugestões anteriores, ao exibir 15 sinais referentes a dez carbonos não hidrogenados e cinco metínicos. Os picos para carbonos metínicos em  $\delta_{\text{C}}$  99,26 e  $\delta_{\text{C}}$  94,45 foram condizentes com oxigenações nos carbonos 5 e 7 (HARBORNE, 1994). Os deslocamentos químicos observados para carbonos não hidrogenados em  $\delta_{\text{C}}$  124,15 (C-1'),  $\delta_{\text{C}}$  146,21 (C-3') e  $\delta_{\text{C}}$  148,77 (C-4'), além dos sinais para carbonos metínicos em  $\delta_{\text{C}}$

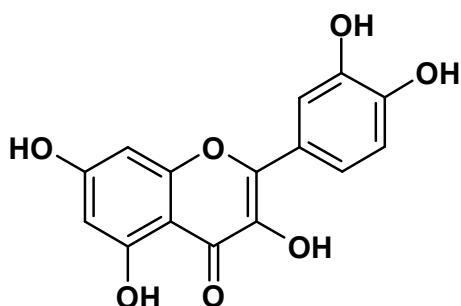
115,93 (C-2'),  $\delta_C$  116,21 (C-5') e  $\delta_C$  121,62 (C-6'), quando comparados com dados da literatura (Tabela 18, pág. 176), permitiram propor para o anel B de *Sm-8* um padrão de substituição ABX.

As correlações diretas  $^1H$  x  $^{13}C$  obtidas nos espectros de RMN  $^1H$  x  $^{13}C$ -HMQC (Figura 77 a 79, pág. 182 e 183) ratificaram a proposta estrutural para *Sm-8* e são apresentadas na Tabela 19 (pág. 177).

Os espectros de RMN  $^1H$  x  $^{13}C$ -HMBC (Figura 80 a 84, pág. 184 a 186) permitiram atribuir, inequivocamente, os deslocamentos químicos dos hidrogênios e carbonos da substância *Sm-8*. A presença do sistema ABX foi ratificada pelas seguintes interações: correlações a três ligações entre os hidrogênios H-2' ( $\delta_H$  7,72) e H-6' ( $\delta_H$  7,62) com o C-2 ( $\delta_C$  148,03); H-5' ( $\delta_H$  6,87) com o C-1' ( $\delta_C$  124,15) e C-3' ( $\delta_C$  146,21), além, do H-6' ( $\delta_H$  7,62) com o C-4' ( $\delta_C$  148,77). Foi observado ainda correlações a duas ligações entre o H-6' ( $\delta_H$  7,62) e o C-5' ( $\delta_C$  116,21) e do H-2' ( $\delta_H$  7,72) com C-1' ( $\delta_C$  124,15). Foi possível definir o anel A pelas correlações a três ligações do H-6 ( $\delta_H$  6,17) com os carbonos 10 ( $\delta_C$  104,52) e 8 ( $\delta_C$  94,45), bem como, do H-6 ( $\delta_H$  6,17) a duas ligações com o C-5 ( $\delta_C$  162,48) e C-7 ( $\delta_C$  165,59) (Tabela 19, pág. 185).

Os espectros de RMN  $^1H$  x  $^1H$ -NOESY (Figuras 87 e 88, pág. 189 e 190) mostrou correlações espaciais entre os hidrogênios H-5'( $\delta_H$  6,87) e H-6'( $\delta_H$  7,62). Semelhantemente, o espectro de RMN  $^1H$  x  $^1H$ -COSY (Figura 85 e 86, pág. 187 e 188) mostrou este tipo de correlação para hidrogênios vizinhos.

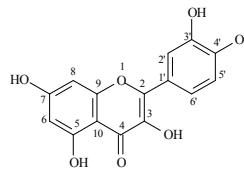
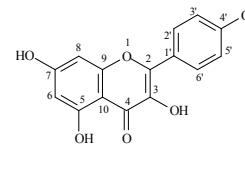
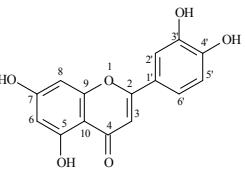
A interpretação dos dados obtidos nos espectros de RMN  $^1H$  e  $^{13}C$ , em comparações com dados da literatura (Tabelas 17 e 18, pág. 175 e 176), permitiu identificar *Sm-8* como 3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavonol (quercetina) (Tabela 19, pág. 177), um flavonóide de ampla distribuição na natureza (NIELSEN et al., 1998) e já isolado em *Herissantia crispa* (Malvaceae), todavia, inédito no gênero *Sidastrum*.



3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavonol  
(quercetina)

**Tabela 17** – Dados comparativos de RMN  $^1\text{H}$  de *Sm-8* ( $\delta$ , CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz) com Mo-10 ( $\delta$ , CD<sub>3</sub>OD, 200 MHz) (COSTA, 2009) e o modelo Mo-11 ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) (SILVA, 2006) da literatura

---

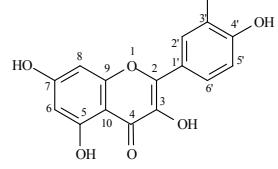
---

	<b><i>Sm-8</i> (queracetina)</b> $\delta_{\text{H}}$	<b>Mo-10 (canferol)</b> $\delta_{\text{H}}$	<b>Mo-11 (luteolina)</b> $\delta_{\text{H}}$
2	-	-	-
3	-	-	6,51 (s)
4	-	-	-
5	-	-	-
6	6,17 ( <i>d</i> , $J = 2$ Hz)	6,16 ( <i>d</i> , 1H, $J = 1,9$ Hz)	6,18 ( <i>d</i> , $J = 2,2$ Hz)
7	-	-	-
8	6,37 ( <i>d</i> , $J = 2,5$ Hz)	6,37 ( <i>d</i> , 1H, $J = 1,9$ Hz)	6,41 ( <i>d</i> , $J = 2,2$ Hz)
9	-	-	-
10	-	-	-
1'	-	-	-
2'	7,72 ( <i>d</i> , $J = 2,5$ Hz)	8,07 ( <i>d</i> , 2H, $J = 8,8$ Hz)	7,38 ( <i>d</i> , $J = 1,8$ Hz)
3'	-	6,89 ( <i>d</i> , 2H, $J = 8,8$ Hz)	-
4'	-	-	-
5'	6,87 ( <i>d</i> , $J = 8$ Hz)	6,89 ( <i>d</i> , 2H, $J = 8,8$ Hz)	6,88 ( <i>d</i> , $J = 8,8$ Hz)
6'	7,62 ( <i>dd</i> , $J = 8,5$ e 2 Hz)	8,07 ( <i>d</i> , 2H, $J = 8,8$ Hz)	7,42 ( <i>dd</i> , $J = 8,8$ e 1,8 Hz)

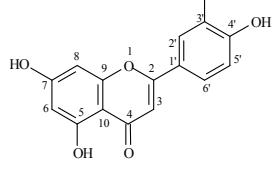
---

**Tabela 18** – Dados comparativos de RMN  $^{13}\text{C}$  de *Sm-8* ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) com os modelos Mo-12 ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 MHz) (SILVA, 2006) e Mo-13 ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz) (LUO, 2009) da literatura

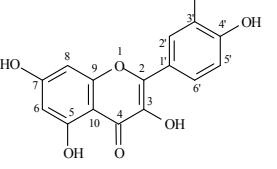
---



*Sm-8 (querçetina)*



**Mo-12 (luteolina)**

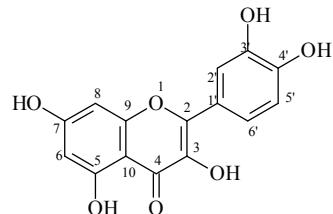


**Mo-13 (querçetina)**

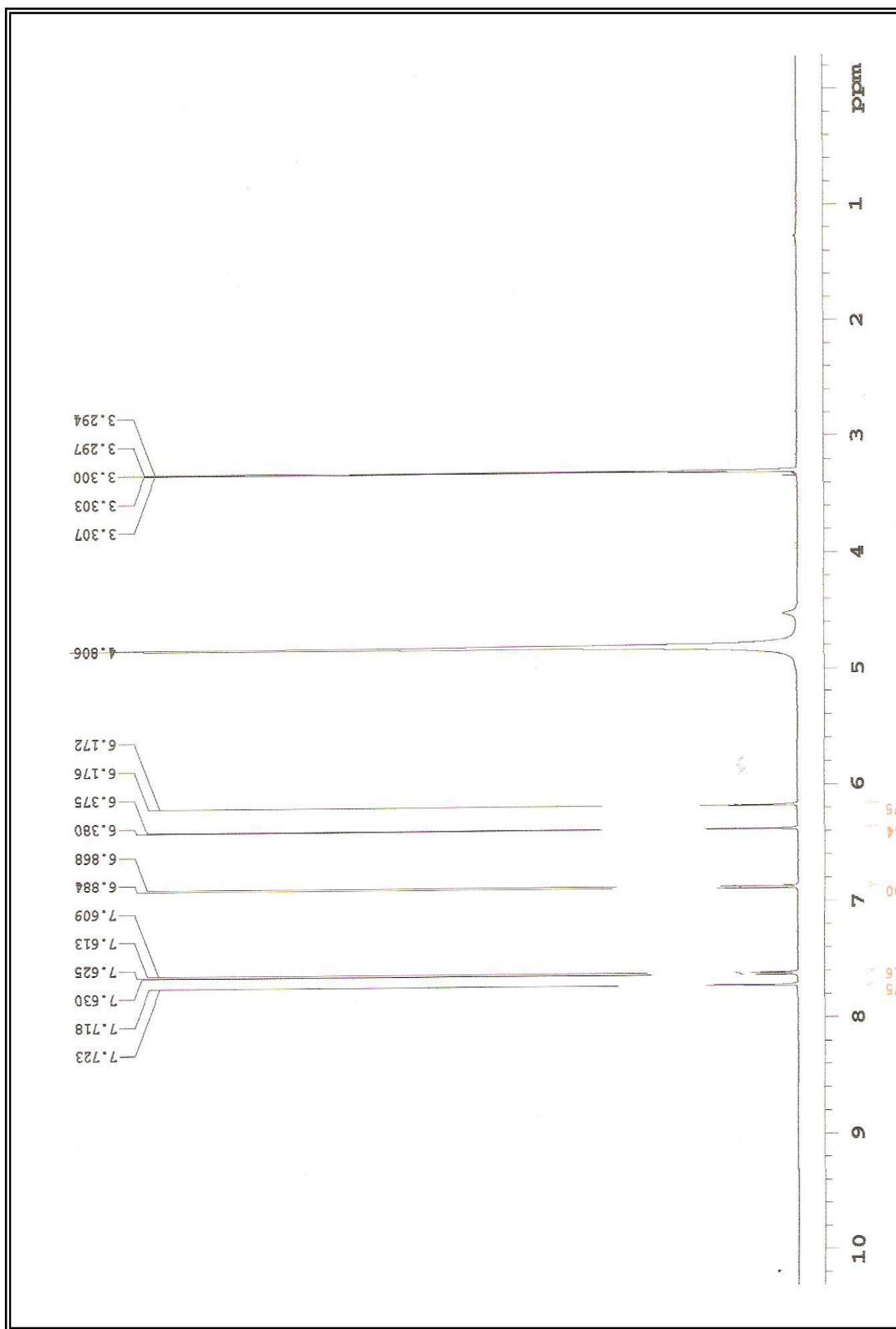
---

	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$
2	148,03	166,09	148,0
3	137,20	103,83	137,2
4	177,33	183,86	177,3
5	162,48	163,18	162,5
6	99,26	100,14	99,2
7	165,59	166,35	165,6
8	94,45	95,02	94,4
9	158,24	159,41	158,2
10	104,52	105,27	104,5
1'	124,15	123,65	124,2
2'	116,27	114,13	116, 0
3'	146,21	147,03	146,2
4'	148,77	150,99	148,8
5'	116,10	116,78	116,2
6'	121,62	120,30	121,7

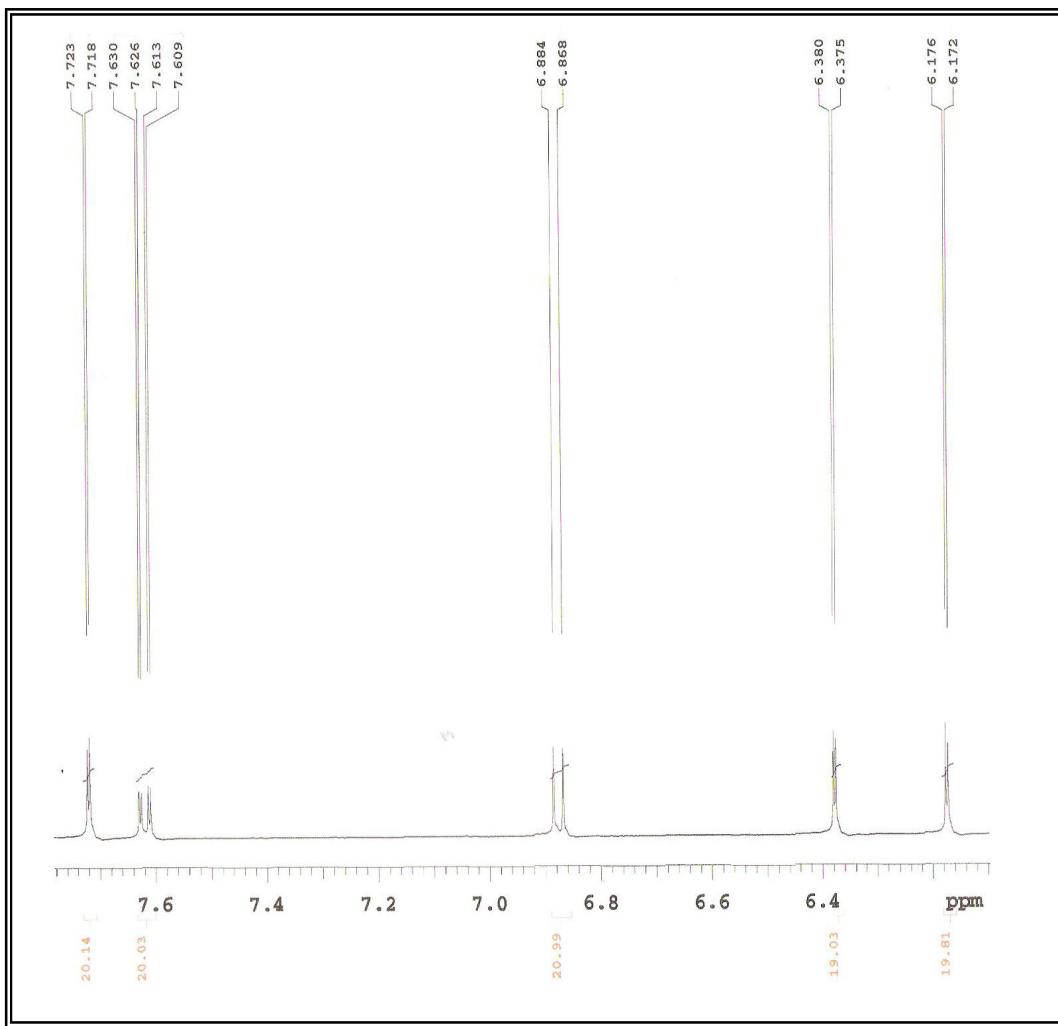
---

**Tabela 19** – Dados espetrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 e 125 MHz) de *Sm-8*

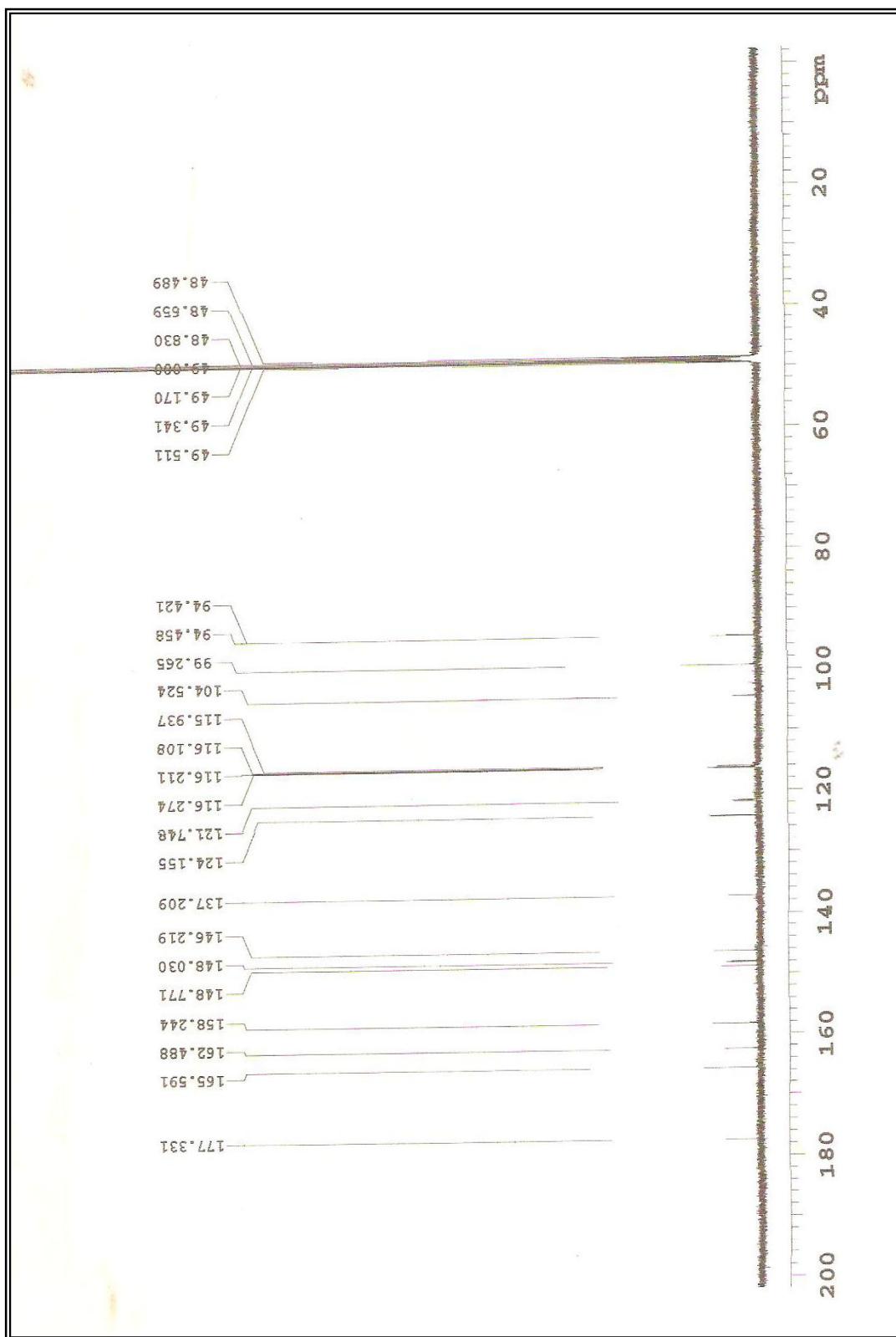
	$^1\text{H} \times ^{13}\text{C} - \text{HMQC}$		$^1\text{H} \times ^{13}\text{C} - \text{HMBC}$		$^1\text{H} \times ^1\text{H} - \text{NOESY}$
	$^1J_{\text{H,C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$^2J_{\text{H,C}}$	$\delta_{\text{c}}$	$^3J_{\text{H,C}}$
C		$\delta_{\text{H}}$		$\delta_{\text{c}}$	
2		-		148,03	
3		-		137,20	
4		-		177,33	
5		-		162,48	
6	6,17 (d, $J = 2$ Hz)		99,26	C-5	C-8, C-10
7		-	165,59		
8	6,37 (d, $J = 2,5$ Hz)		94,45		
9		-	158,24		
10		-	104,52		
1'		-	124,15		
2'	7,72 (d, $J = 2,5$ Hz)		116,27	C-1'	C-4'
3'		-	146,21		
4'		-	148,77		
5'	6,87 (d, $J = 8$ Hz)		116,10		C-1', C-3'
6'	7,62 (dd, $J = 8,5$ e 2 Hz)		121,62	C-5'	H-6' C-4' H-5'



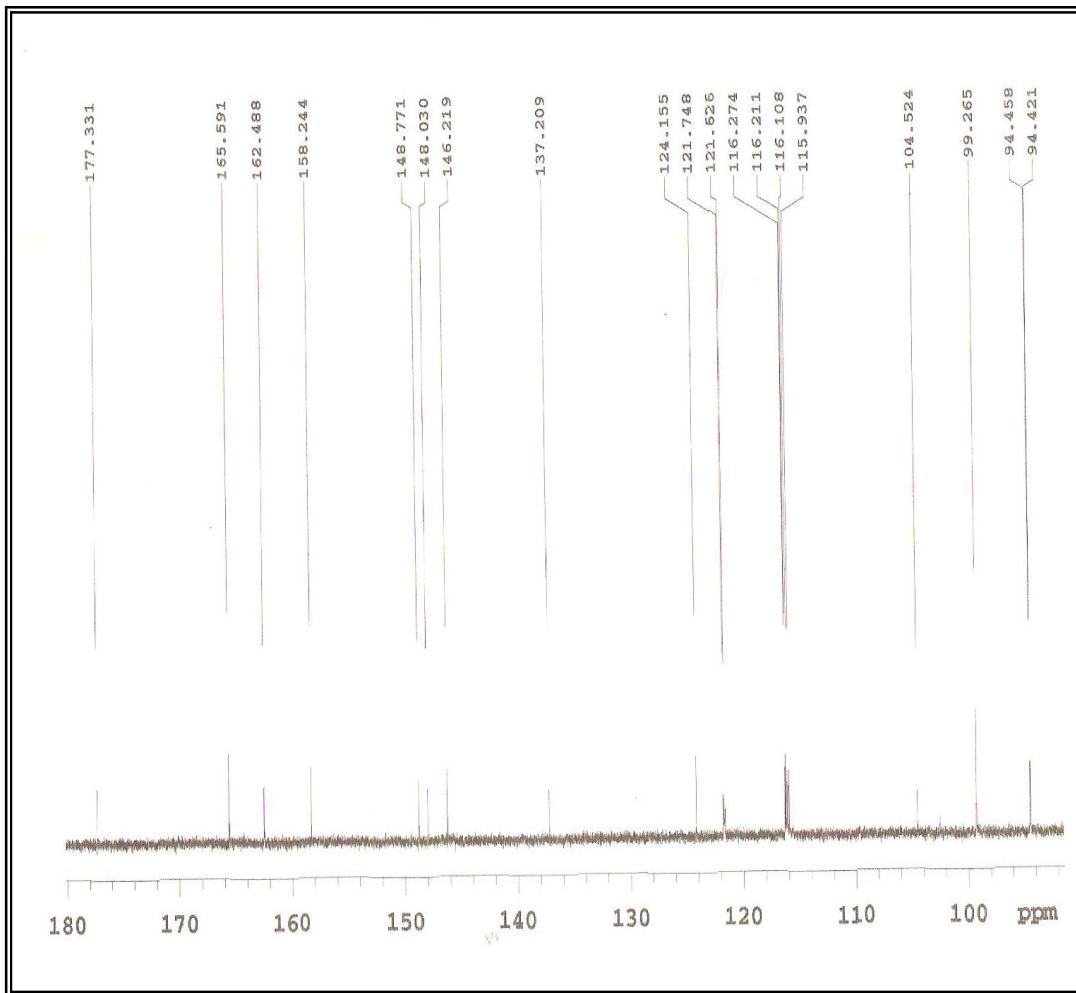
**Figura 73 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 500 \text{ MHz}$ ) de *Sm-8***



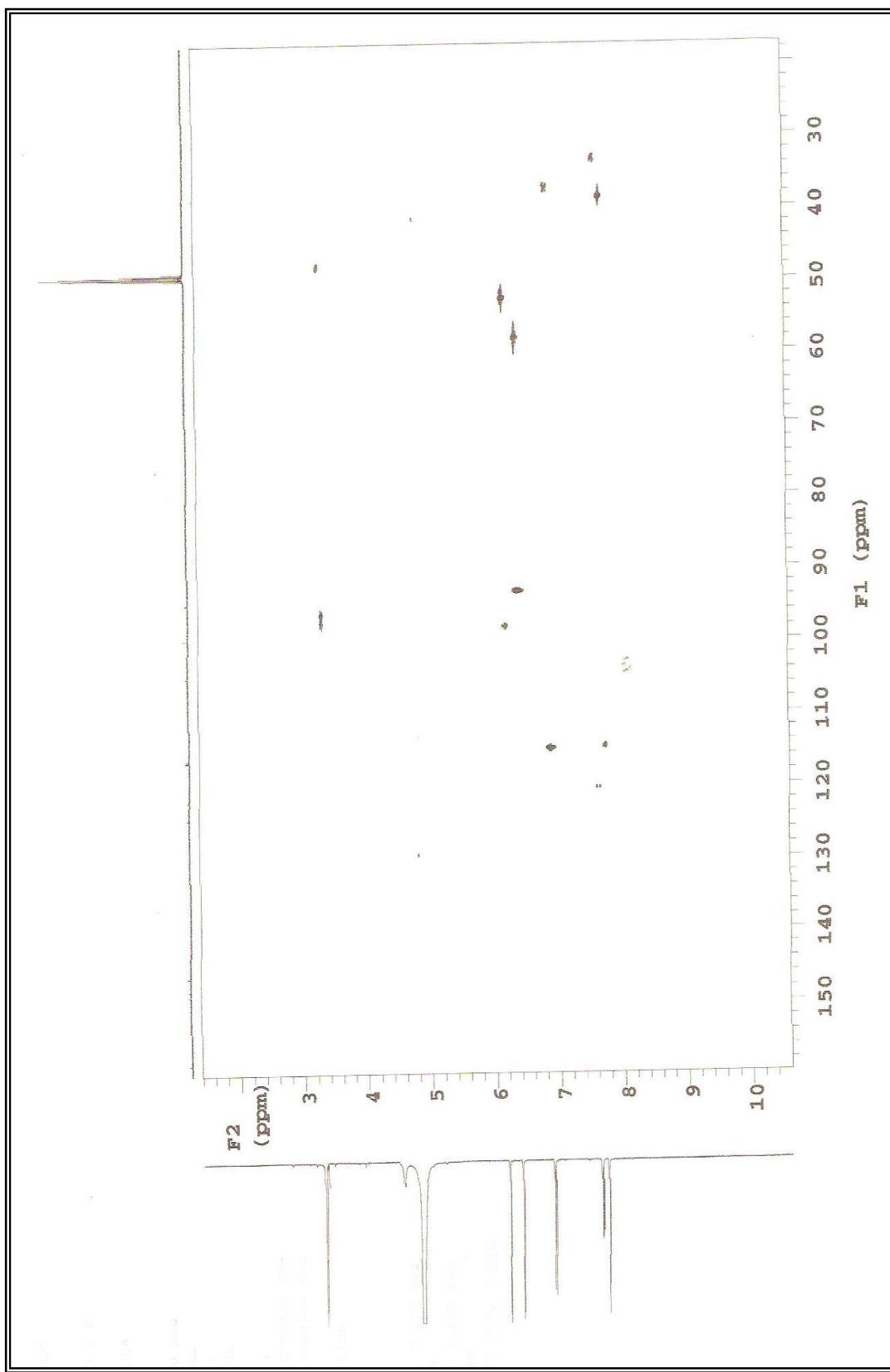
**Figura 74** – Expansão 1 do espectro de RMN <sup>1</sup>H ( $\delta$ , CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz) de *Sm-8*



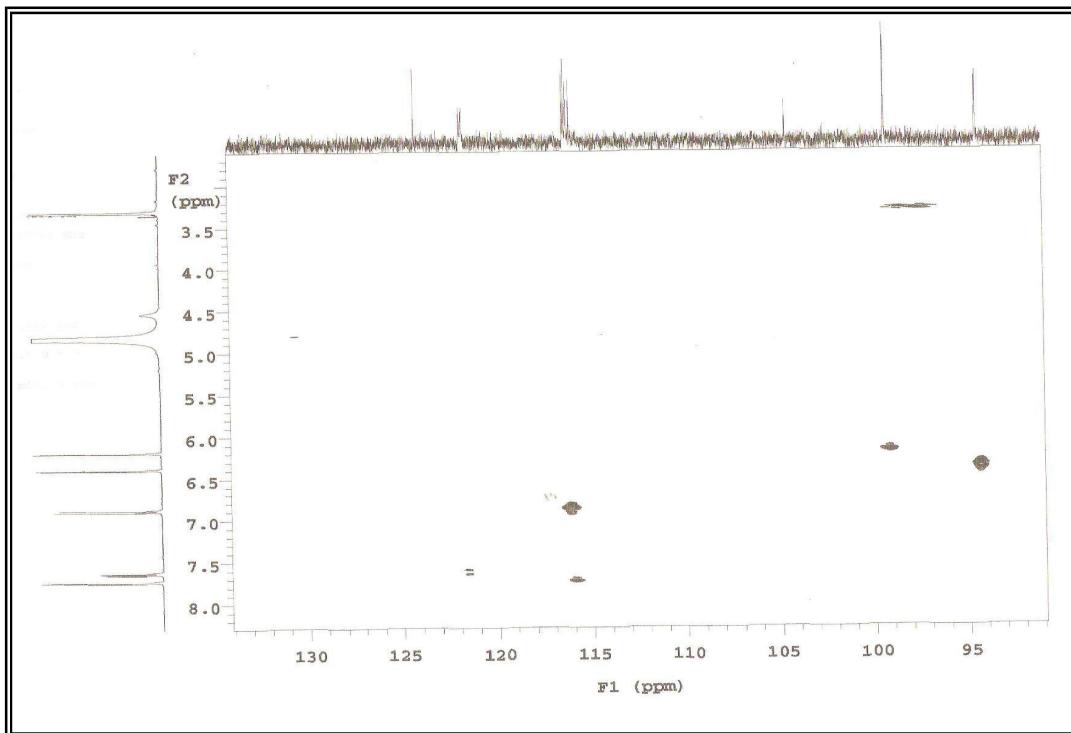
**Figura 75** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  BB ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de *Sm-8*



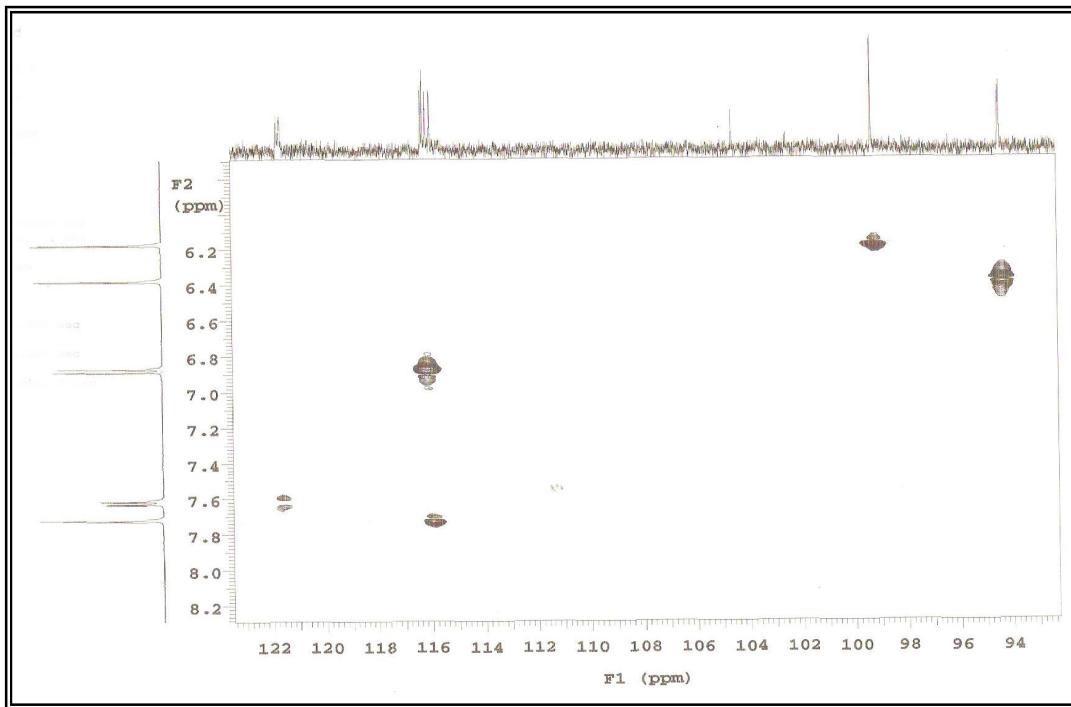
**Figura 76** – Expansão do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  BB ( $\delta,\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de *Sm-8*



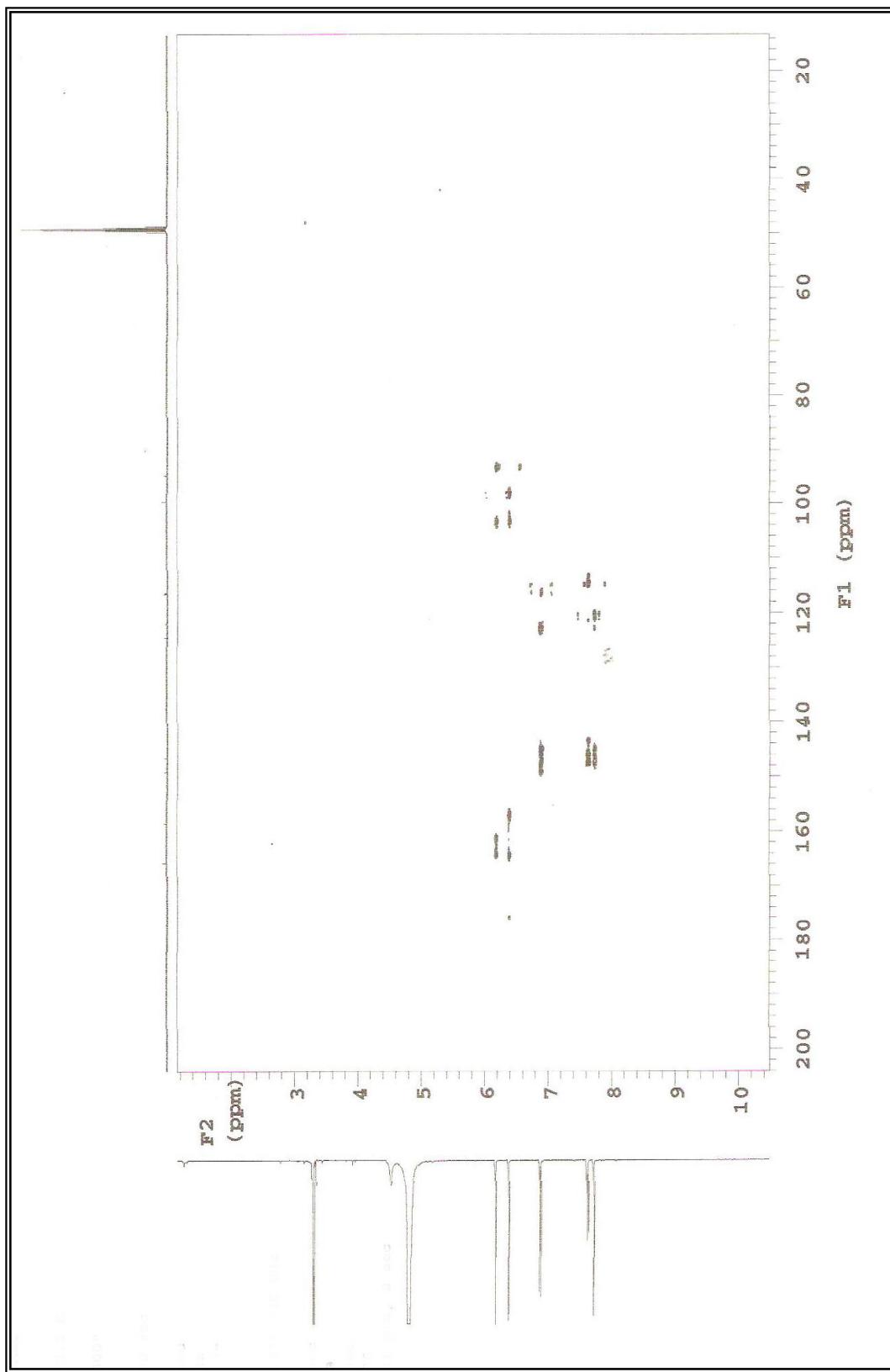
**Figura 77** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 500 \text{ MHz}$ ) de *Sm-8*



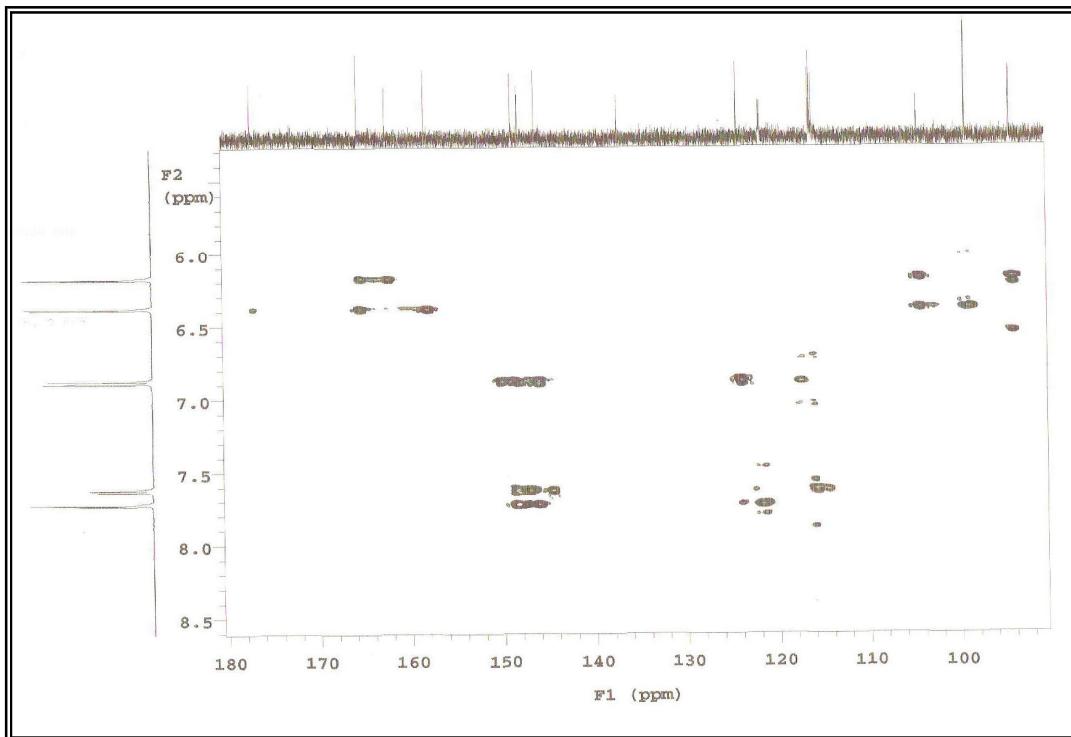
**Figura 78** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ , CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz) de *Sm-8*



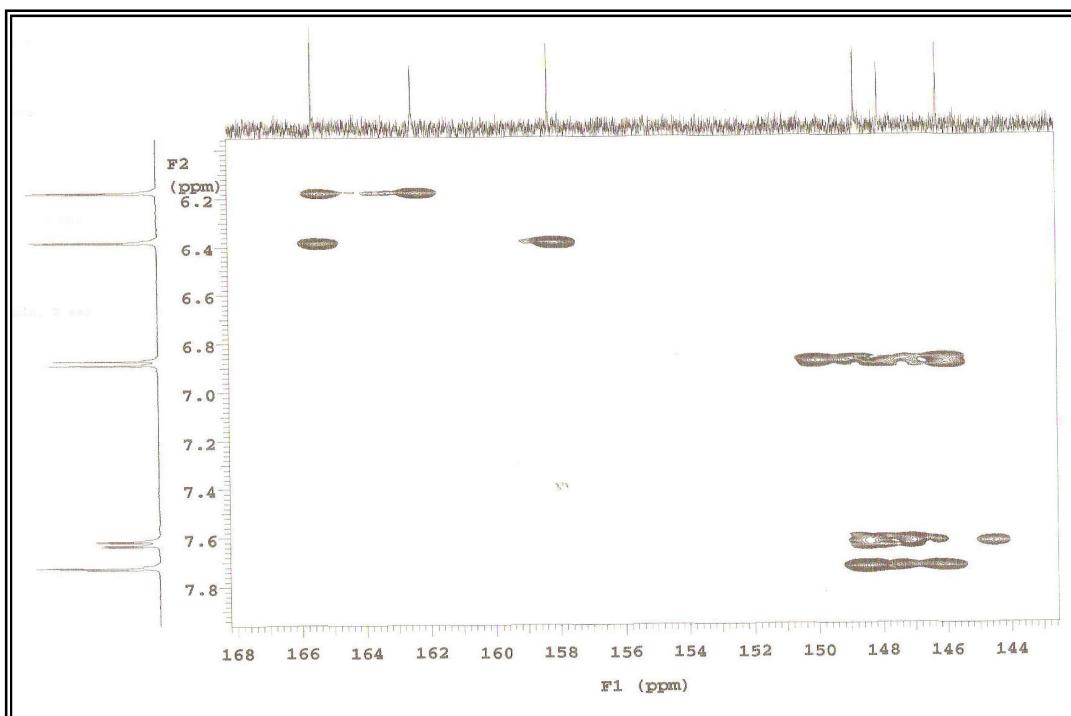
**Figura 79** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ , CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz) de *Sm-8*



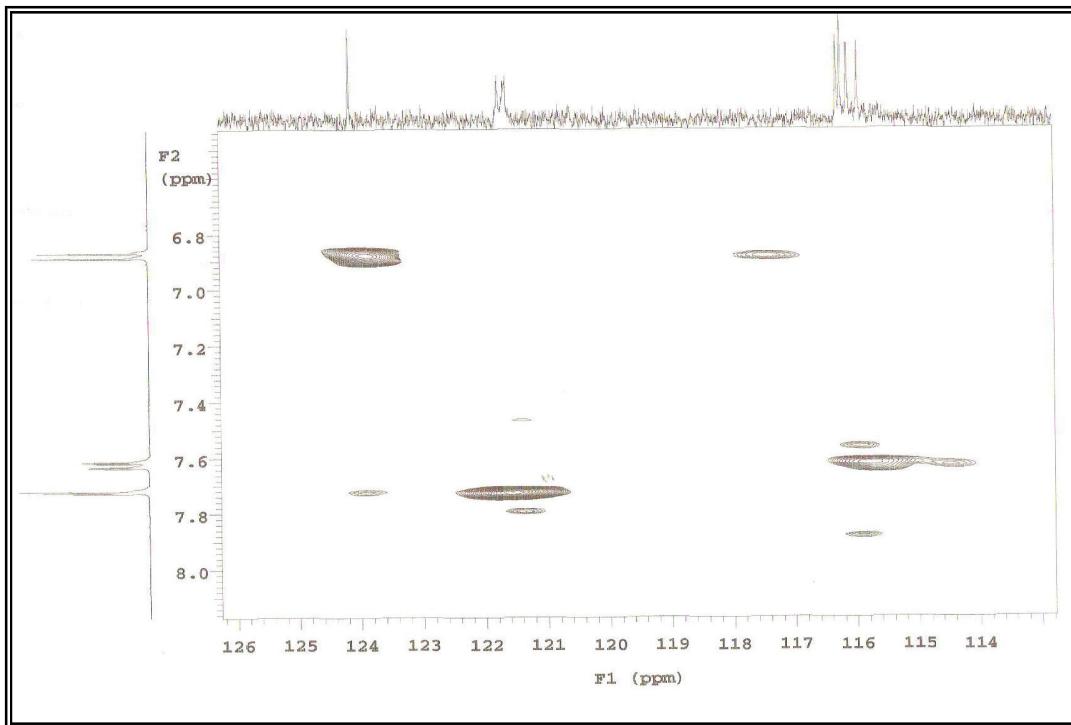
**Figura 80** – Espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 500 \text{ MHz}$ ) de *Sm-8*



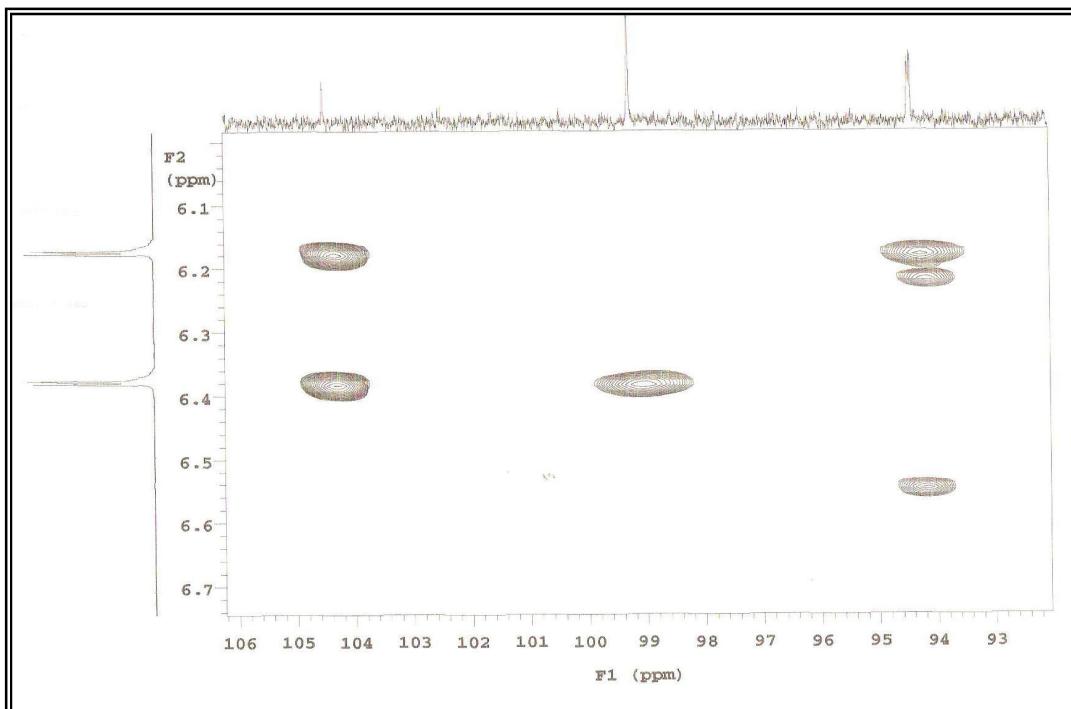
**Figura 81** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 500 \text{ MHz}$ ) de *Sm-8*



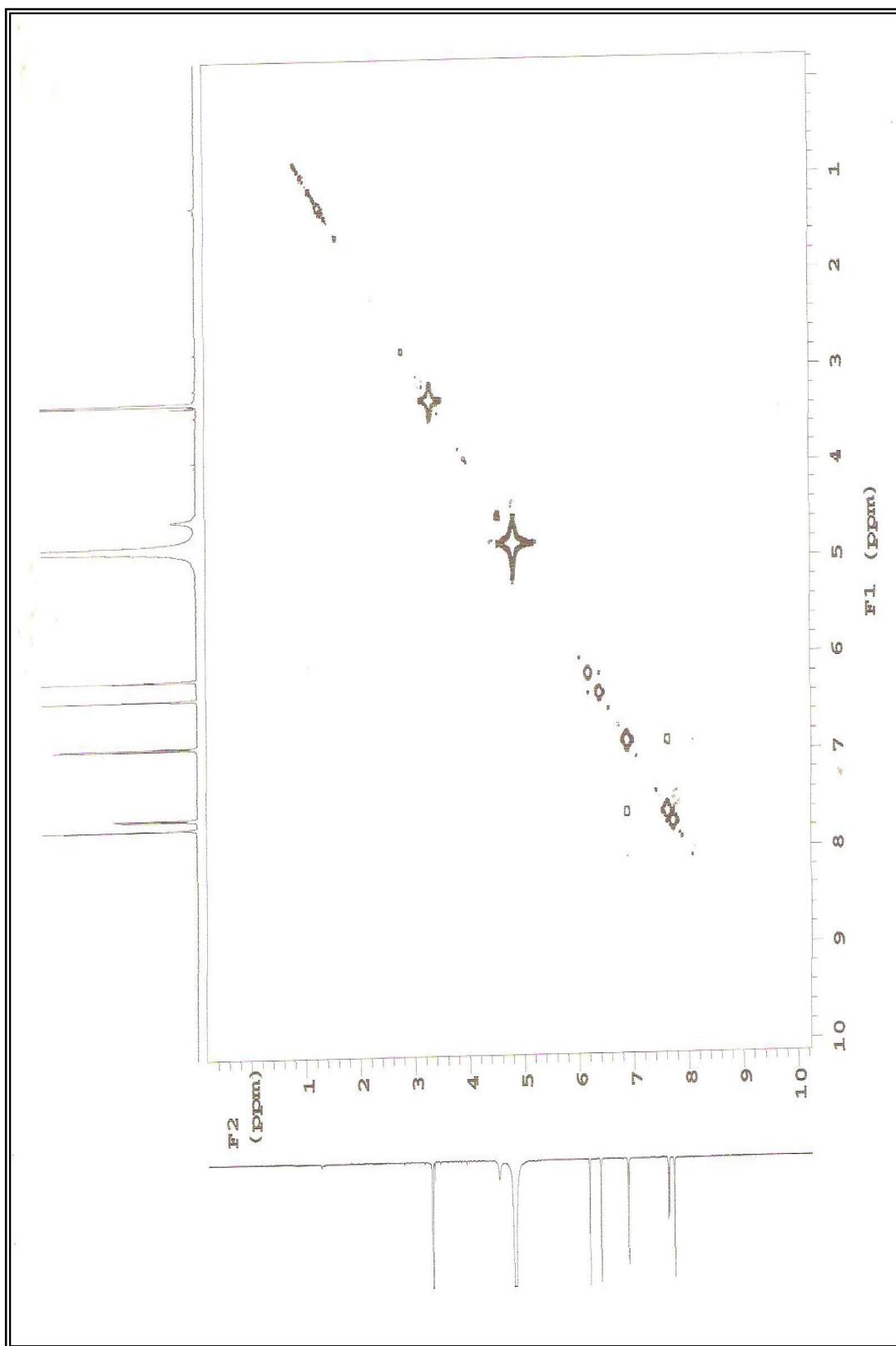
**Figura 82** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 500 \text{ MHz}$ ) de *Sm-8*



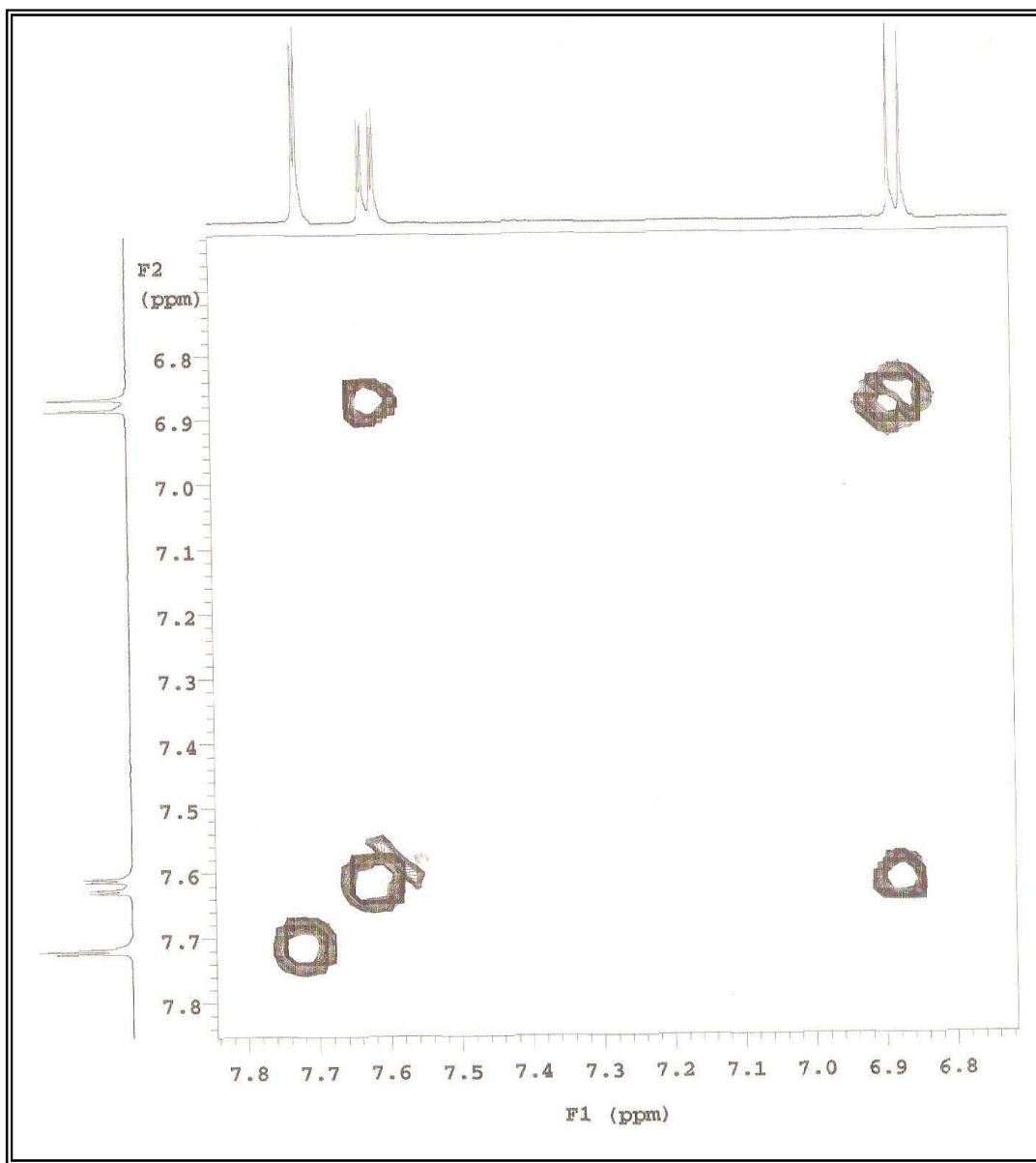
**Figura 83** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 500 \text{ MHz}$ ) de *Sm-8*



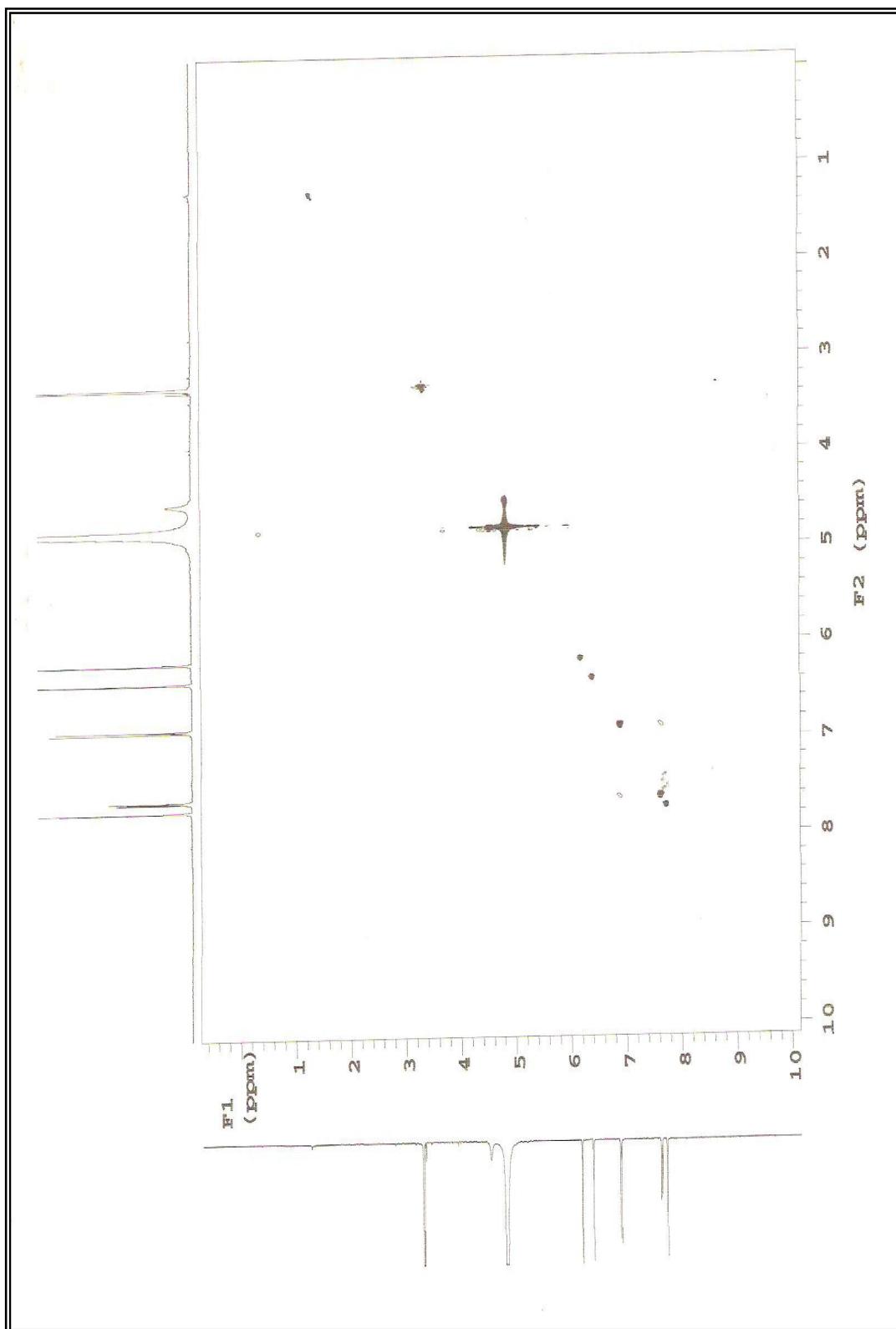
**Figura 84** – Expansão 4 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 500 \text{ MHz}$ ) de *Sm-8*



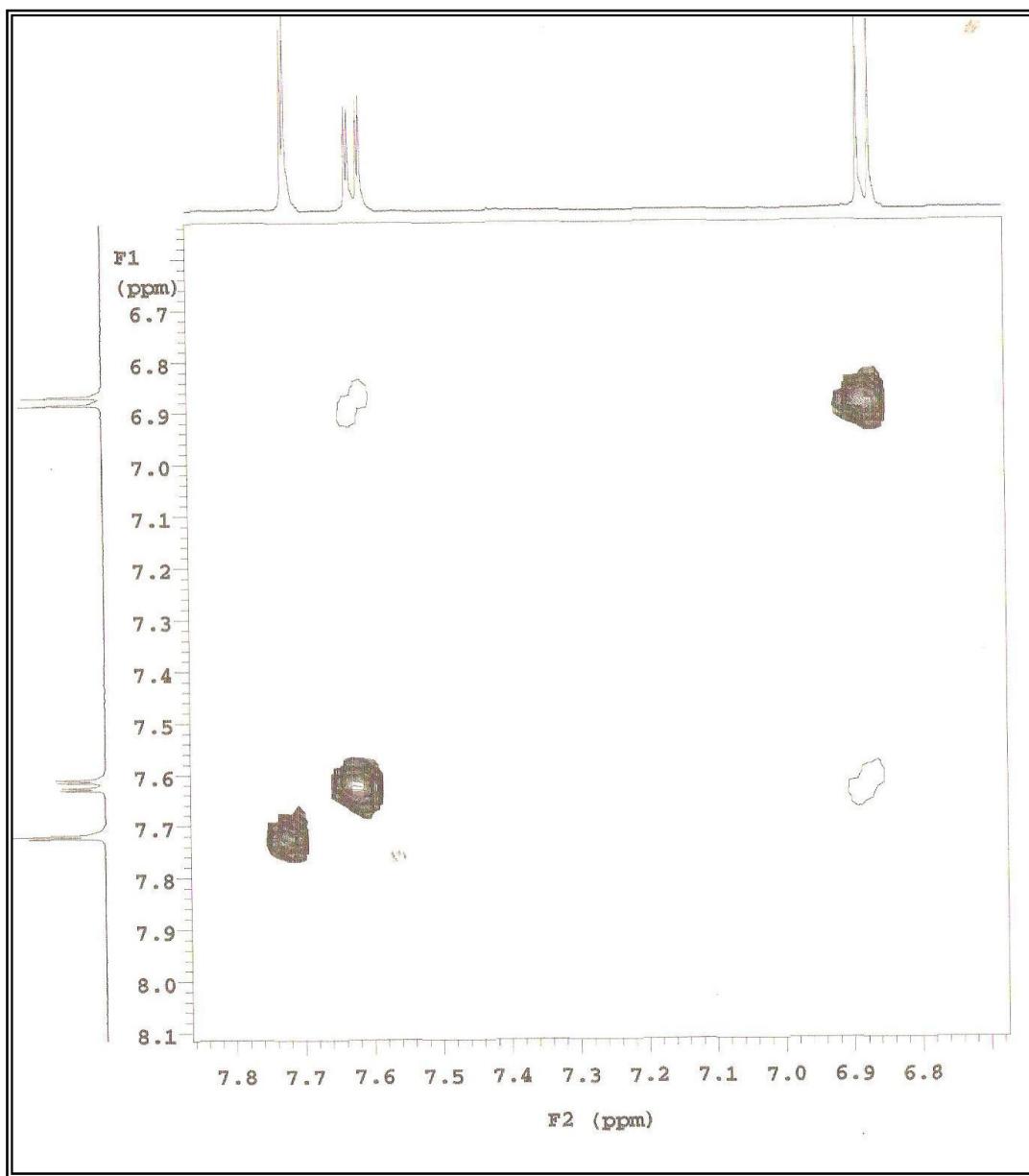
**Figura 85 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  COSY ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 500 \text{ MHz}$ ) de *Sm-8***



**Figura 86** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  COSY ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-8*



**Figura 87** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  NOESY ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-8*



**Figura 88** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  NOESY ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 500 \text{ MHz}$ ) de *Sm-8*

#### 4.1.9 Identificação estrutural de *Sm-9*

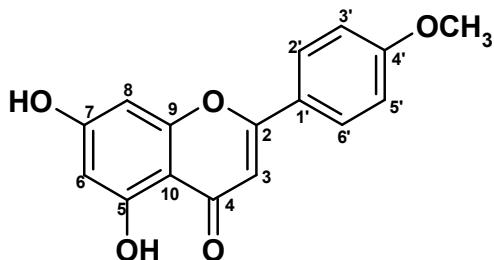
A substância codificada como *Sm-9* apresentou-se na forma de um pó amarelo. O espectro de IV (Figura 91, pág. 196) revelou uma banda larga em  $3458\text{ cm}^{-1}$ , típica de deformação axial de O-H, sugerindo, desta forma, a presença de hidroxila na molécula em questão. A presença de anel aromático pode ser sugerida pelas absorções fortes entre  $1609$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$ , característicos de deformação axial C=C deste grupo. Picos para C-H metílicos, metilênicos e metínicos foram observados entre  $2938$  e  $2840\text{ cm}^{-1}$  (BRUICE, 2006). O conjunto destas absorções, somado à banda intensa em  $1665\text{ cm}^{-1}$  condizente com carbonila  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturada e em ponte de hidrogênio (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000), além de absorções em  $1246$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  referentes a C-O de éter permitiram propor que a molécula de *Sm-9*, possuía o núcleo flavonoídico.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figuras 92 a 94, pág. 197 e 198) exibiram um conjunto de absorções na região de hidrogênios aromáticos, fortalecendo a proposta feita pelo IV de que *Sm-9* possui natureza flavonoídica. Um dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  6,15 e outro em  $\delta_{\text{H}}$  6,32, ambos com uma constante de acoplamento ( $J$ ) igual a 2,0 Hz, mostrando acoplamento *meta*, são comuns aos hidrogênios 6 e 8 do esqueleto flavonoídico substituído nas posições 5 e 7 do anel A. Dois dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  7,72 e  $\delta_{\text{H}}$  6,89 para 2H cada e  $J = 9,0$  Hz, característico de acoplamento *ortho*, demonstraram a presença de um sistema AA', BB', permitindo assim sugerir para *Sm-9* um esqueleto flavonoídico com anel B para substituído. A presença de um simpleto na em  $\delta_{\text{H}}$  6,43 no referido espectro sugere que a posição C-3 do anel C de *Sm-9* não se encontra substituída. Um simpleto em  $\delta_{\text{H}}$  3,76 referente a metoxila ligada a carbono aromático mostrou que *Sm-9* possui este grupo como substituinte.

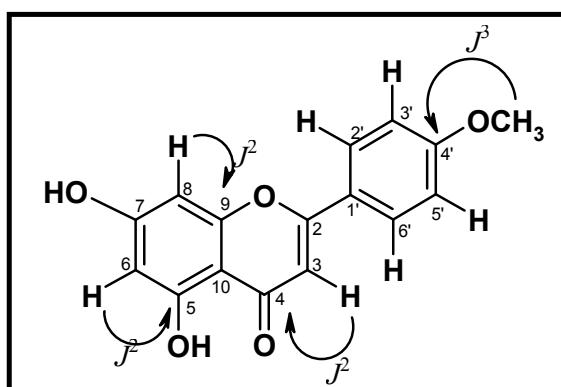
Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT unidimensionais (Figuras 95 a 99, pág. 199 a 201) e os espectros bidimensionais de  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$ -HMQC (Figuras 100 e 101, pág. 202 e 203) mostraram absorções que suportaram as sugestões feitas pelo RMN $^1\text{H}$ . Estes últimos ainda revelaram correlações diretas entre as absorções  $\delta_{\text{H}}$  6,15/  $\delta_{\text{C}}$  99,13 e  $\delta_{\text{H}}$  6,32/  $\delta_{\text{C}}$  94,18, referentes aos hidrogênios e carbonos 6 e 8 respectivamente. Uma absorção em  $\delta_{\text{C}}$  182,35 atribuído ao C-4 (C=O), ratifica a discussão de que este valor de absorção ocorre em flavonas não substituídas por função oxigenada na posição 3, em conformidade com o valor em  $\delta_{\text{C}}$  103,63, referente ao carbono 3, o qual, pelos espectros

de HMQC (Figuras 100 e 101, pág. 204 e 205), evidenciaram correlações diretas com o hidrogênio em  $\delta$  6,43 (H-3). A presença do sistema AA'BB', sugerido pelo espectro de RMN  $^1\text{H}$ , foi fortalecida pelas absorções exibidas no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , que mostrou dois picos intensos em  $\delta_{\text{C}}$  127,99 e 114,30, relacionados aos pares de carbonos metínicos 2',6' e 3',5', respectivamente.

Os assinalamentos de carbonos e hidrogênios sugeridos para *Sm-9* foram comparados com dados da literatura (COSTA, 2008) (Tabela 20, pág. 194), permitindo propor para *Sm-8* a estrutura da 5,7-diidroxi-4'-metoxi-flavona (Acacetina).



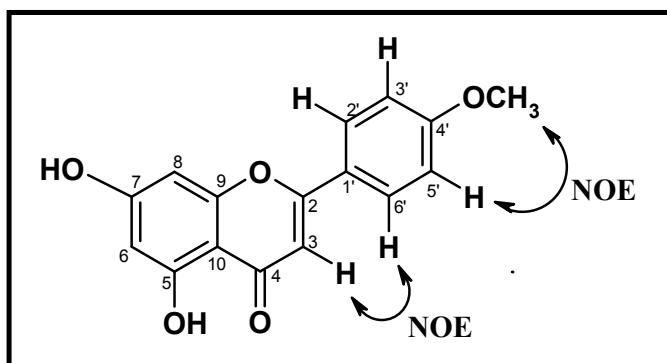
A análise dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$ -HMBC (Figuras 102 a 105, pág. 204 a 206) permitiu confirmar que C-4' possui, como substituinte, uma metoxila ao exibir uma correlação a 3 ligações, entre os hidrogênios da metoxila localizada no C-4' e o C-4' ( $\delta_{\text{H}}$  3,76 /  $\delta_{\text{C}}$  162,47). Este espectro ratificou a presença do sistema AA'BB' pelas correlações entre os H-2'/6' com os carbonos C-1', C-3' e C-5' a duas ligações ( $J^2$ ) e a três ligações ( $J^3$ ) com os carbonos C-2 e C-4'. Ainda foi possível inferir neste espectro bidimensional correlações a  $J^2$  entre os H-6 com o C-5 ( $\delta_{\text{H}}$  6,15 /  $\delta_{\text{C}}$  161,5; H-8 com C-9 ( $\delta_{\text{H}}$  6,32 /  $\delta_{\text{C}}$  157,85); OCH<sub>3</sub>-4' com C-4' ( $\delta_{\text{H}}$  3,76 /  $\delta_{\text{C}}$  162,47) e H-3 com C-3 ( $\delta_{\text{H}}$  6,43 /  $\delta_{\text{C}}$  103,63) (Figura 89, pag. 192) (Tabela 21, pág. 195).



**Figura 89:** Correlações observadas no espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$ -HMBC para *Sm-9*

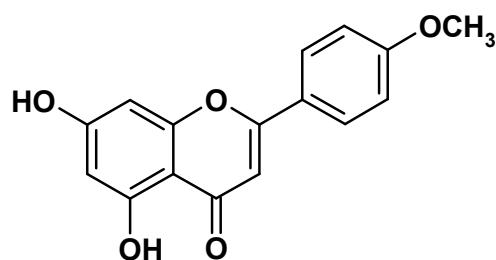
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$ -COSY (Figuras 106 e 107, pág. 207 e 208) mostrou acoplamento entre os hidrogênios 3'/5' e 2'/6' ( $\delta_{\text{H}}$  6,89 e 7,72 respectivamente), fortalecendo a sugestão do sistema AA' BB', presente no anel B do flavonóide em questão.

Através da análise do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$ -NOESY (Fig. 108 e 109, pág. 209 e 210) que mostrou acoplamento espacial entre os hidrogênios 3 ( $\delta_{\text{H}}$  6,43) e 2'/6' ( $\delta_{\text{H}}$  7,72), foi possível confirmar a inexistência de uma substituição no carbono 3. Este espectro ratificou a proposta da localização de uma metoxila na posição C-4' ao mostrar uma correlação espacial entre os hidrogênios da metoxila em  $\delta$  3,76 (OMe-4') com o hidrogênio H-3'/ 5' ( $\delta_{\text{H}}$  6,89). A figura abaixo ilustra este tipo de correlação NOE (Figura 90).



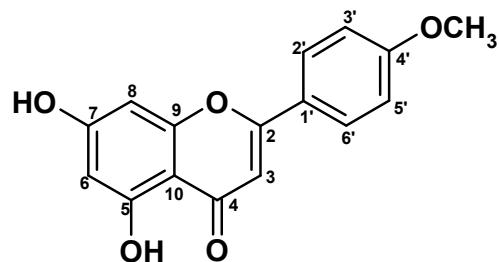
**Figura 90:** Correlações observadas no espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$ -NOESY para *Sm-9*

A união da análise espectral do IV com os dados de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  uni e bidimensional (Tabela 21, pág 195) e comparações com os dados da literatura (Tabela 20, pág. 194) ratificaram a estrutura 5,7-dihidroxi-4'-metoxi-flavona (Acacetina) para *Sm-9*, flavonoide relatado pela primeira vez na família Malvaceae.



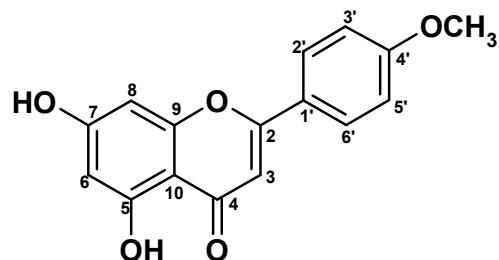
5,7-dihidroxi-4'-metoxi-flavona (Acacetina)

**Tabela 20** – Dados comparativos de RMN  $^{13}\text{C}$  de *Sm-9* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) com Mo-14 ( $\delta$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 125 MHz) (COSTA, 2008) da literatura

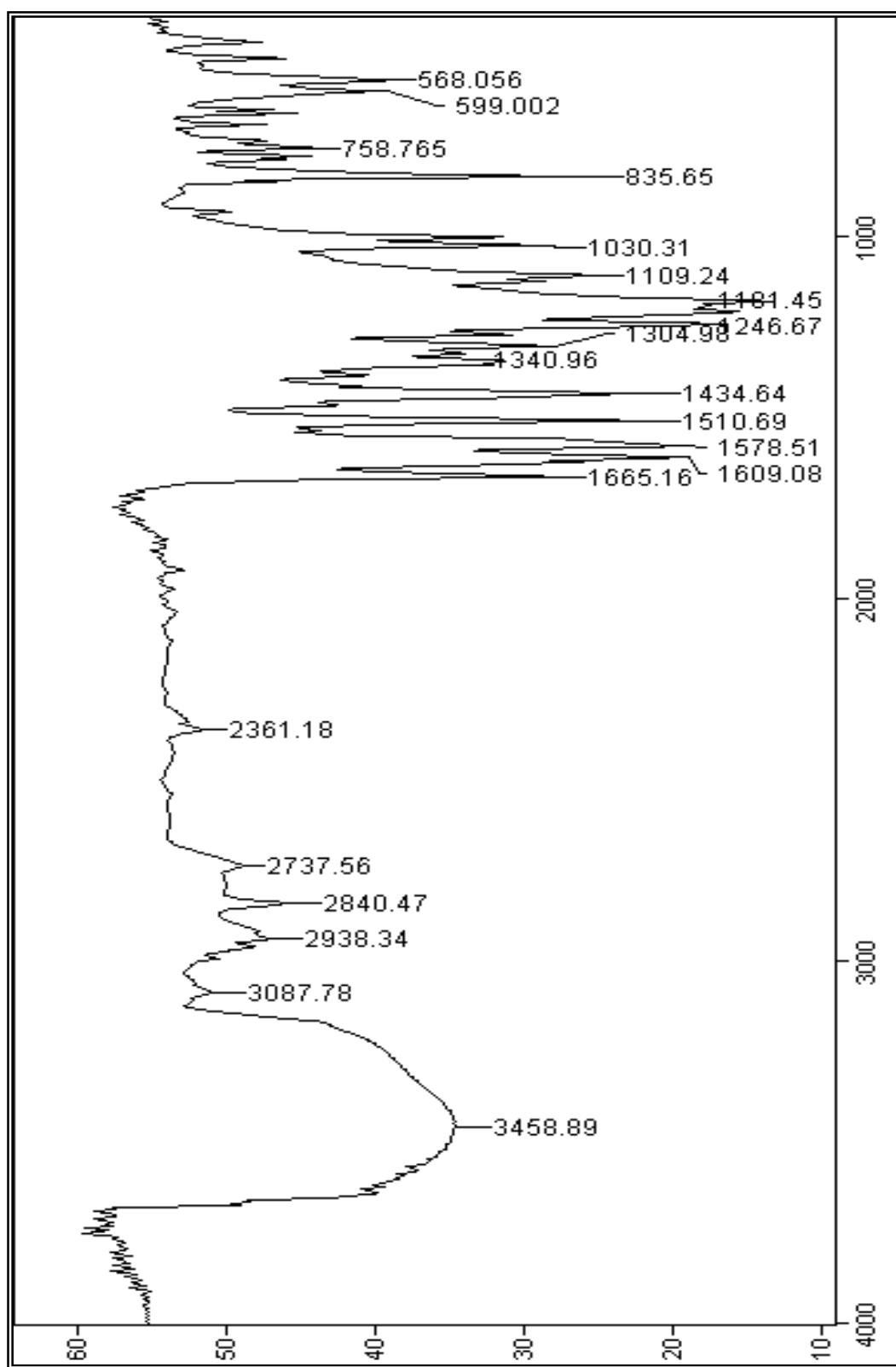


	Mo-14 (Acacetina)	<i>Sm-9</i> (Acacetina)
C	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$
2	164,4	164,05
3	105,0	103,63
4	183,2	182,35
5	163,3	161,45
6	100,4	99,13
7	166,3	163,99
8	95,3	94,18
9	158,9	157,85
10	105,4	104,44
1'	124,4	123,35
2'	128,9	127,90
3'	115,2	114,30
4'	163,6	162,47
5'	115,2	114,30
6'	128,9	127,90
OCH <sub>3</sub> -4'	55,9	55,27

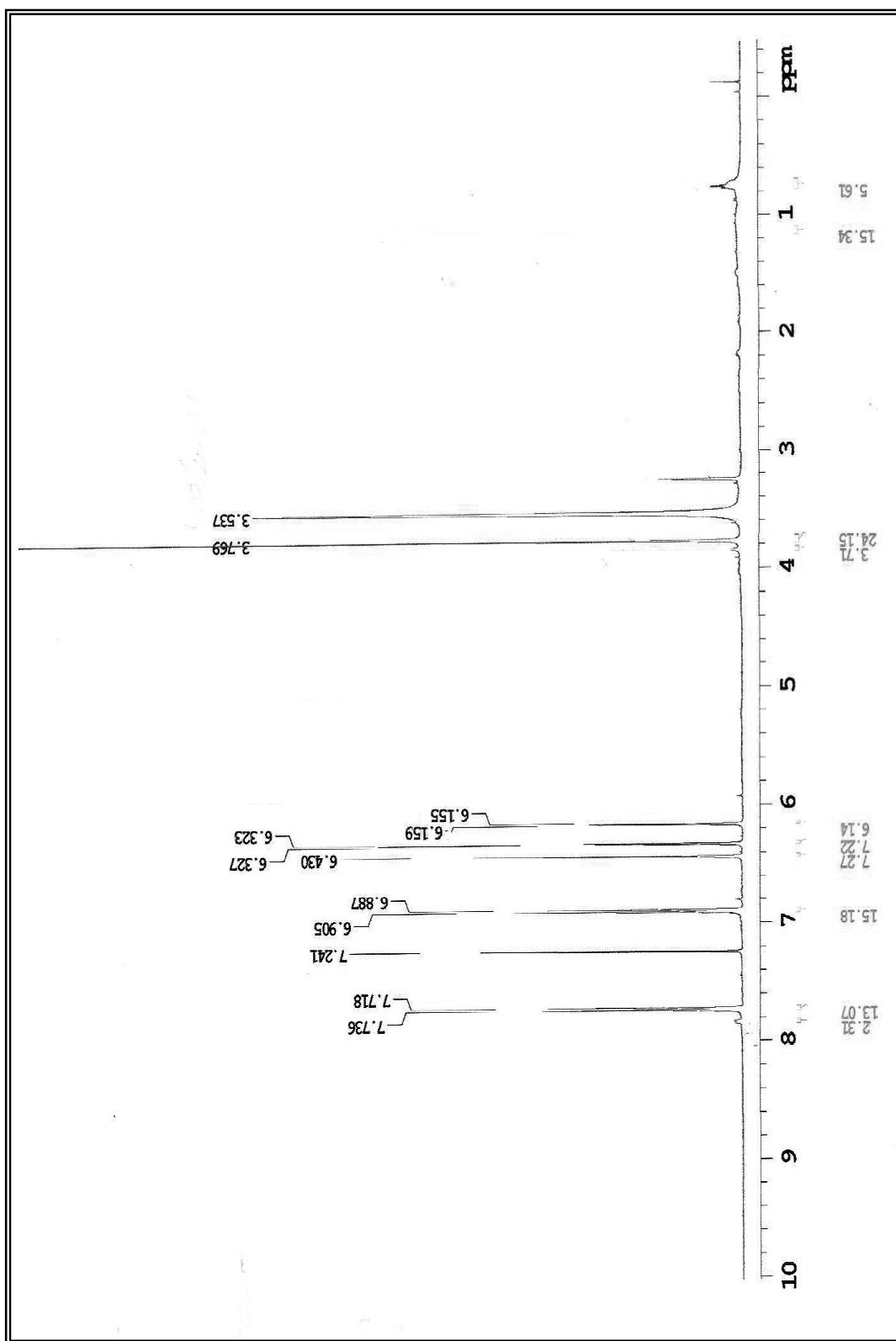
**Tabela 21** – Dados espetrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 e 125 MHz) de *Sm-9*



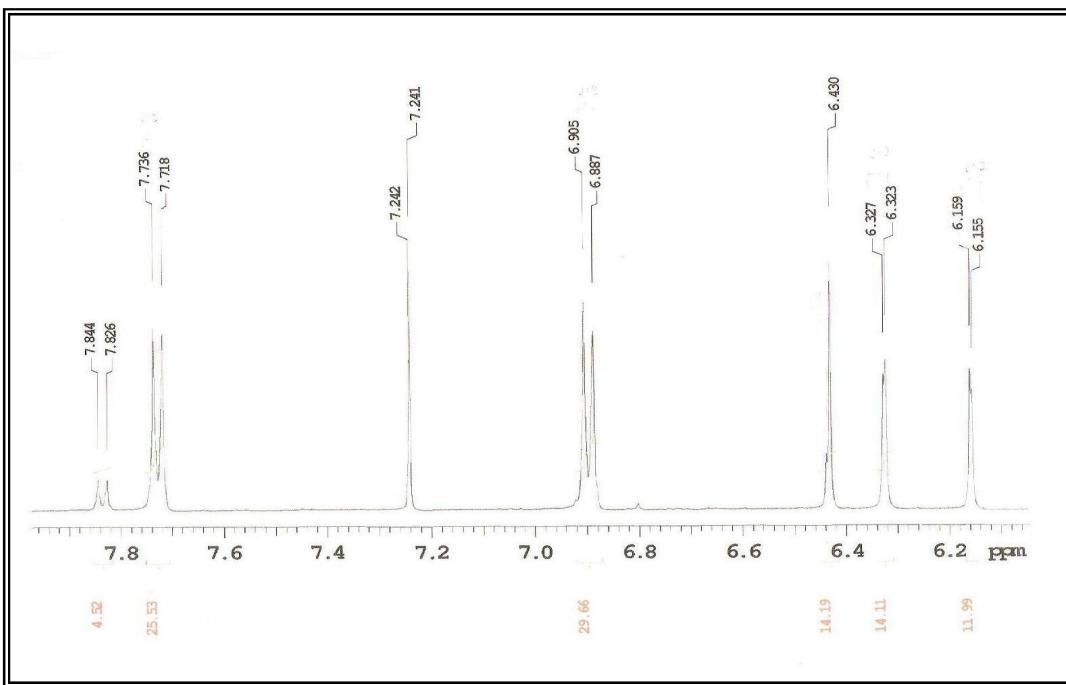
C	$^1\text{H} \times ^{13}\text{C} - \text{HMQC}$		$^1\text{H} \times ^{13}\text{C} - \text{HMBC}$		$^1\text{H} \times ^1\text{H} - \text{COSY}$	$^1\text{H} \times ^1\text{H} - \text{NOESY}$
	$^1J_{\text{H,C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$^2J_{\text{H,C}}$	$^3J_{\text{H,C}}$		
2	-	164,05	H-3	H-2'/6'		
3	6,43 (s)	103,63				H-2'/6'
4	-	182,35	H-3			
5	-	161,45	H-6			
6	6,15 (d, $J = 2$ Hz)	99,13		H-8		
7	-	163,99	H-6; H-8			
8	6,32 (d, $J = 2$ Hz)	94,18		H-6		
9	-	157,85				
10	-	104,44		H-3; H-6; H-8		
1'	-	123,35		H-3		
2'	7,72 (d, $J = 9$ Hz)	127,90		H-6'	H-3'/5'	H-3; H-3'/5'
3'	6,89 (d, $J = 9$ Hz)	114,30		H-5'	H-2'/6'	H-2'/6'; OCH <sub>3</sub> -4'
4'	-	162,47		OCH <sub>3</sub> -4'		
5'	6,89 (d, $J = 9$ Hz)	114,30		H-3'	H-2'/6'	H-2'/6'; OCH <sub>3</sub> -4'
6'	7,72 (d, $J = 9$ Hz)	127,90		H-2'	H-3'/5'	H-3; H-3'/5'
OCH <sub>3</sub> -4'	3,76 (s)	55,27		C-4'		H-3'/5'



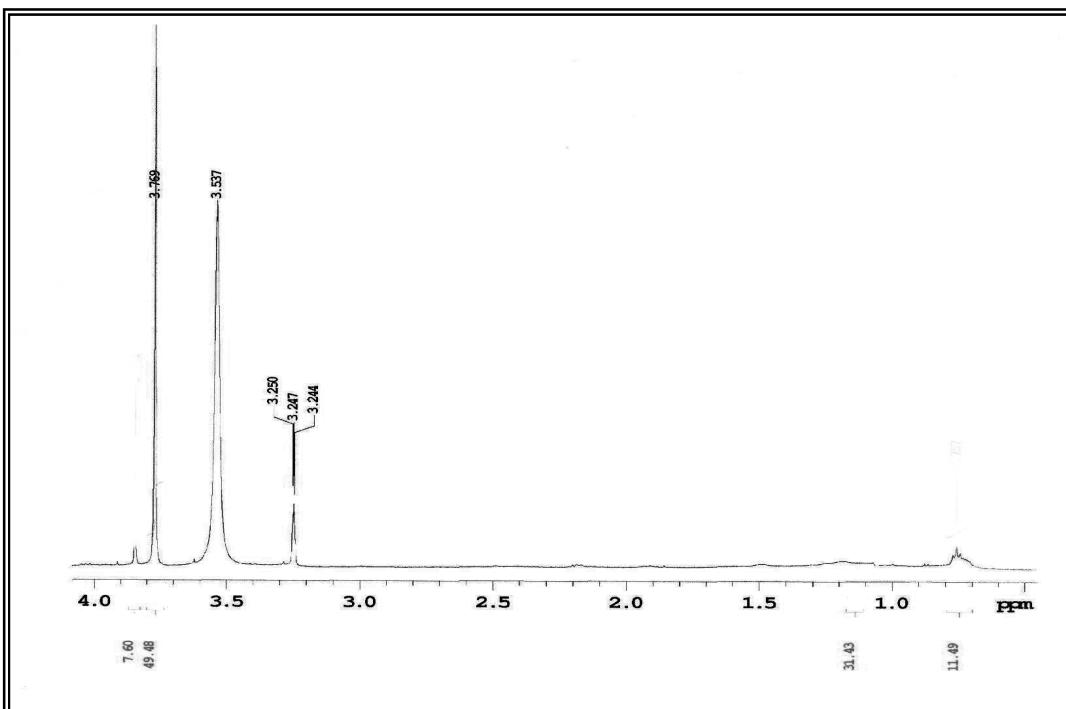
**Figura 91** – Espectro de IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) de *Sm-9*



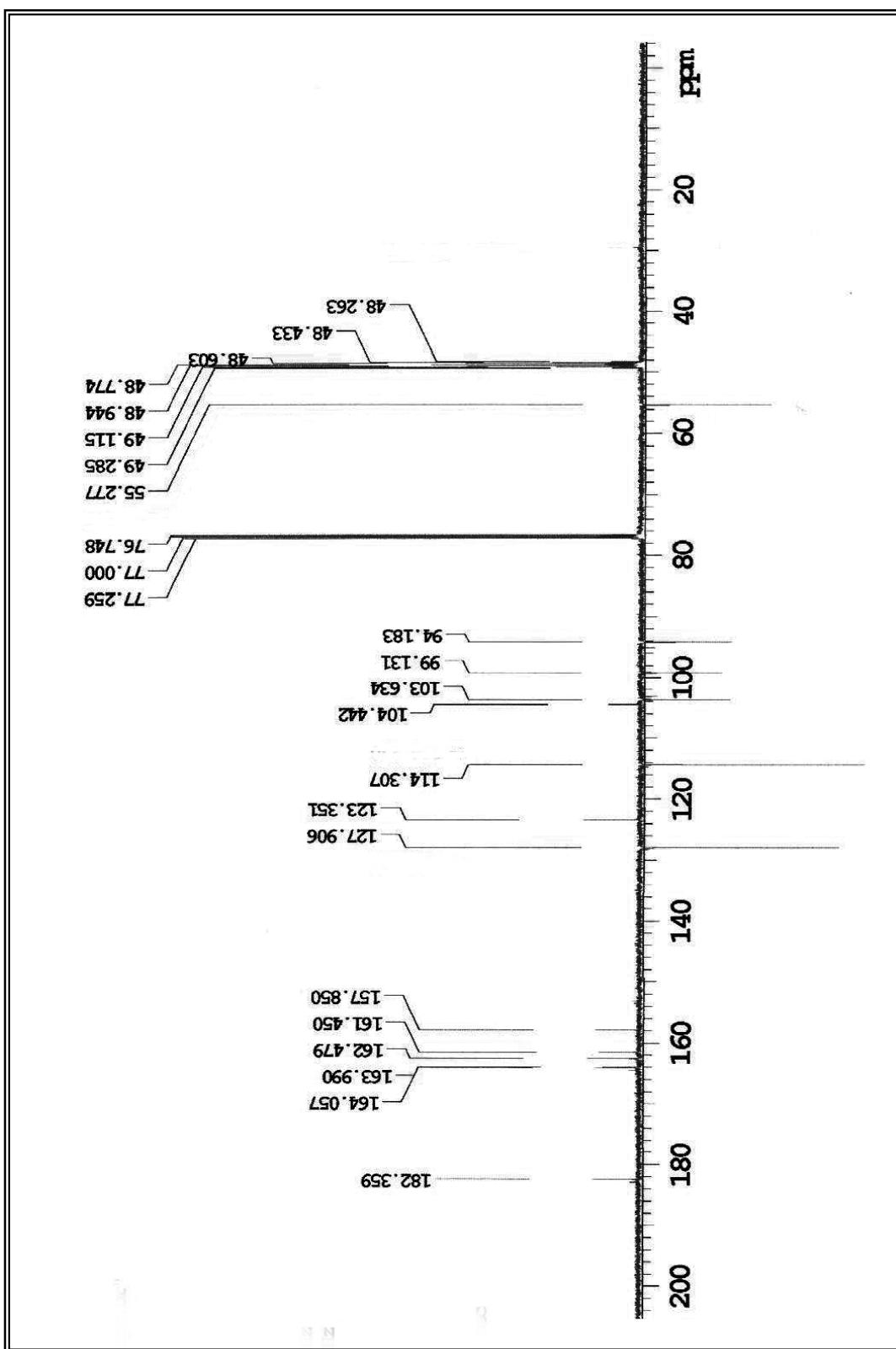
**Figura 92** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



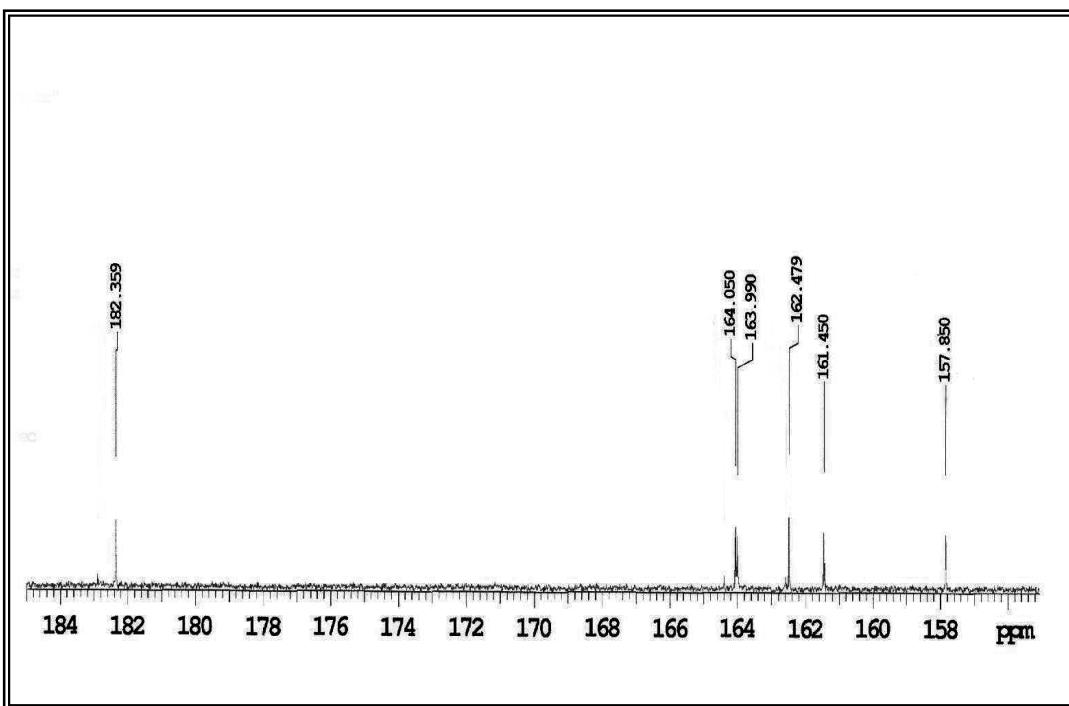
**Figura 93** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



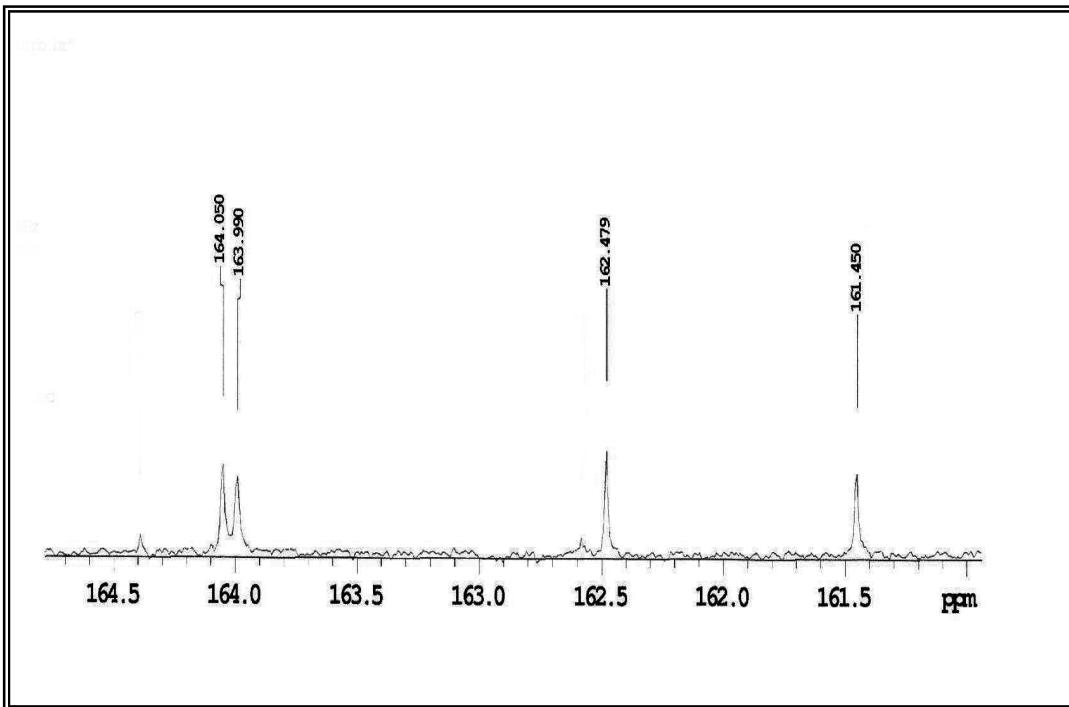
**Figura 94** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



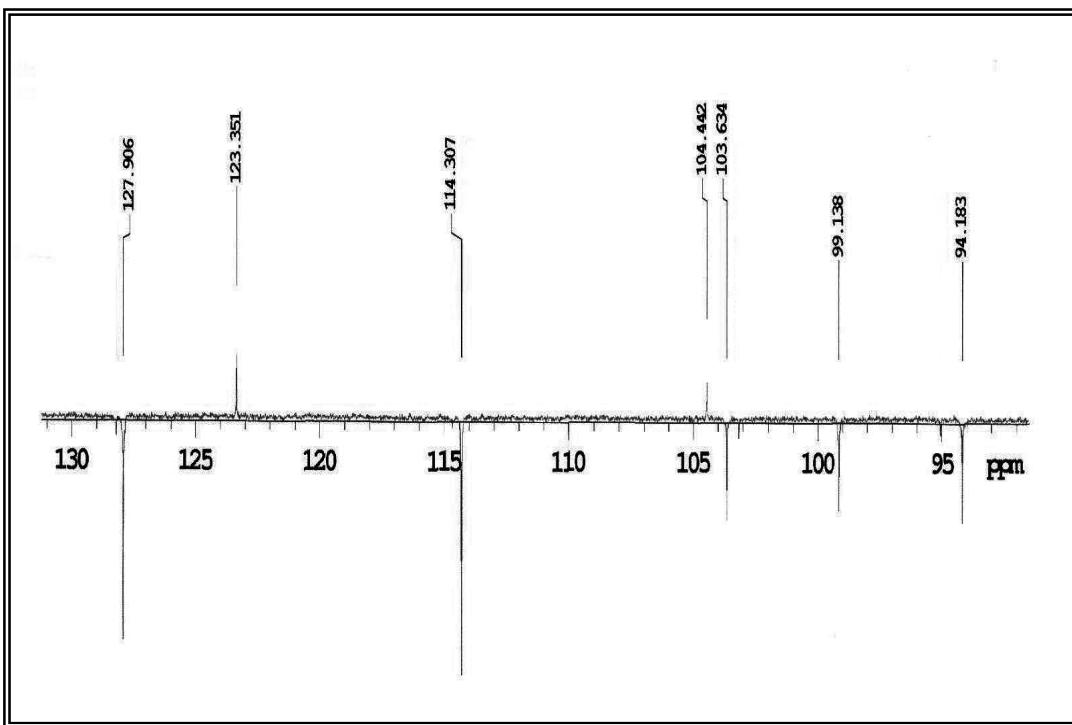
**Figura 95** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



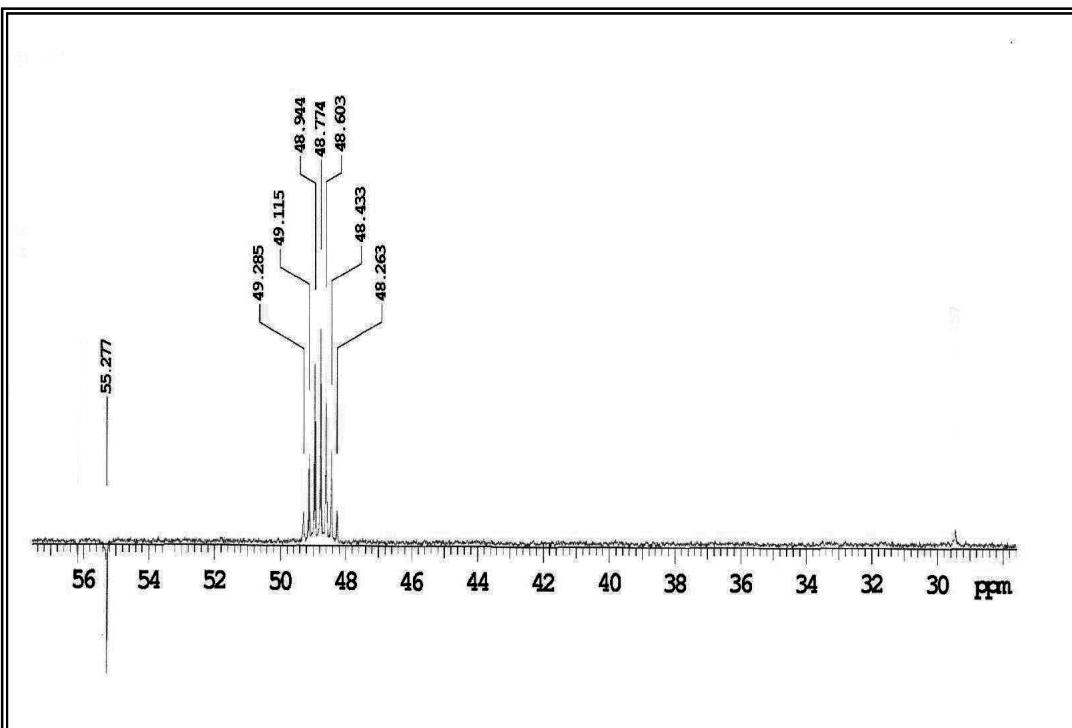
**Figura 96** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de *Sm-9*



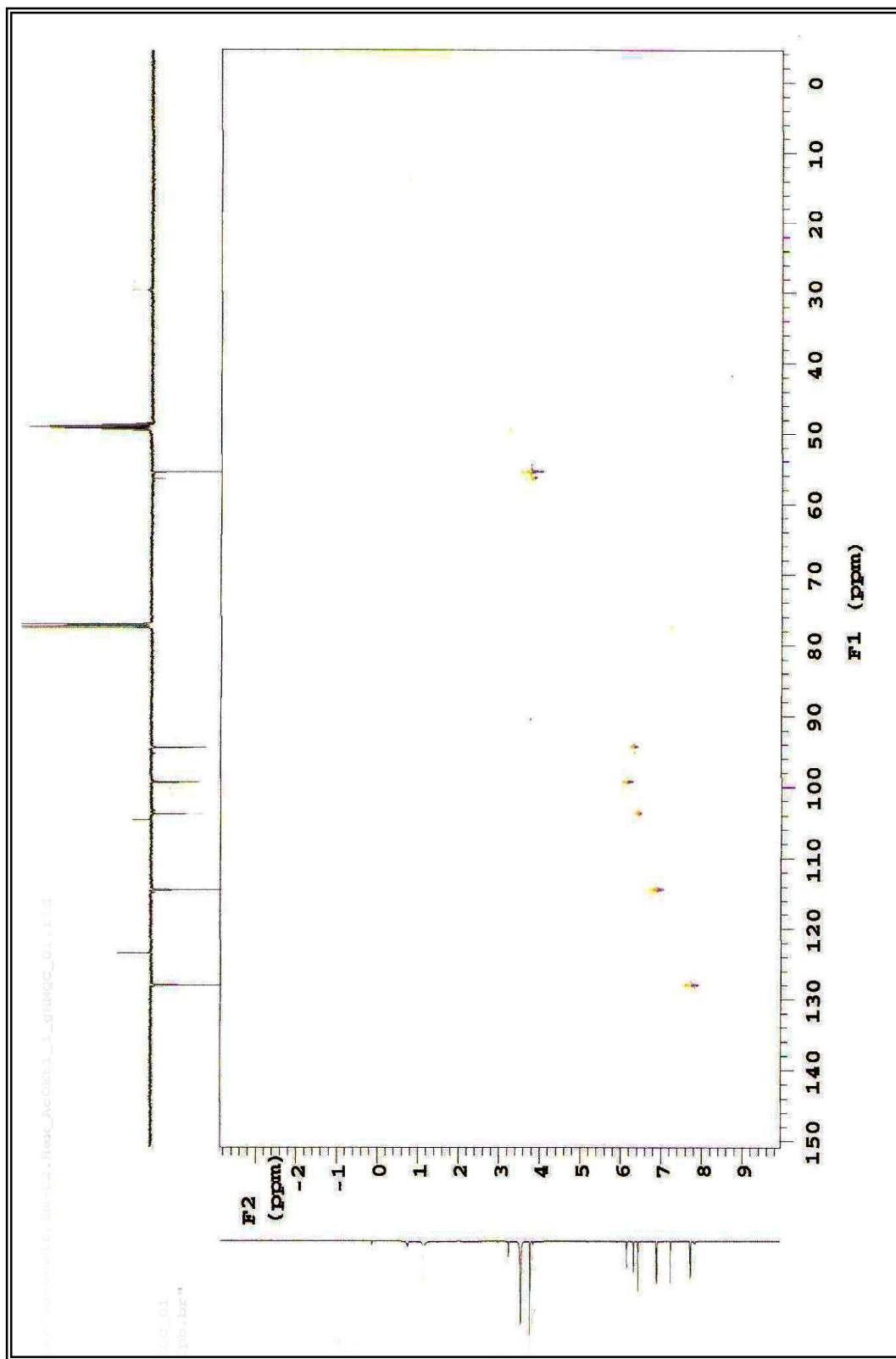
**Figura 97** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de *Sm-9*



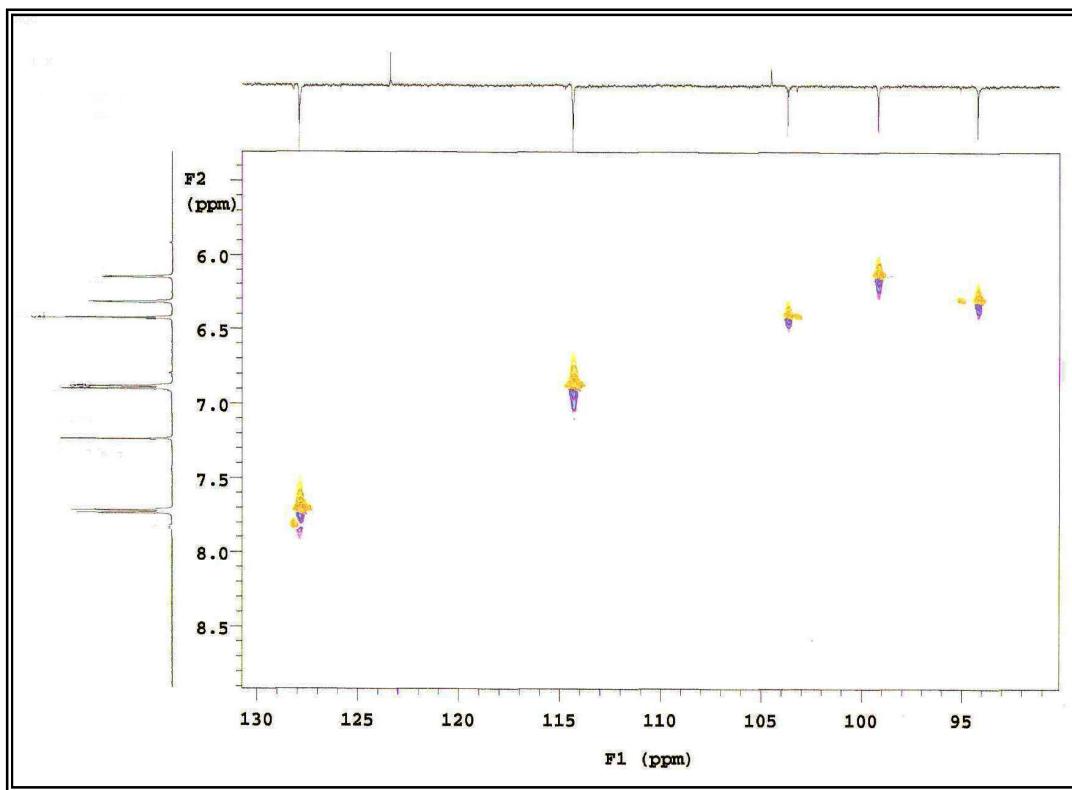
**Figura 98** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de *Sm-9*



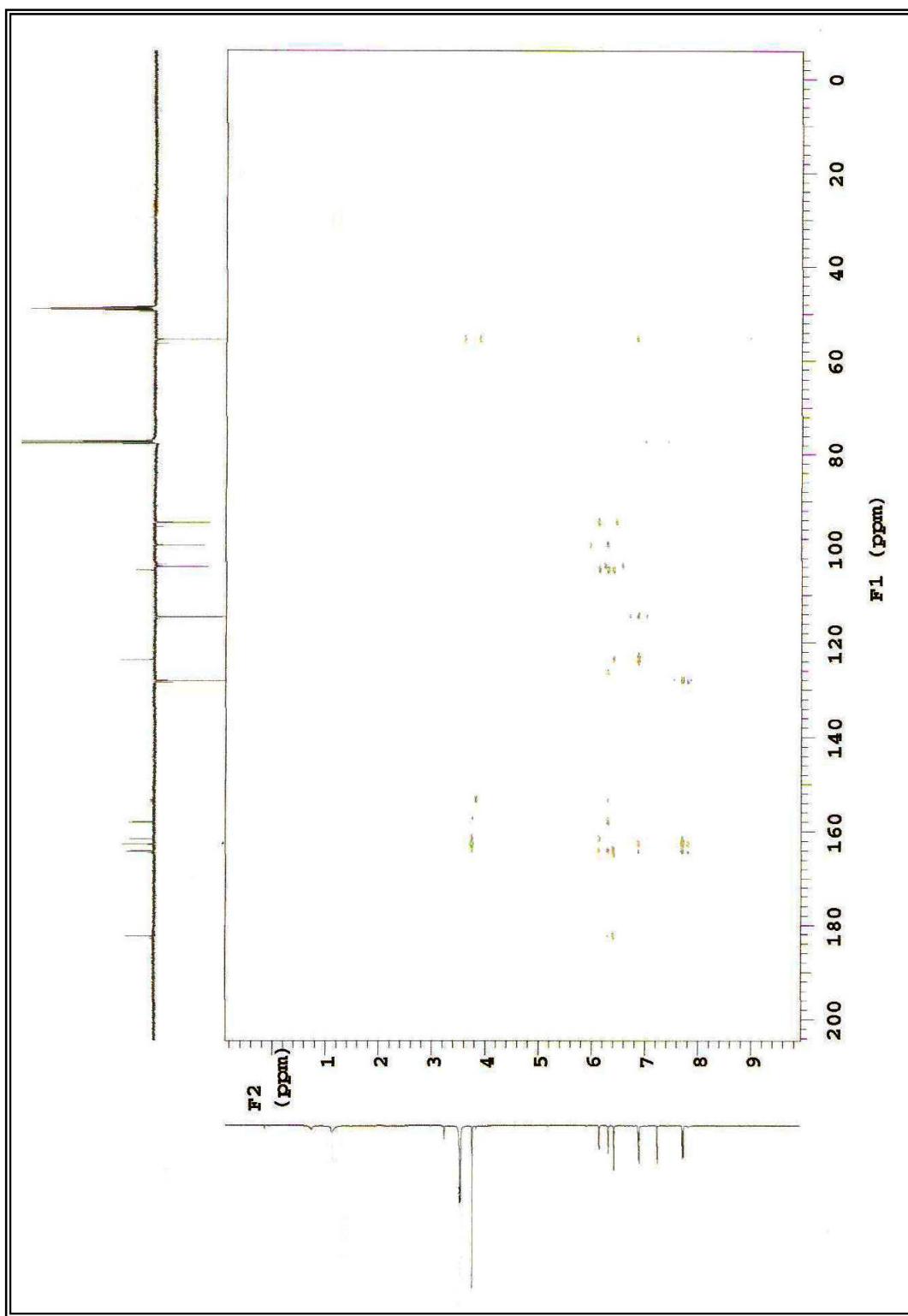
**Figura 99** – Expansão 4 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz) de *Sm-9*



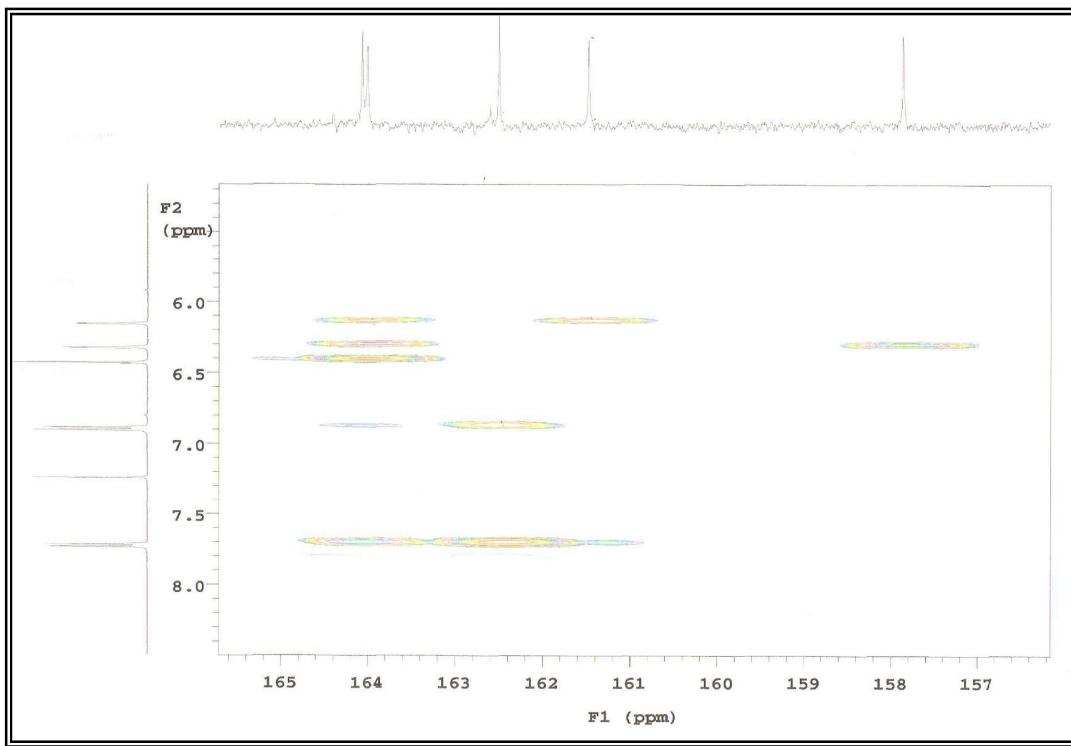
**Figura 100** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



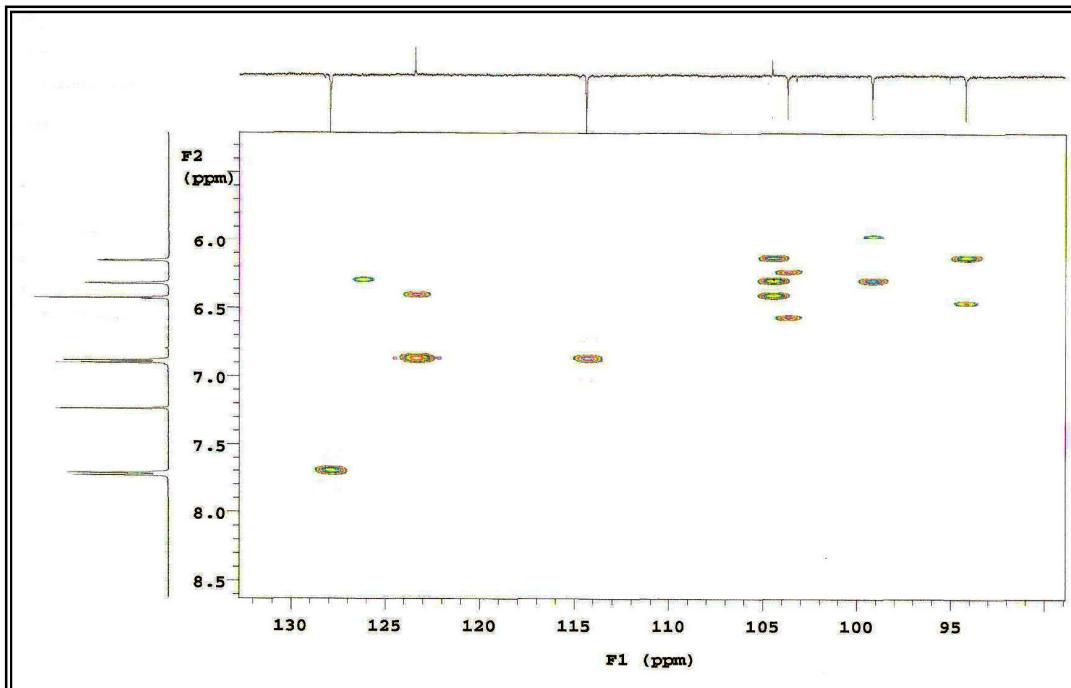
**Figura 101** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta,\text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



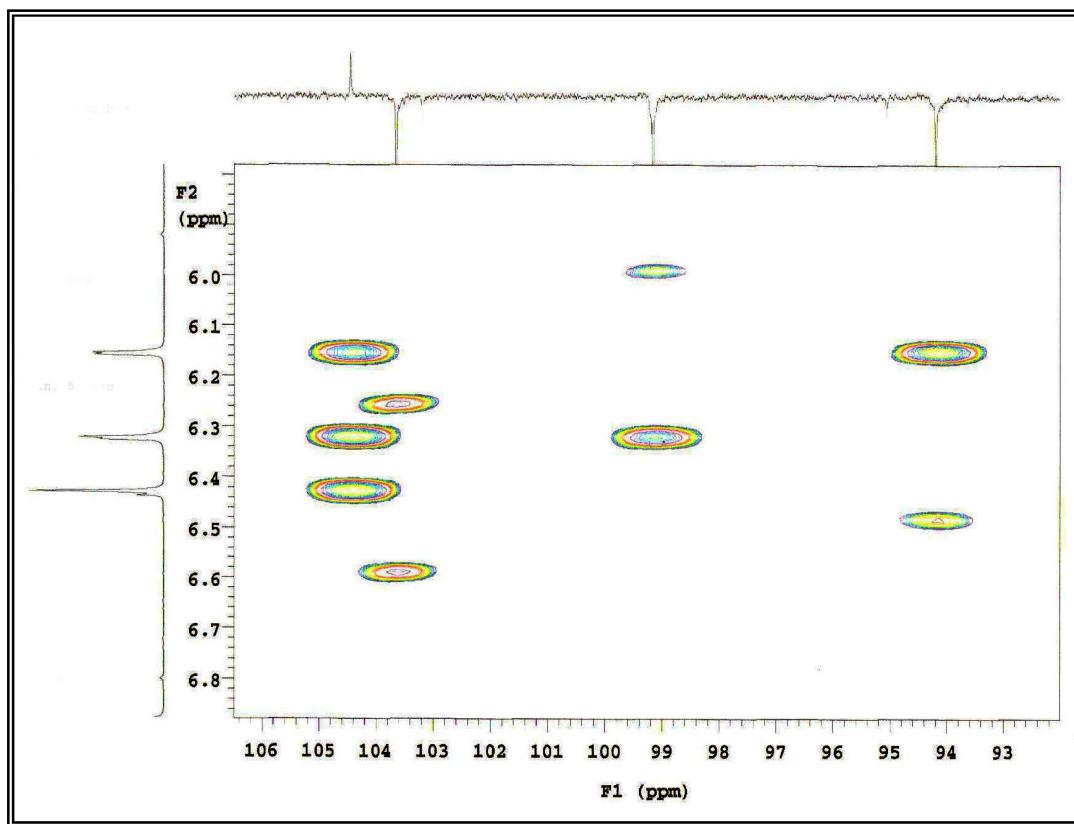
**Figura 102** – Espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



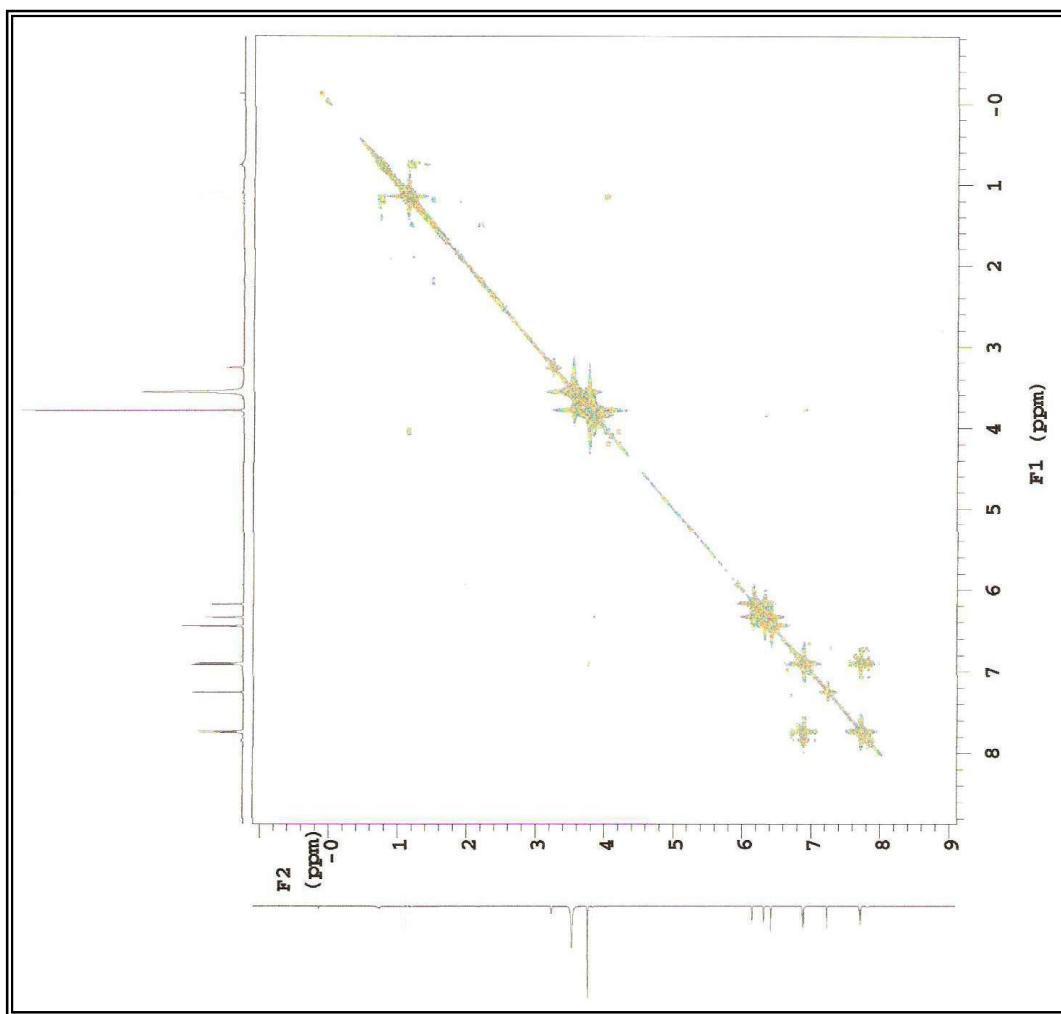
**Figura 103** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



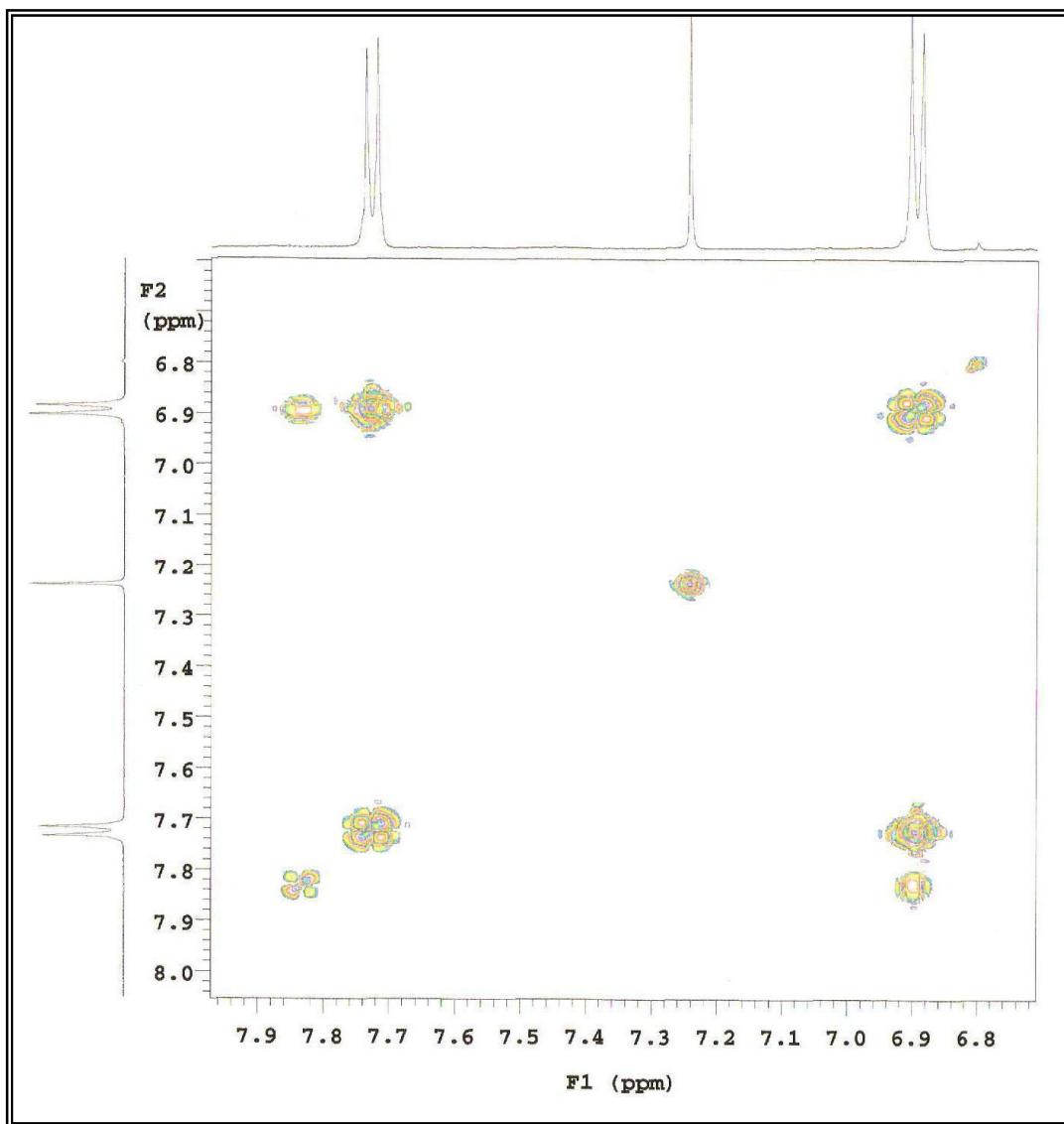
**Figura 104** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



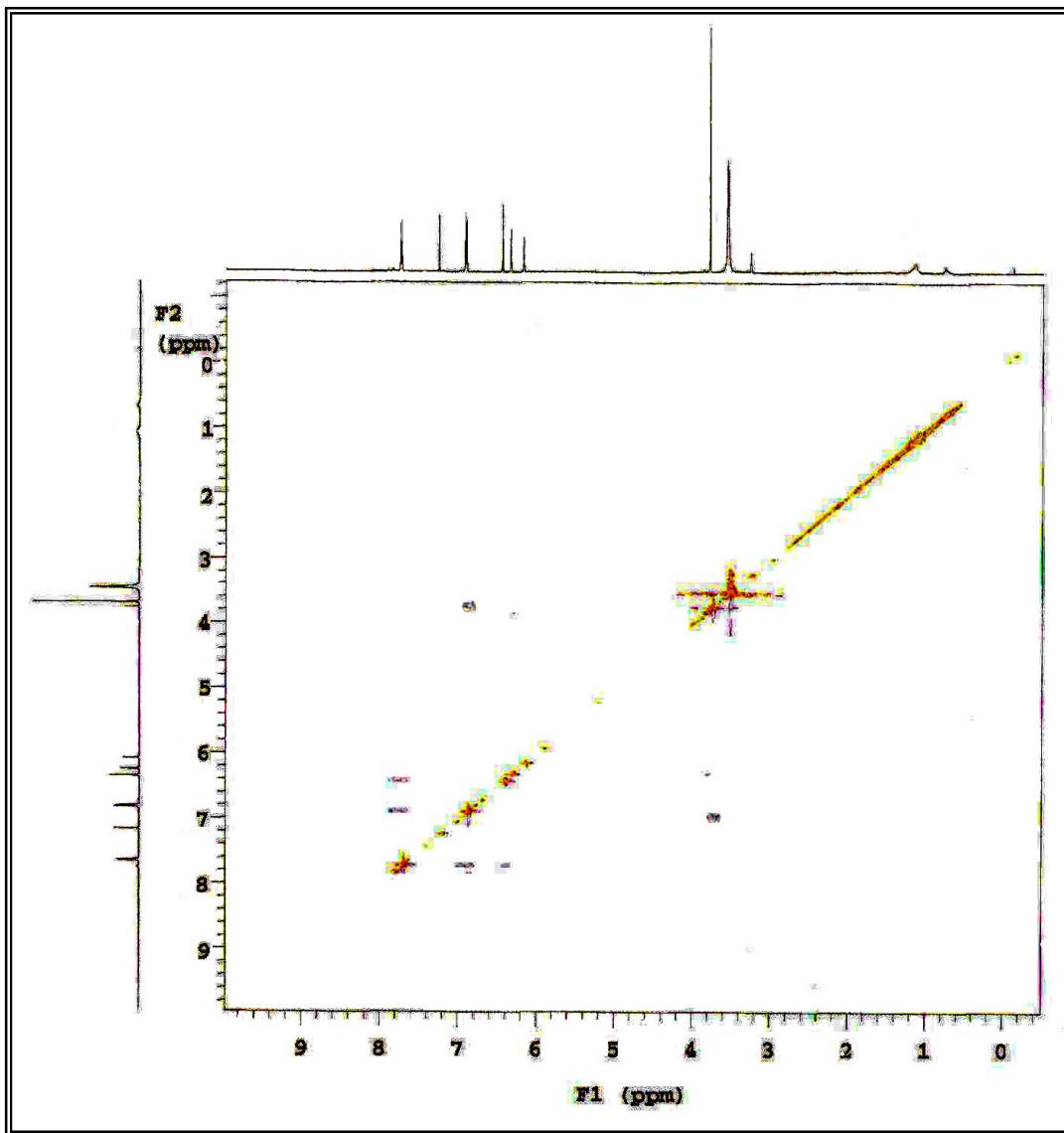
**Figura 105** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



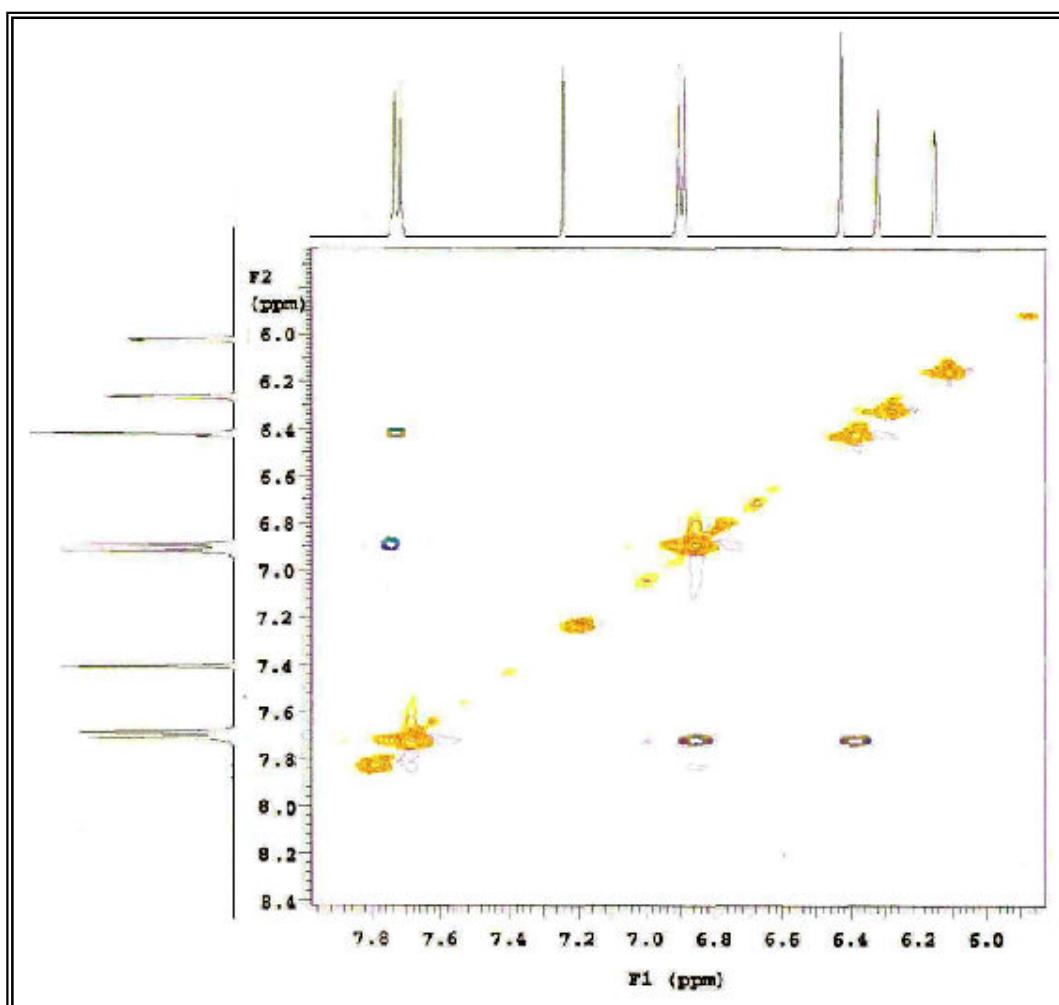
**Figura 106** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  COSY ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



**Figura 107** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  COSY ( $\delta, \text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de *Sm-9*



**Figura 108** – Espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^1\text{H}$  NOESY ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*



**Figura 109** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  NOESY ( $\delta, \text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz) de *Sm-9*

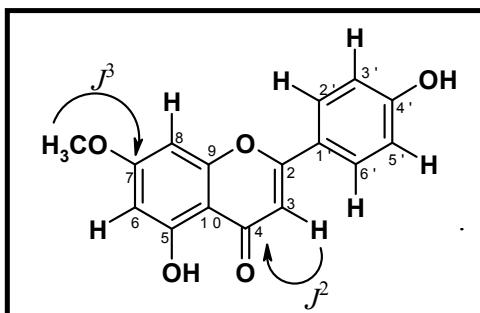
#### 4.1.10 Identificação estrutural de *Sm-10*

A substância codificada como *Sm-10* apresentou-se na forma de cristais amarelos. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figuras 112 a 114, pág. 215 e 216) apresentaram grandes semelhanças com os espectros de RMN  $^1\text{H}$  de *Sm-9* (Figuras 92 a 94, pág. 197 e 198), em todo o seu esqueleto flavonoídeo. Isto pode ser notado pelos sinais de dois dupletos em campo baixo, referentes a hidrogênios ligados a carbonos aromáticos, em  $\delta_{\text{H}}$  6,20 ( $J = 2$  Hz) e  $\delta_{\text{H}}$  6,53 ( $J = 2$  Hz), que estão de acordo com a presença de substituintes oxigenados nos carbonos 5 e 7 do anel A de flavonóides (HARBONE, 1994). Da mesma forma que *Sm-9*, o espectro de RMN  $^1\text{H}$  de *Sm-10* revelou dois dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  7,99 ( $J = 9$  Hz) e  $\delta_{\text{H}}$  7,02 ( $J = 9,5$  Hz) condizentes com o sistema AA'BB', um simpleto em  $\delta_{\text{H}}$  6,43 referente a hidrogênio ligado ao C-3 e um simpleto em  $\delta_{\text{H}}$  3,76 atribuído a hidrogênio metoxílico. Estes dados espectrais permitiram propor que *Sm-10* seria um isômero estrutural de *Sm-9*.

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT (Figura 115 e 117, p. 217 e 218), bem como os espectros de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$ -HMQC (Figura 118 a 120, pág 219 e 220) de *Sm-10* não revelaram diferenças significativas concernentes aos deslocamentos químicos quando comparados aos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de *Sm-9* (Figura 95 a 99, pág. 199 a 201).

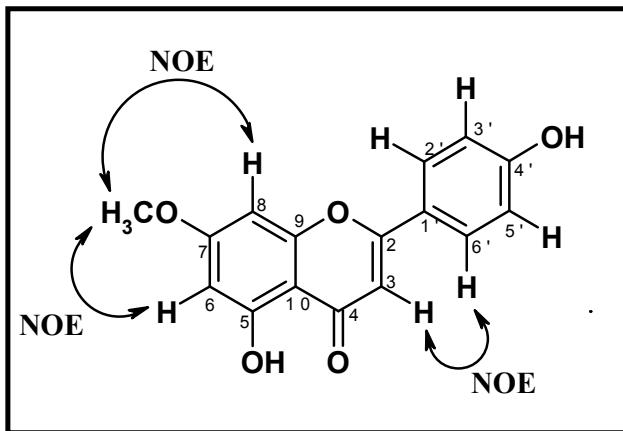
Para solucionar este aspecto problemático, quanto à sua isomeria, os espectros bidimensionais HMBC e NOESY tornaram-se ferramentas decisivas para a elucidação estrutural da referida molécula.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$ -HMBC (Figura 121 a 124, pág. 221 a 223) permitiram deduzir que o C-7 possui, como substituinte, uma metoxila ao exibir uma correlação a 3 ligações, entre os hidrogênios metoxílicos localizados no C-7 e o C-7 ( $\delta_{\text{H}}$  3,85 /  $\delta_{\text{C}}$  164,80) no anel A (Figura 110, pag. 211).



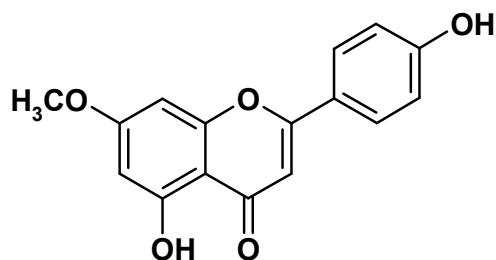
**Figura 110:** Correlações observadas no espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$ -HMBC para *Sm-10*

Os espectros de correlações homonuclear RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$ -NOESY (Figuras 125 e 126, pág. 224 e 225), ao exibir acoplamento espacial entre os hidrogênios metoxílicos do C-7 ( $\delta_{\text{H}}$  3,76) e os hidrogênios localizados no C-6 (δ<sub>H</sub> 6,20) e C-8 (δ<sub>H</sub> 6,53) tornou possível confirmar que C-7 possui como substituinte o grupo metoxila (Figura. 111, pág. 212).



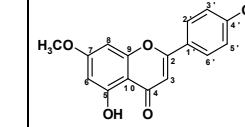
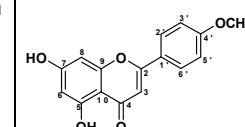
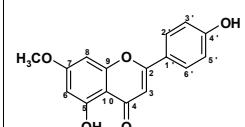
**Figura 111:** Correlações observadas no espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$ -NOESY para *Sm-10*

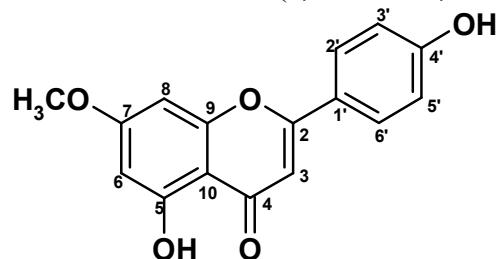
A união da análise dos dados de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  uni e bidimensional (Tabela 23, pág 214) e comparações com os dados da literatura (Tabela 22, pág 213) ratificaram a estrutura 5,4'-diidroxi-7-metoxi-flavona (Genkvanina) para *Sm-10*, flavonoide relatado pela primeira vez na família Malvaceae.



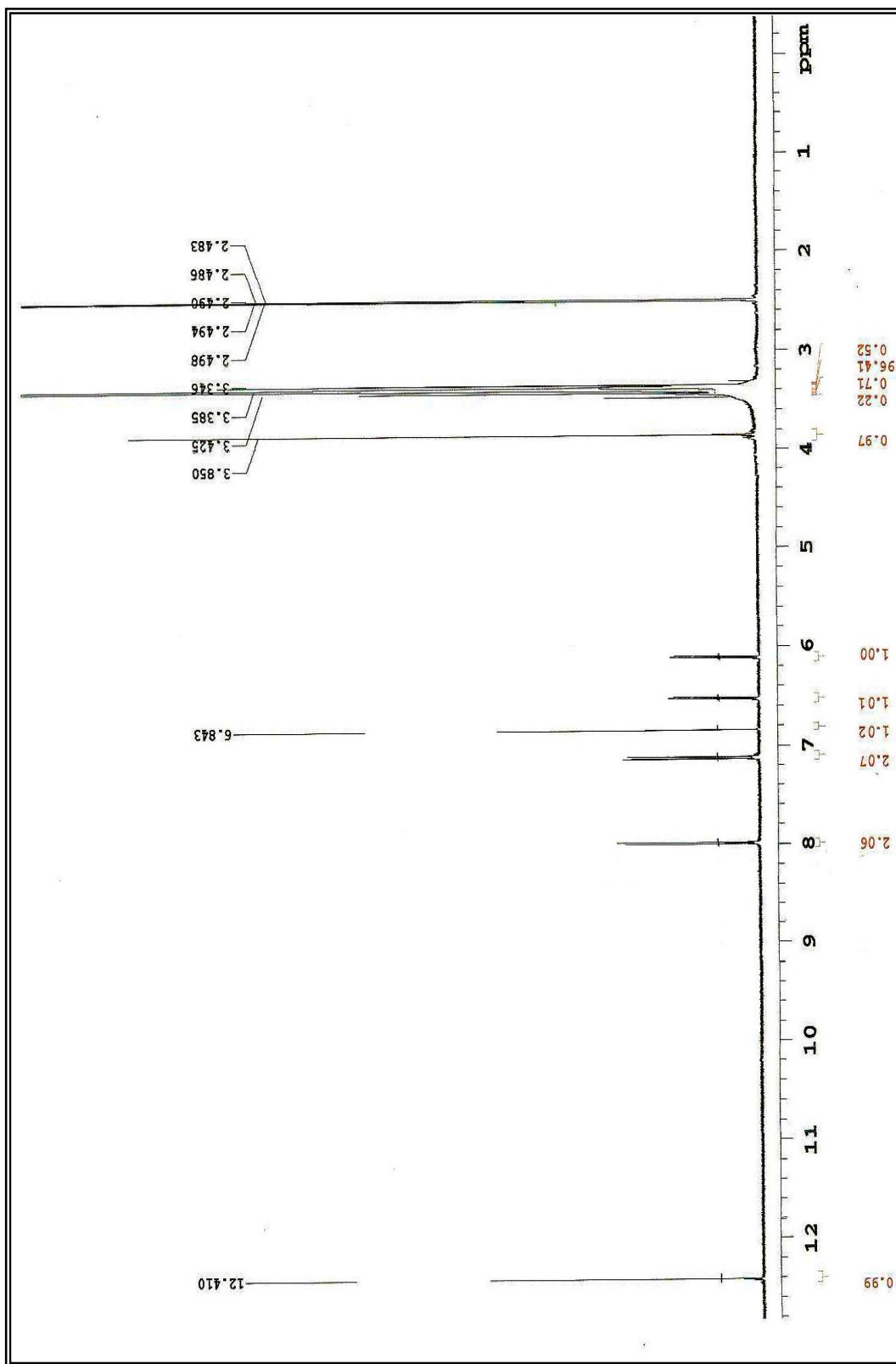
5,4'-diidroxi-7-metoxi-flavona (Genkvanina)

**Tabela 22** – Dados comparativos de RMN  $^{13}\text{C}$  de *Sm-9* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz), *Sm-10* ( $\delta$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ , 125 MHz) com Mo-15 ( $\delta$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ , 100 MHz) (COSTA, 2008) da literatura

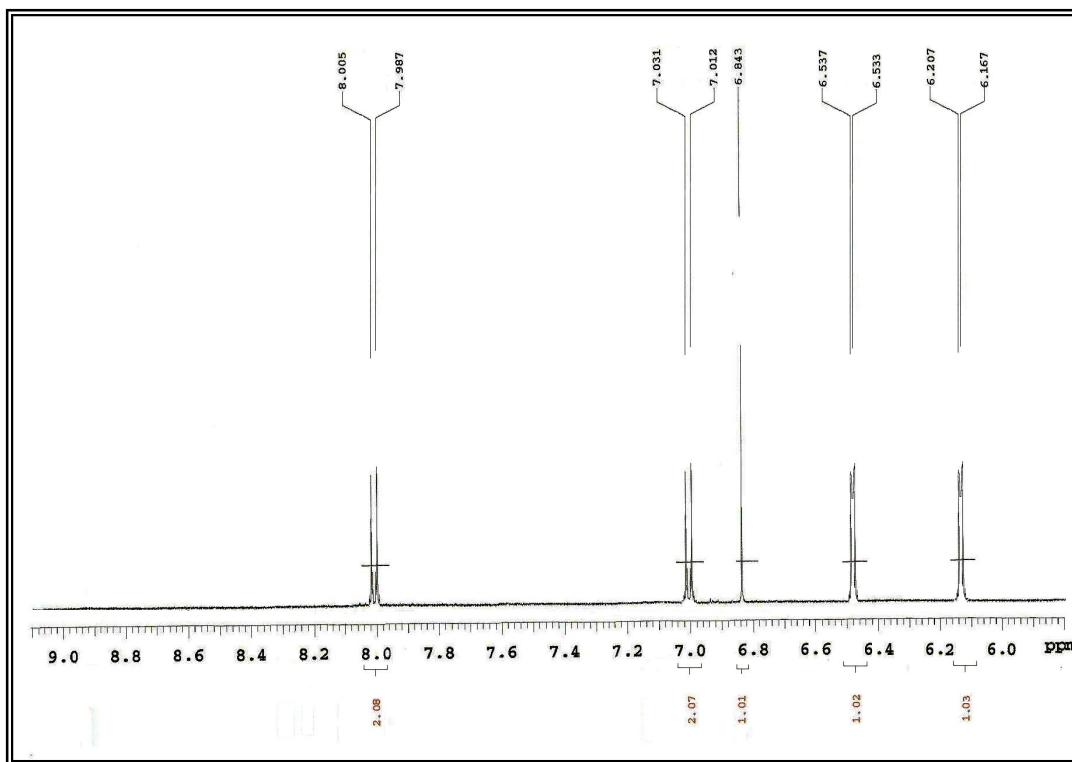
C	Mo-15	<i>Sm-9</i>	<i>Sm-10</i>
			
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$
<b>2</b>	164,1	164,05	163,74
<b>3</b>	103,0	103,63	103,99
<b>4</b>	181,9	182,35	182,24
<b>5</b>	161,2	161,45	161,91
<b>6</b>	97,9	99,13	99,38
<b>7</b>	165,1	163,99	164,80
<b>8</b>	92,7	94,18	94,52
<b>9</b>	157,2	157,85	157,82
<b>10</b>	104,7	104,44	104,18
<b>1'</b>	121,1	123,35	123,29
<b>2'</b>	128,5	127,90	128,79
<b>3'</b>	116,0	114,30	115,04
<b>4'</b>	161,3	162,47	162,77
<b>5'</b>	116,0	114,30	115,04
<b>6'</b>	128,5	127,90	128,79
<b>OCH<sub>3</sub>-7</b>	56,0	-	56,02
<b>OCH<sub>3</sub>-4'</b>	-	55,27	-

**Tabela 23** – Dados espetrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 e 125 MHz) de *Sm-10*

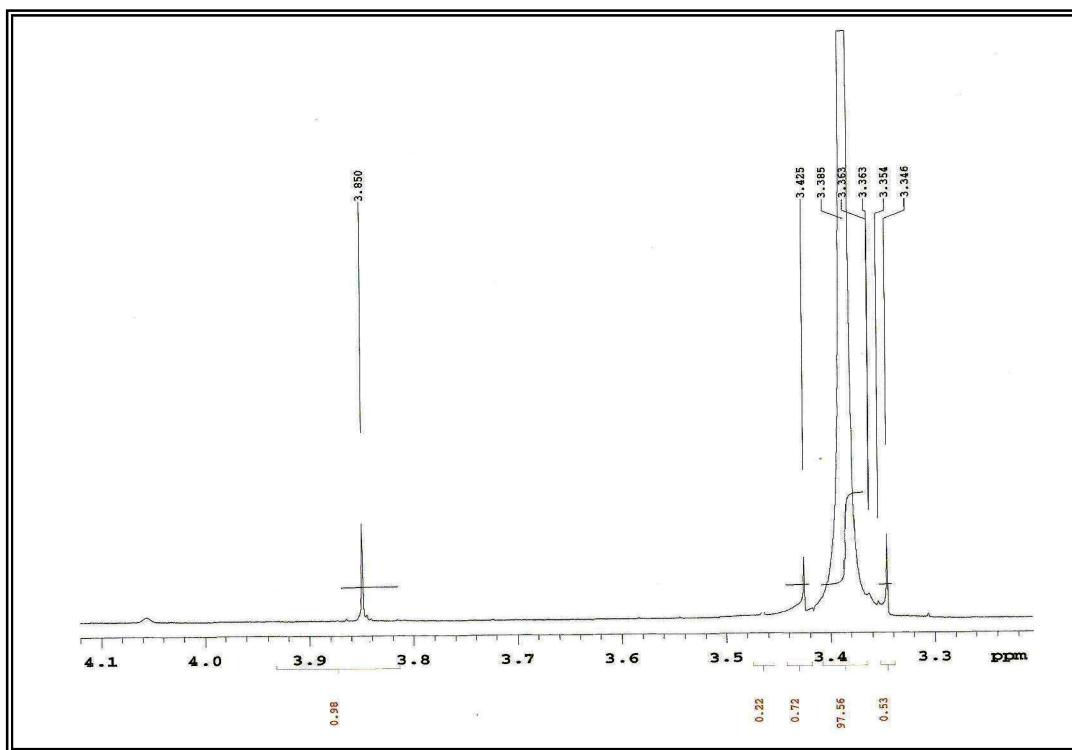
	$^1\text{H} \times ^{13}\text{C} - \text{HMQC}$		$^1\text{H} \times ^{13}\text{C} - \text{HMBC}$		$^1\text{H} \times ^1\text{H} - \text{NOESY}$
	$^1J_{\text{H,C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$^2J_{\text{H,C}}$	$^3J_{\text{H,C}}$	
C		$\delta_{\text{c}}$			
2	-	163,74			
3	6,84 (s)	103,99	H-3	H-2'/6'	H-2'/6'
4	-	182,24			
5	-	161,91			
6	6,20 (d, $J = 2$ Hz)	99,38		H-8	OCH <sub>3</sub> -7
7	-	164,80	H-6; H-8	OCH <sub>3</sub> -7	
8	6,53 (d, $J = 2$ Hz)	94,52		H-6	OCH <sub>3</sub> -7
9	-	157,82			
10	-	104,18		H-3; H-6; H-8	
1'	-	123,29		H-3	
2'	7,99 (d, $J = 9$ Hz)	128,29	H-3'/5'		H-3; H-3'/5'
3'	7,02 (d, $J = 9$ Hz)	115,04	H-2'/6'		H-2'/6'
4'	-	162,77	H-3'/5'	H-2'/6'	
5'	7,02 (d, $J = 9$ Hz)	115,04	H-2'/6'		H-2'/6'
6'	7,99 (d, $J = 9$ Hz)	128,29	H-3'/5'		H-3; H-3'/5'
OCH <sub>3</sub> -7	3,85 (s)	56,02			
<b>H</b>					
OH-5	12,41 (s)				



**Figura 112** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-10*



**Figura 113** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-10*



**Figura 114** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-10*

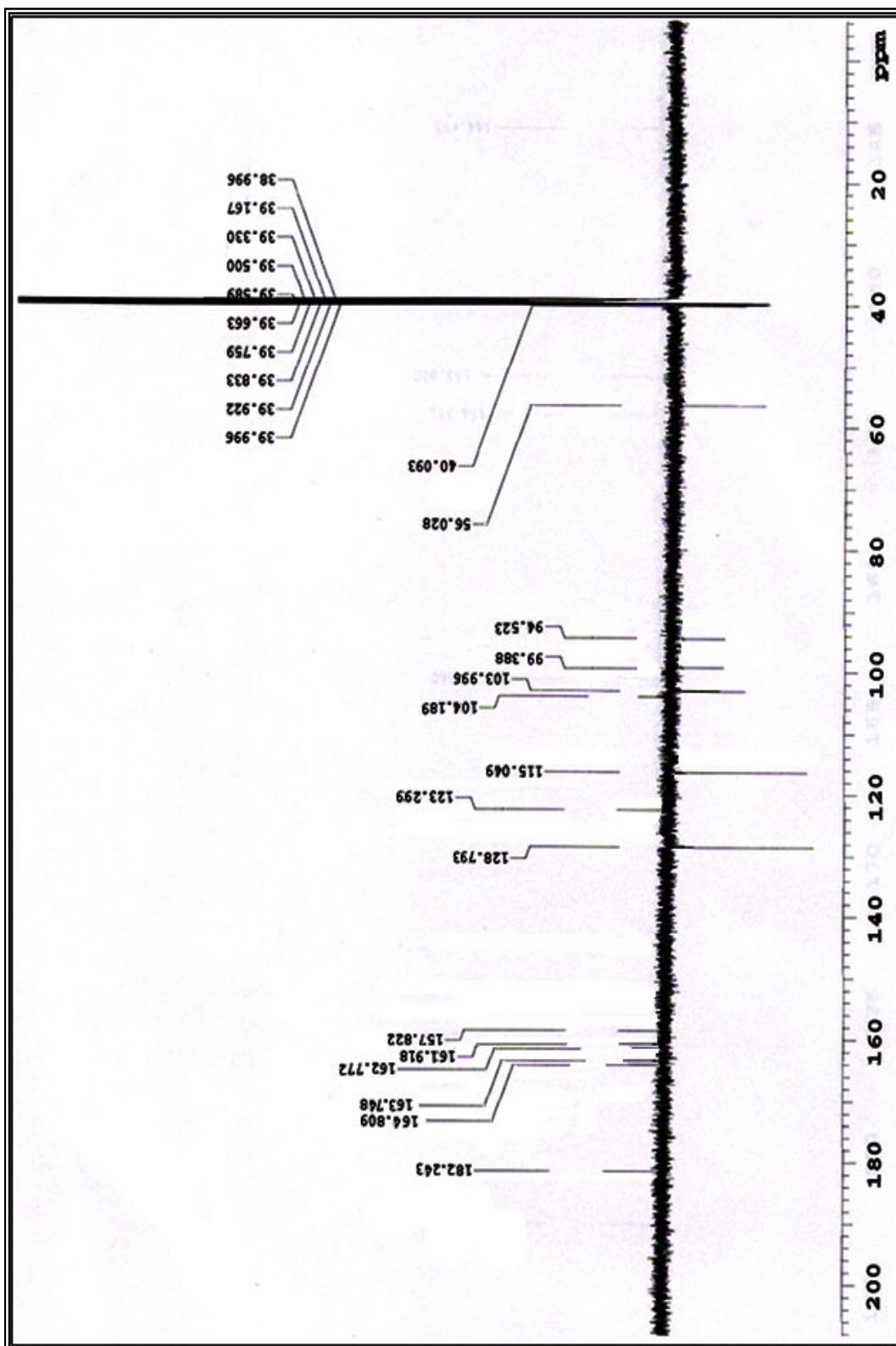
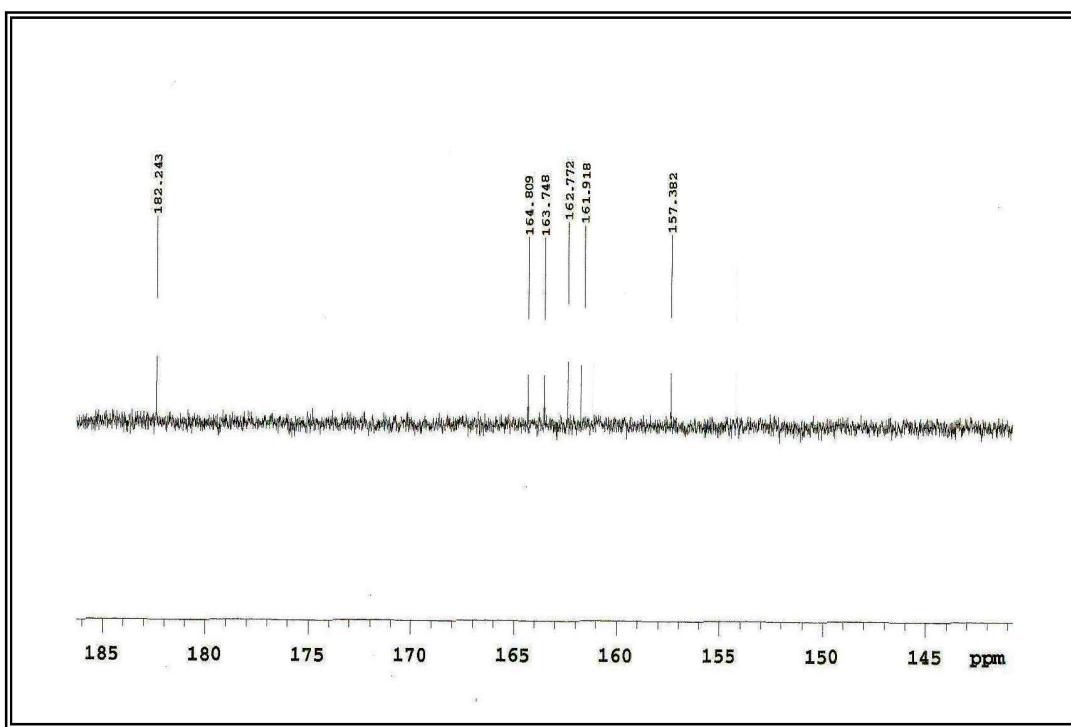
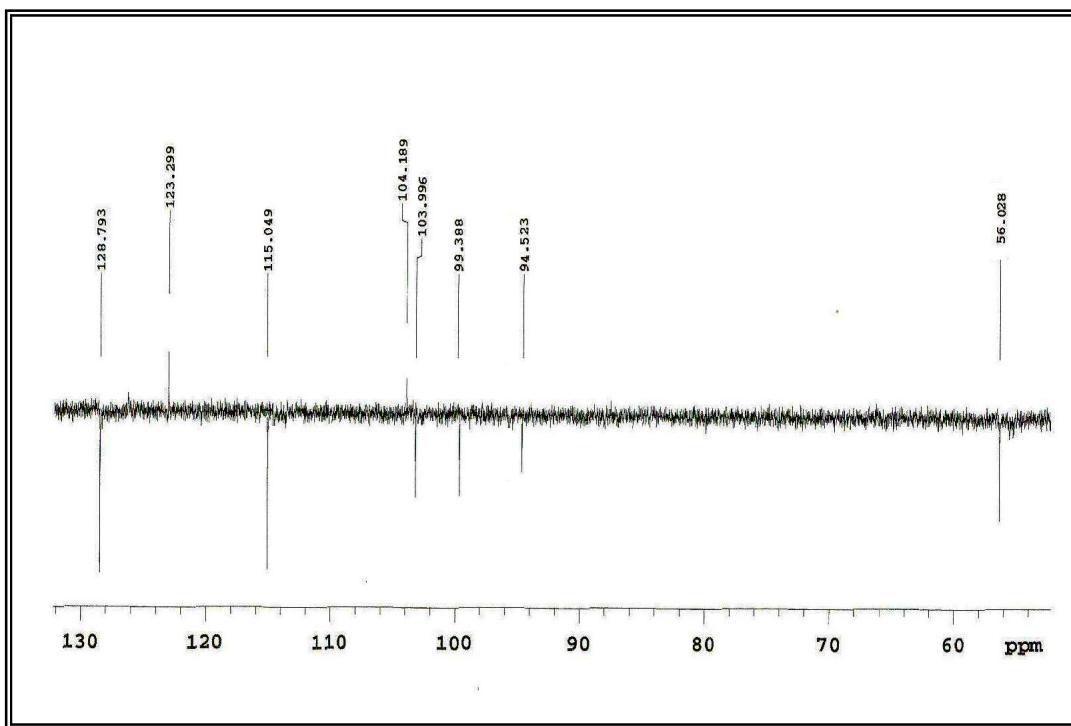


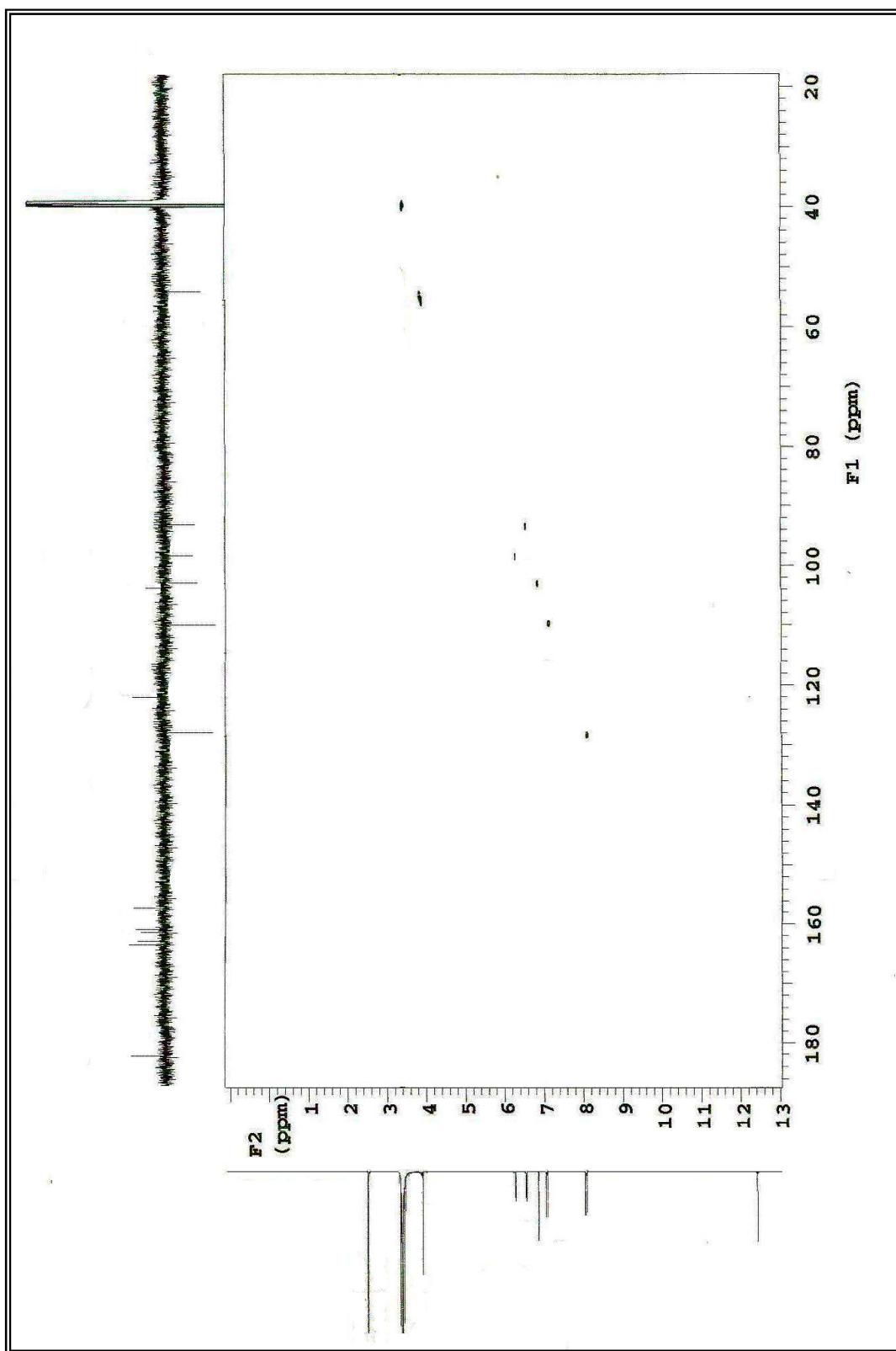
Figura 115 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 125 MHz) de *Sm-10*



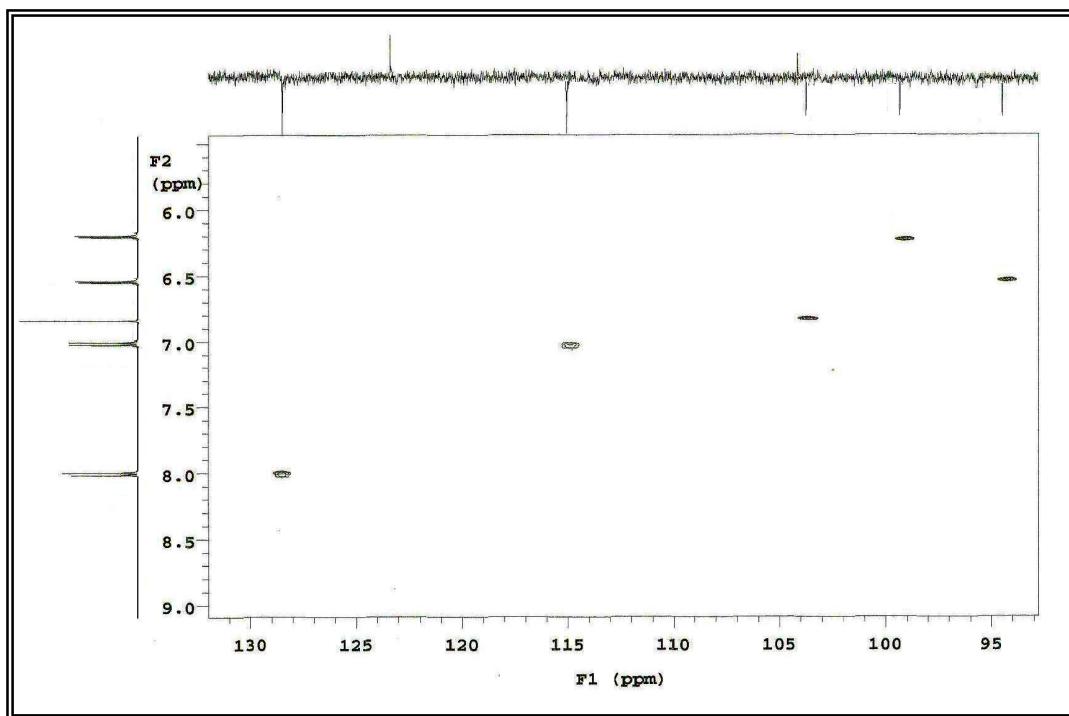
**Figura 116** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 125 MHz) de *Sm-10*



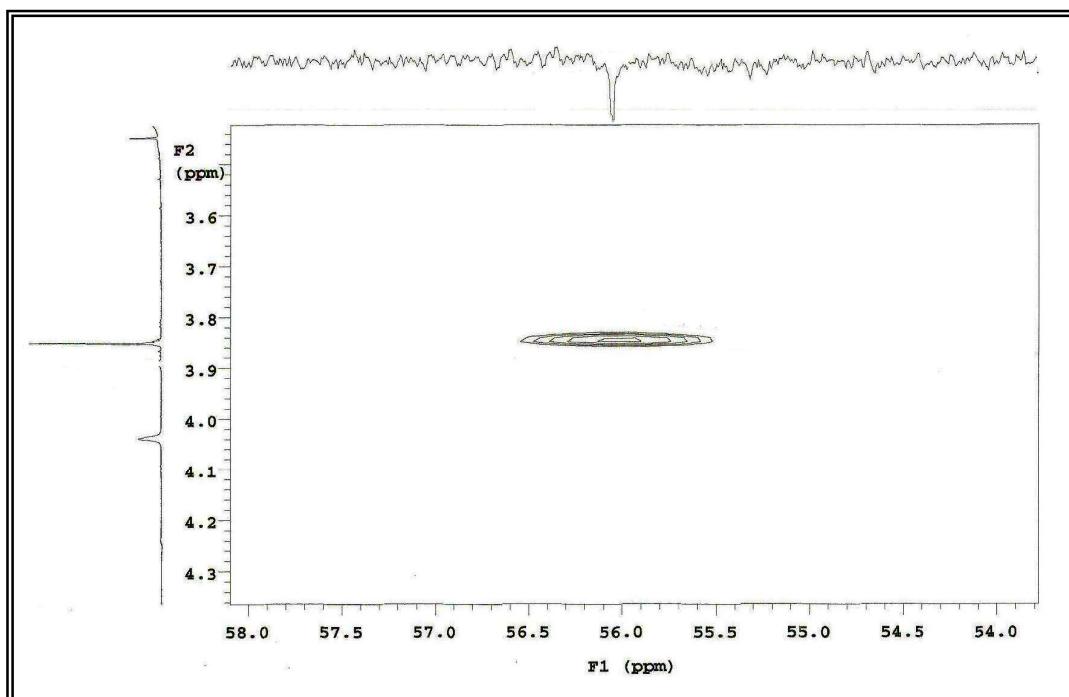
**Figura 117** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 125 MHz) de *Sm-10*



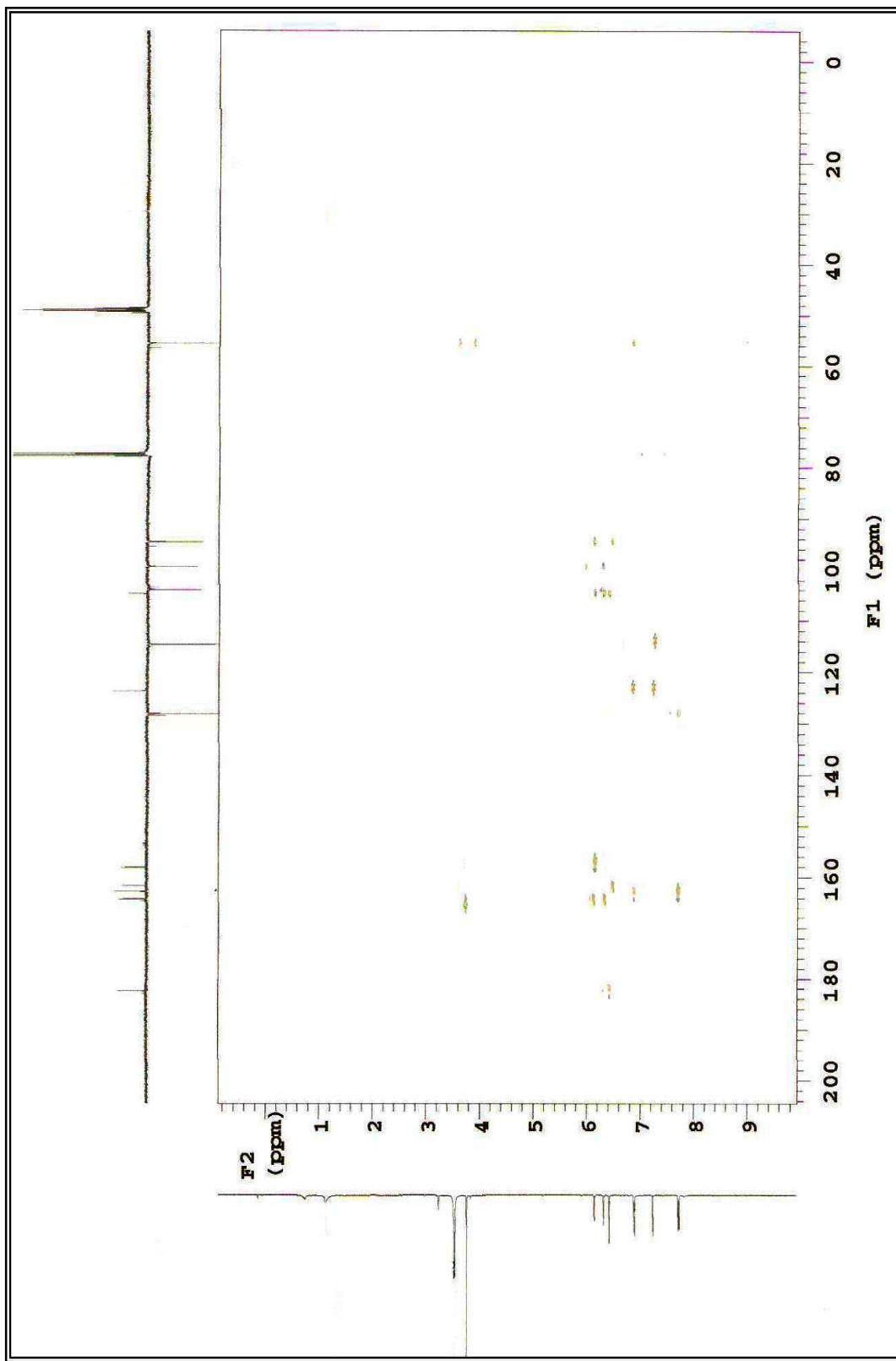
**Figura 118** – Espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Sm-10*



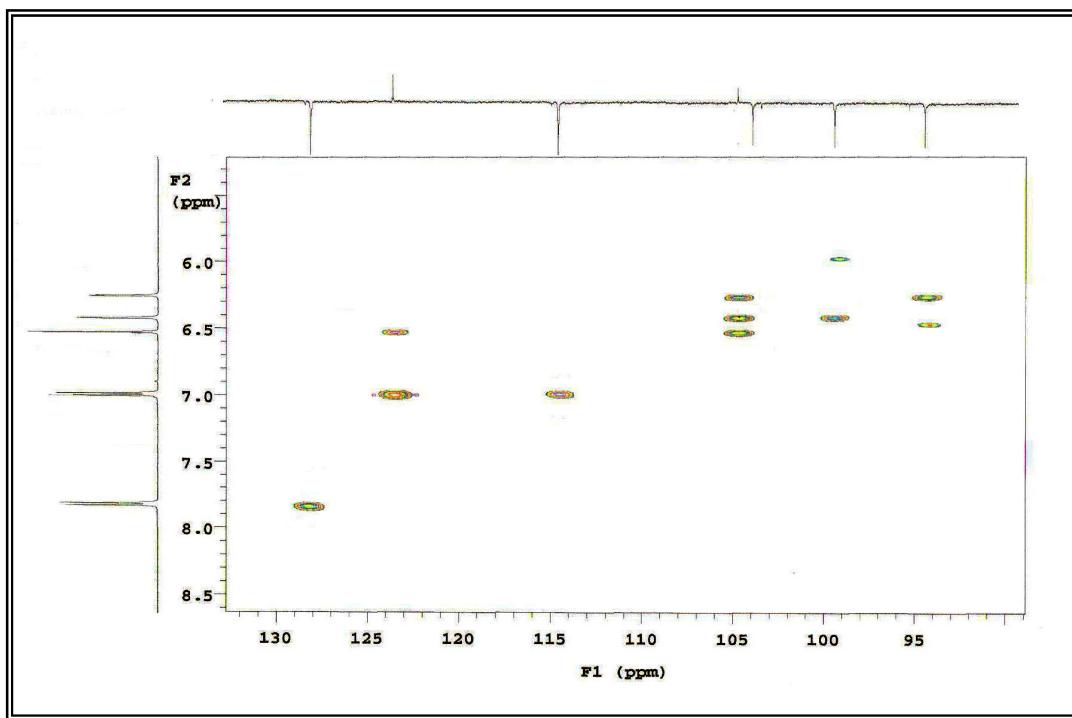
**Figura 119** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Sm-10*



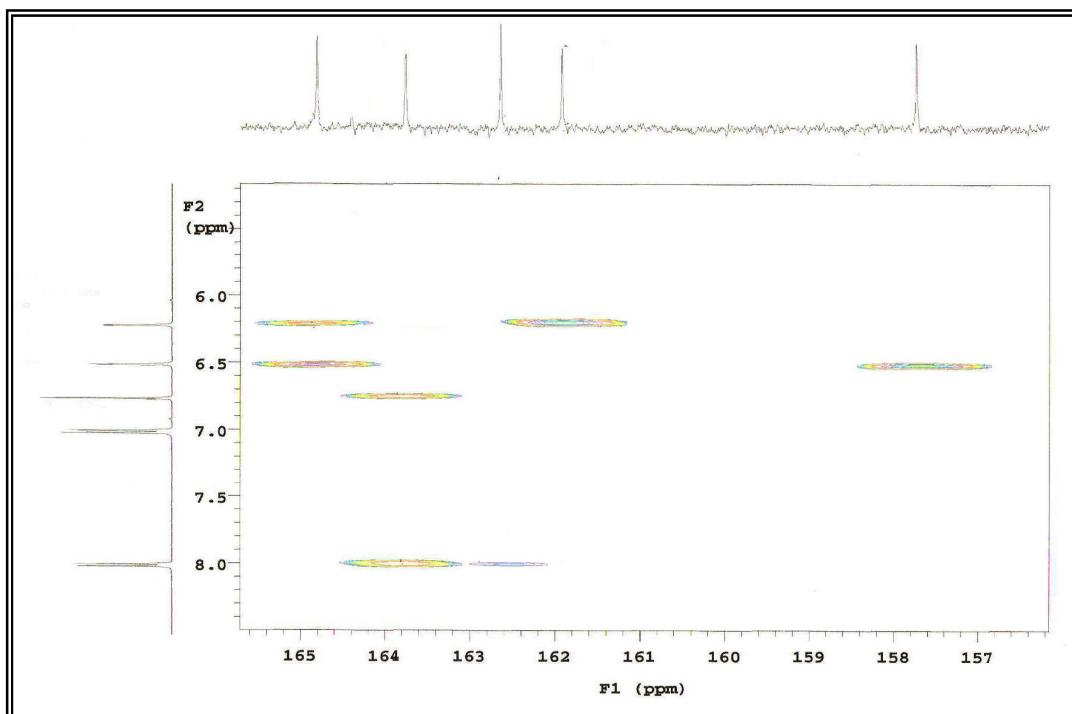
**Figura 120** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Sm-10*



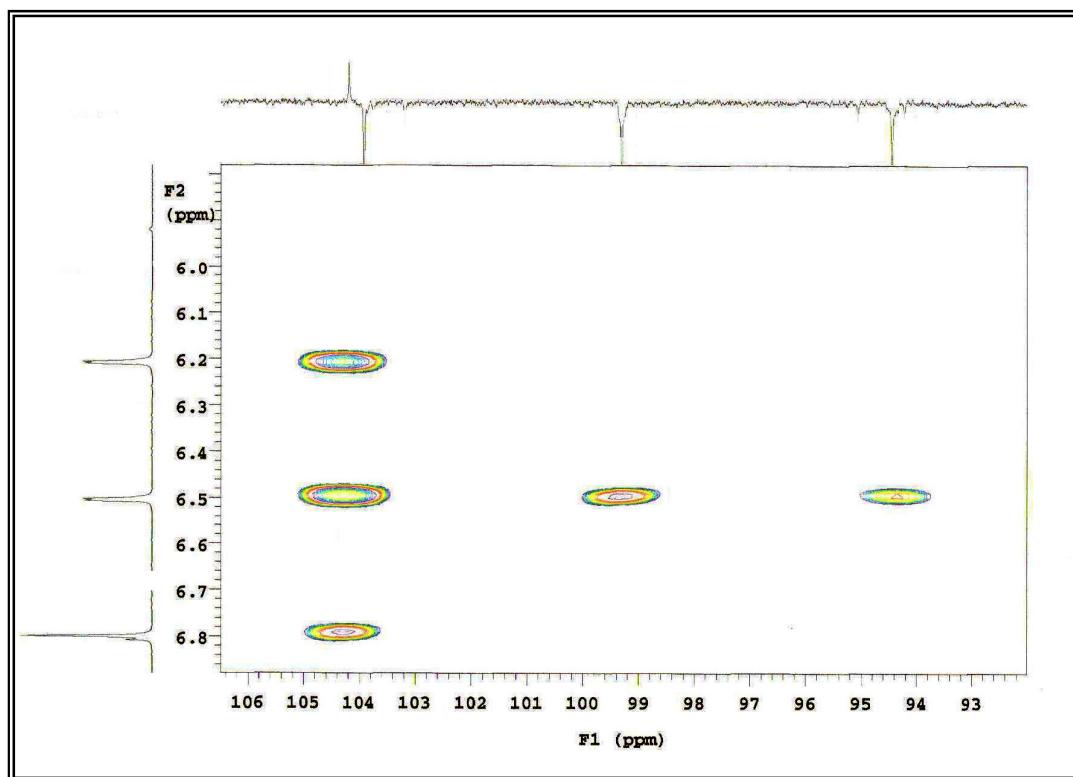
**Figura 121** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Sm-10*



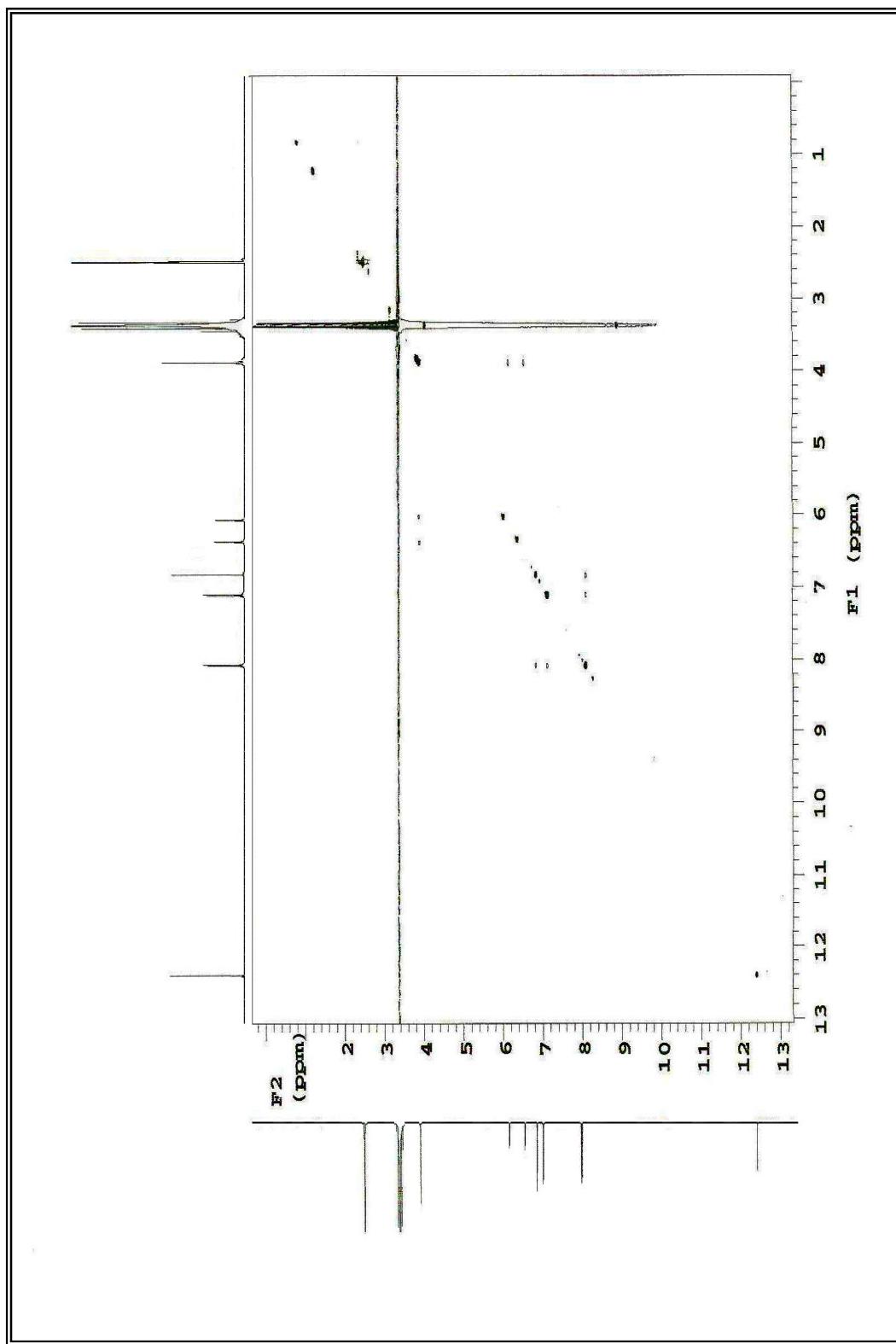
**Figura 122** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Sm-10*



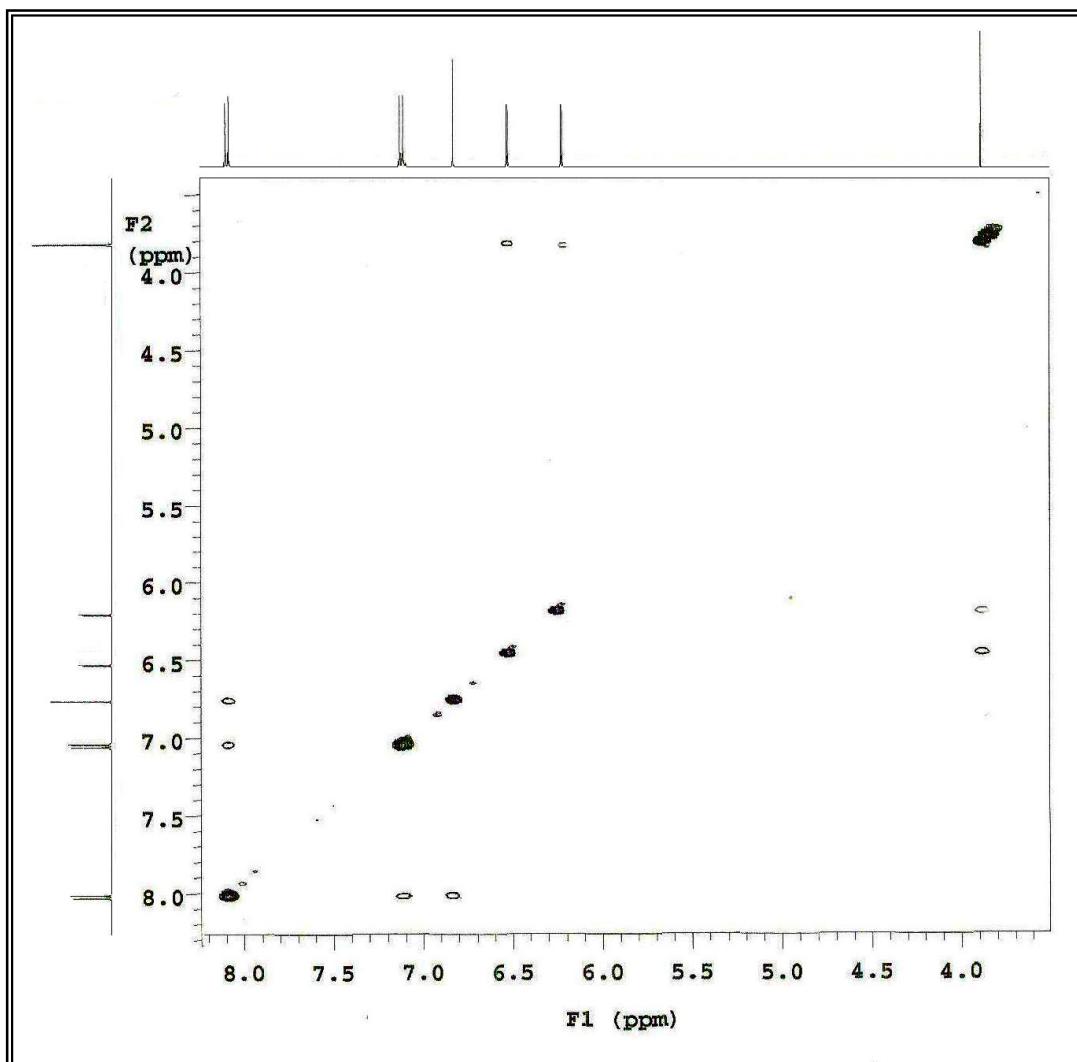
**Figura 123** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Sm-10*



**Figura 124** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Sm-10*



**Figura 125** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$ -NOESY ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-10*



**Figura 126** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$ -NOESY ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-10*

#### 4.1.11 Identificação estrutural de *Sm-11*

A substância *Sm-11* apresentou-se como pó amarelo. O seu espectro de IV (Figura 128, pág 232) mostrou-se semelhante ao espectro da substância *Sm-9* (Figura 91, pág 196) isto devido à absorção em  $3435\text{ cm}^{-1}$ , típica de deformação axial de O-H, sugerindo que a molécula possui hidroxila em sua estrutura. Esta proposição foi fortalecida pela banda em  $1246$  e  $1029\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação angular no plano de C-O de grupo hidroxila (BRUICE, 2006). Este espectro ainda possibilitou sugerir a presença de anel aromático devido às absorções fortes entre  $1608$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$ , característicos de deformação axial C=C deste grupo. Picos para C-H metílicos, metilênicos e metínicos foram observados entre  $2935$  e  $2843\text{ cm}^{-1}$ . O conjunto destas absorções, somado a banda intensa em  $1664\text{ cm}^{-1}$  condizente com carbonila  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturada e em ponte de hidrogênio (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000), sugerindo, desta forma, que *Sm-11* também trata-se de um flavonoide.

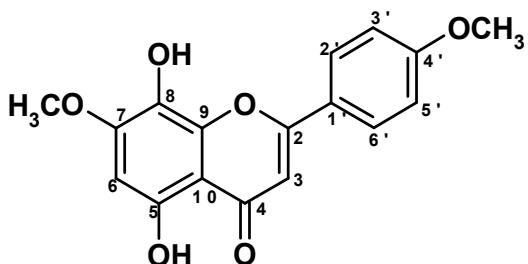
Através dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figuras 129 a 131, pág. 233 e 234) observou-se um simpleto em  $\delta_{\text{H}} 12,41$  referente a hidrogênio de hidroxila em ponte com carbonila. Este dado fortaleceu a proposta, feito pela análise do IV, de que *Sm-11* possui um núcleo flavonoídico. Um outro dado que corrobora a proposta é a presença de um simpleto em  $\delta_{\text{H}} 6,84$ , sinal que mostra a ausência de substituinte no C-3 do anel C.

Uma análise comparativa das expansões dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  das substâncias *Sm-9* (Fig. 92 a 94, pág. 197 e 198) e *Sm-11* (Figura 129 a 130, pág. 233 e 234) mostrou que enquanto *Sm-9* possuia um anel A do tipo 5, 7 dioxigenado, fato mostrado pela presença dos dupletos em  $\delta_{\text{H}} 6,15$  e  $6,32$  atribuídos aos hidrogênios 6 e 8, o anel A da molécula de *Sm-11* mostrou o anel A trissubstituído. Esta informação foi proposta pela ausência do duploto referente ao hidrogênio 8 e presença apenas de um simpleto em  $\delta_{\text{H}} 6,53$  atribuído a um hidrogênio do anel A.

A presença de dois duplos dupletos em  $\delta_{\text{H}} 7,12$  e  $\delta_{\text{H}} 8,09$  integrando para dois hidrogênios cada e constante de acoplamento ( $J$ ) igual a  $7,0$  e  $2,0$  Hz, permitiu propor que *Sm-11* possui um sistema AA'BB' no seu anel B (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Dois simpletos em  $\delta_{\text{H}} 3,88$  e  $3,85$  referentes a metoxilas ligadas a carbonos aromáticos mostraram que *Sm-11* possui estes grupos como substituintes (Figura 131, pág. 234).

A análise dos dados de IV e RMN  $^1\text{H}$  sugerem que *Sm-11* possui a estrutura abaixo:



O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT unidimensional e suas expansões (Figuras 132 a 134, págs. 235 e 236) mostrou 13 absorções na região entre  $\delta_{\text{C}}$  95,73 e 182,4 atribuídos a carbonos  $\text{sp}^2$  metínicos e não hidrogenados, todavia as absorções em  $\delta_{\text{C}}$  128,51 e 114,59, atribuídos a dois carbonos cada, referentes aos carbonos metínicos 2', 6' e 3', 5', respectivamente, somaram 15 carbonos, fortalecendo, portanto, as propostas feitas pelo IV e RMN  $^1\text{H}$ , de um núcleo flavonoídico para *Sm-11*. A presença de dois sinais em  $\delta_{\text{C}}$  56,37 e 55,58 confirmam que a molécula em análise possui duas metoxilas.

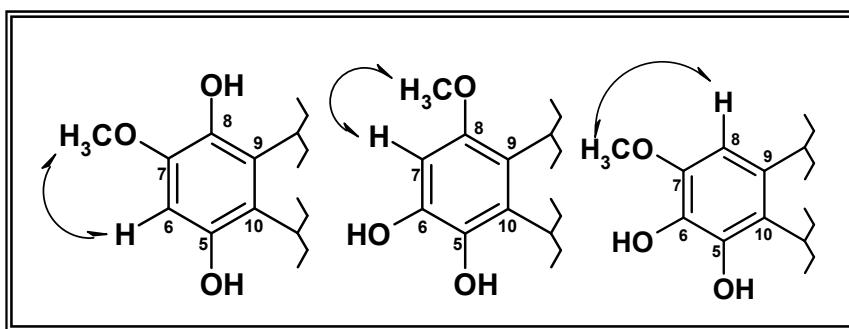
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$ -HMQC e suas expansões (Figuras 135 a 137, pág. 237 e 238) mostraram absorções que corroboraram as sugestões feitas pelo RMN  $^1\text{H}$  para os hidrogênios do anel A e C: correlações diretas em 6,53 (s) / 95,73 e 6,84 (s) / 103,03. A presença do sistema AA'BB' sugerido pelo espectro de RMN  $^1\text{H}$ , foi fortalecida pelas absorções no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , que mostrou dois picos intensos em  $\delta$  128,51 e 114,59 relacionados aos pares de carbonos metínicos 2', 6' e 3', 5' e ratificada pelo HMQC através das correlações diretas entre H-2',6' / C-2',6' ( $\delta$  8,09 / 128,51) e H-3',5' / C-3',5' ( $\delta$  7,12 / 114,59) (Tabela 25, pág. 233).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$ -COSY (Figura 152 e 153, pág. 243 e 244) mostrou acoplamento entre os hidrogênios 3'/5' e 2'/6' ( $\delta_{\text{H}}$  7,12 e 8,09 respectivamente), favorecendo a sugestão do sistema AA' BB', presente no anel B do flavonoide em questão.

Através da análise do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$ -NOESY (Figura 154, pág. 245) e sua expansão (Figura 155, pág. 246) que mostrou acoplamento espacial entre os hidrogênios 3 ( $\delta$  6,87) e 2'/6' ( $\delta$  8,27), foi possível confirmar a inexistência de uma substituição no carbono 3. Os hidrogênios metínicos 2'/6' ( $\delta_{\text{H}}$  8,09) e 3'/5' ( $\delta_{\text{H}}$  7,12), localizados no anel B, também se correlacionaram espacialmente corroborando, desta

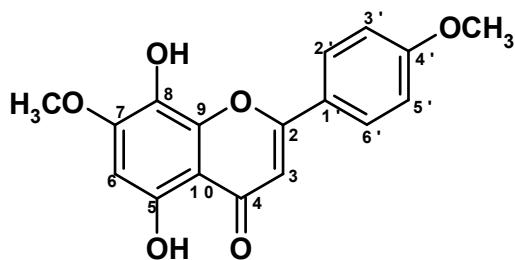
forma, a presença do sistema AA'BB'. Adicionalmente, foi observado uma correlação NOE entre a metoxila do C-4' ( $\delta_H$  3,85) com os H-3'/5' ( $\delta_H$  7,12) (Figura 143, pág. 244).

Este espectro ainda revelou uma correlação NOE entre o simpleto em  $\delta_H$  6,53 e o simpleto referente à metoxila ( $\delta_H$  3,88) o que ratificou a proposta da localização de um carbono metínico vizinho a um carbono ligado à metoxila. A partir desta observação, foram sugeridas três opções concorrentes à substituição de grupos químicos para o anel A (Figura 129, pág 230 ).



**Figura 127** – Correlações NOE possíveis para o anel A de *Sm-11*

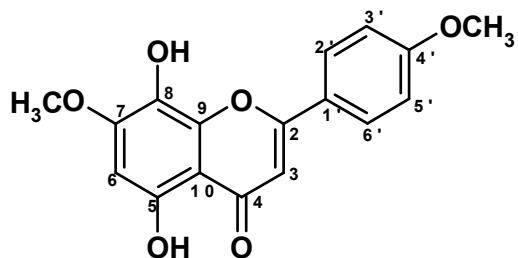
A proposta de localização de uma hidroxila no C-8 e uma metoxila no C-7 na molécula de *Sm-11*, fundamentou-se na comparação dos dados de RMN  $^{13}\text{C}$  com os modelos Mo-15, Mo-16 e Mo-17 exibidos pela tabela 24, pág. 230, onde pode-se observar que em Mo-16 e Mo-17, o C-6 encontra-se mais desprotegido, ( $\delta_C$  137,6 e  $\delta_C$  129,9, respectivamente) quando comparado com Mo-16 e *Sm-11*, os quais absorvem em campo alto ( $\delta_C$  95,6 e  $\delta_C$  95,73, respectivamente), certificando assim que o flavonoide possui a estrutura abaixo.



A análise dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$ -HMBC (Figura 150 e 151, pág. 241 e 242) permitiu confirmar que C-7 possui, como substituinte, uma metoxila ao exibir uma

correlação a 3 ligações com o C-7 ( $\delta_{\text{H}} 3,88 / \delta_{\text{C}} 154,39$ ). Outras correlações puderam ser inferidas como mostradas na tabela 25, página 231.

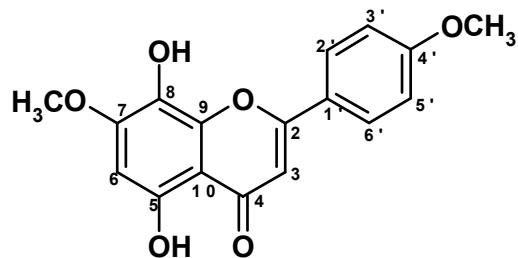
A união da análise espectral do IV com os dados de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  uni e bidimensional (Tabela 25, pág 231) e comparações com os dados da literatura ratificaram a estrutura 5,8-diidroxi-7,4'-dimetoxiflavona para *Sm-11*, flavonoide relatado pela primeira vez na família Malvaceae.



5,8-diidroxi-7,4'-dimetoxiflavona (7,4'-Di-O-Metilisocutelareina)

**Tabela 24** – Dados comparativos de RMN  $^{13}\text{C}$  de *Sm-11* ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz) com Mo-15 ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz) com Mo-16 ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz) e Mo-17 da literatura (HORIE, 1998)

C	Mo-15	Mo-16	Mo-17	<i>Sm-11</i>
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$
<b>2</b>	163,4	163,6	163,2	163,56
<b>3</b>	102,9	103,1	103,0	103,03
<b>4</b>	182,3	183,2	182,1	182,41
<b>5</b>	153,0	139,6	146,1	157,08
<b>6</b>	95,6	137,6	129,9	95,73
<b>7</b>	154,2	108,2	154,3	154,39
<b>8</b>	126,1	138,6	91,1	126,26
<b>9</b>	144,3	140,1	149,6	144,49
<b>10</b>	103,8	110,6	105,0	103,90
<b>1'</b>	122,9	122,9	122,9	123,00
<b>2'</b>	128,4	128,2	128,1	128,51
<b>3'</b>	114,4	114,6	114,4	114,59
<b>4'</b>	162,3	162,4	162,2	162,41
<b>5'</b>	114,4	114,6	114,4	114,49
<b>6'</b>	128,4	128,2	128,1	128,51
<b>OCH<sub>3</sub>-7</b>	56,2	-	56,2	56,37
<b>OCH<sub>3</sub>-8</b>	-	56,8	-	-
<b>OCH<sub>3</sub>-4'</b>	55,5	55,5	55,4	55,58

**Tabela 25** – Dados espetrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 e 125 MHz) de *Sm-11*

	$^1\text{H} \times ^{13}\text{C} - \text{HMQC}$ $^1J_{\text{H,C}}$		$^1\text{H} \times ^{13}\text{C} - \text{HMBC}$ $^2J_{\text{H,C}}$ $^3J_{\text{H,C}}$		$^1\text{H} \times ^1\text{H}$ – COSY	$^1\text{H} \times ^1\text{H} -$ NOESY	
	C	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{c}}$	H-3	H-2'/6'		
2	-		163,56				
3	6,84 (s)		103,03				H-2'/6'
4	-		182,41	H-3			
5	-		153,08	H-6			
6	6,53 (s)		95,73		OH-5		OCH <sub>3</sub> -7
7	-		154,39	H-6	OCH <sub>3</sub> -7		
8	-		126,26				
9	-		144,49				
10	-		103,90		H-3; H-6		
1'	-		123,00		H-3'/5'		
2'	8,09 (dd, $J = 7$ e 2 Hz)		128,51	H-3'/5'		H-3; H-3'/5'	
3'	7,12 (dd, $J = 7$ e 2 Hz)		114,59	H-2'/6'		H-2'/6'	H-2'/6'; OCH <sub>3</sub> -4'
4'	-		162,41		H-2'/6'; OCH <sub>3</sub> -4'		
5'	7,12 (dd, $J = 7$ e 2 Hz)		114,59	H-2'/6'		H-2'/6'	H-2'/6'; OCH <sub>3</sub> -4'
6'	8,09 (dd, $J = 7$ e 2 Hz)		128,51		H-3'/5'	H-3'/5'	H-3; H-3'/5'
OCH <sub>3</sub> -7	3,88 (s)		56,37				H-6
OCH <sub>3</sub> -4'	3,85 (s)		55,58				H-3'/5'
<b>H</b>							
OH-5	12,41 (s)			C-5	C-10; C-6		

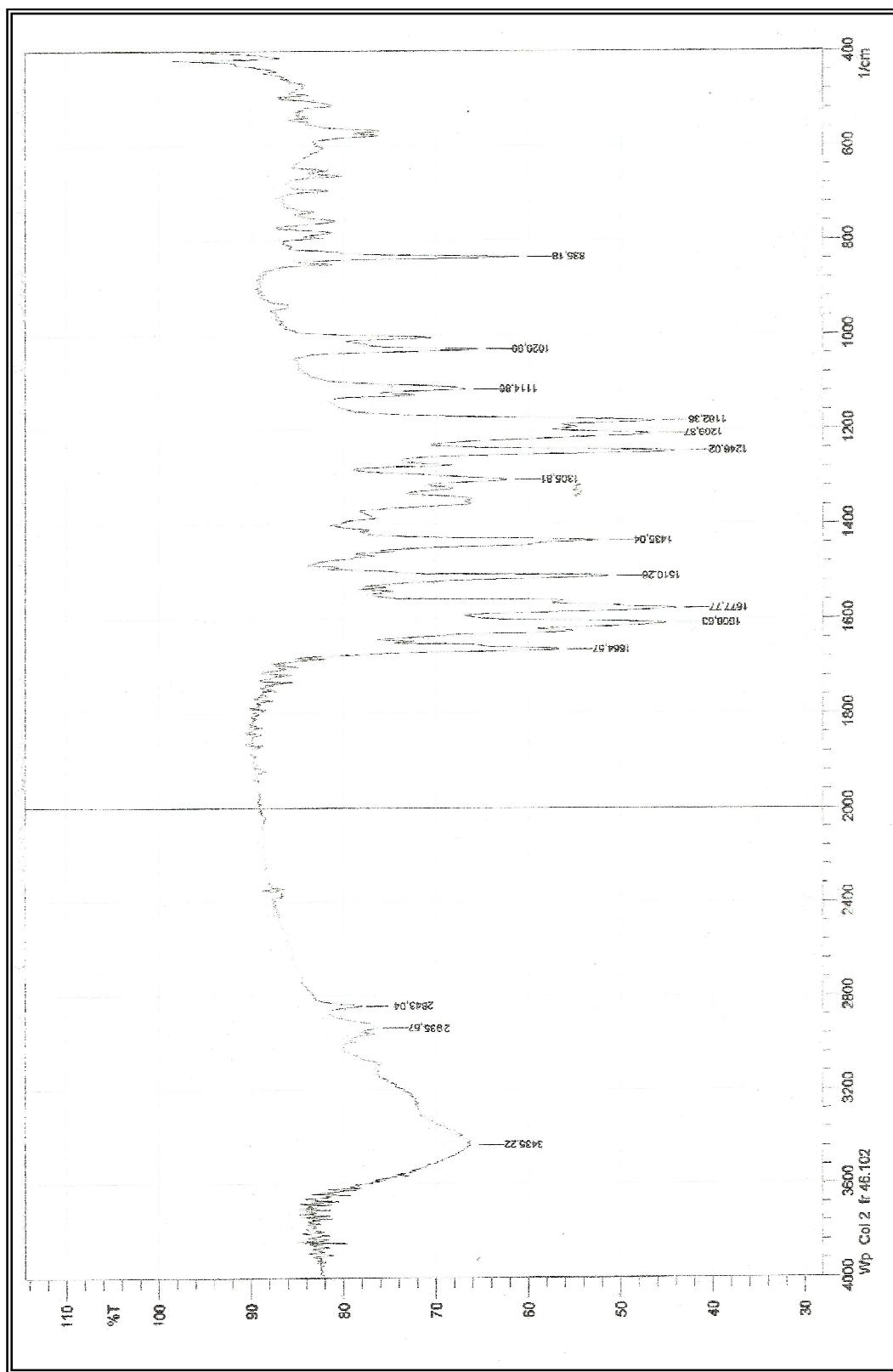
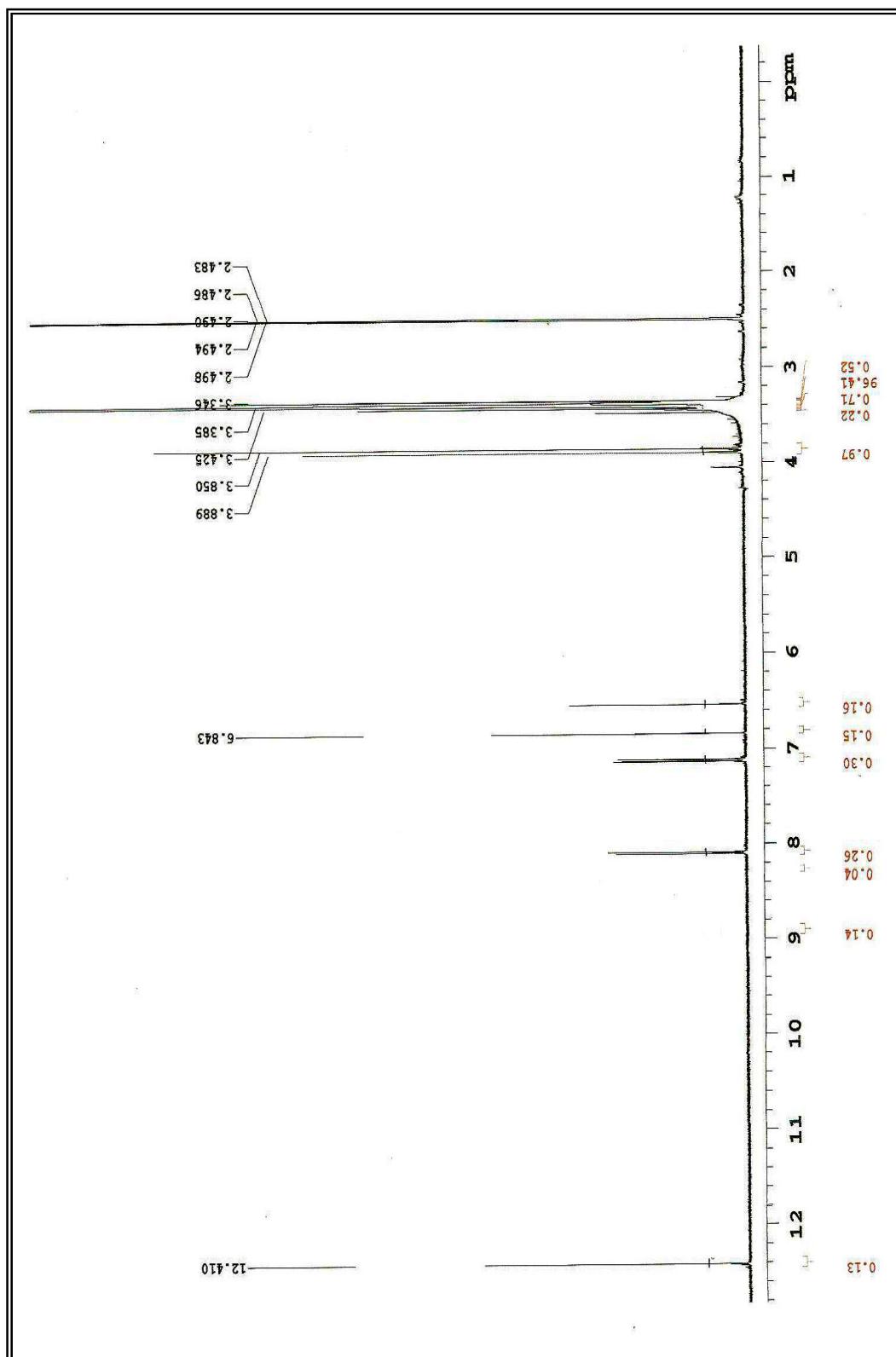


Figura 128 – Espectro de IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) de *Sm-11*



**Figura 129** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-II*

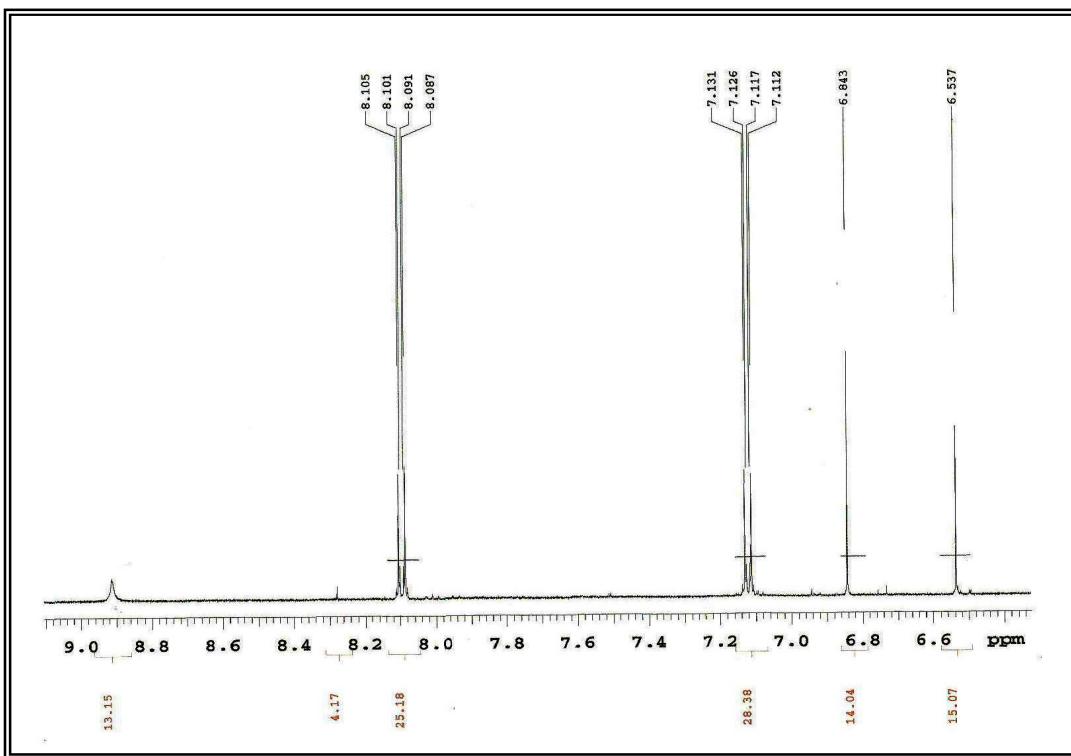


Figura 130 – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-11*

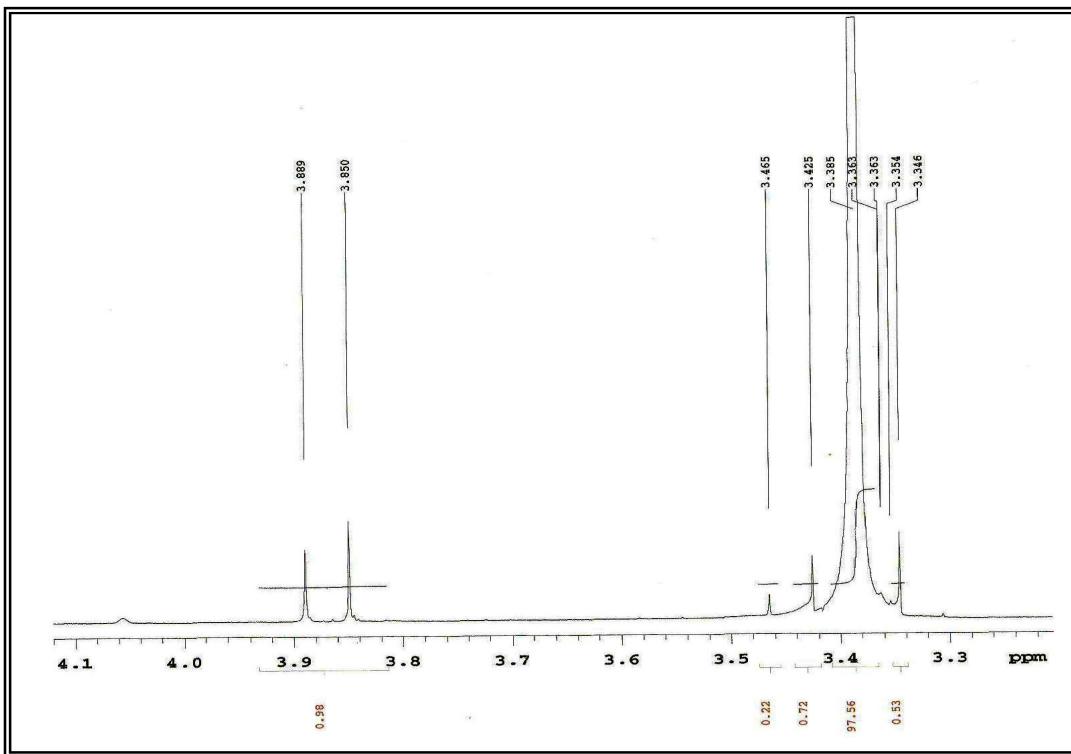
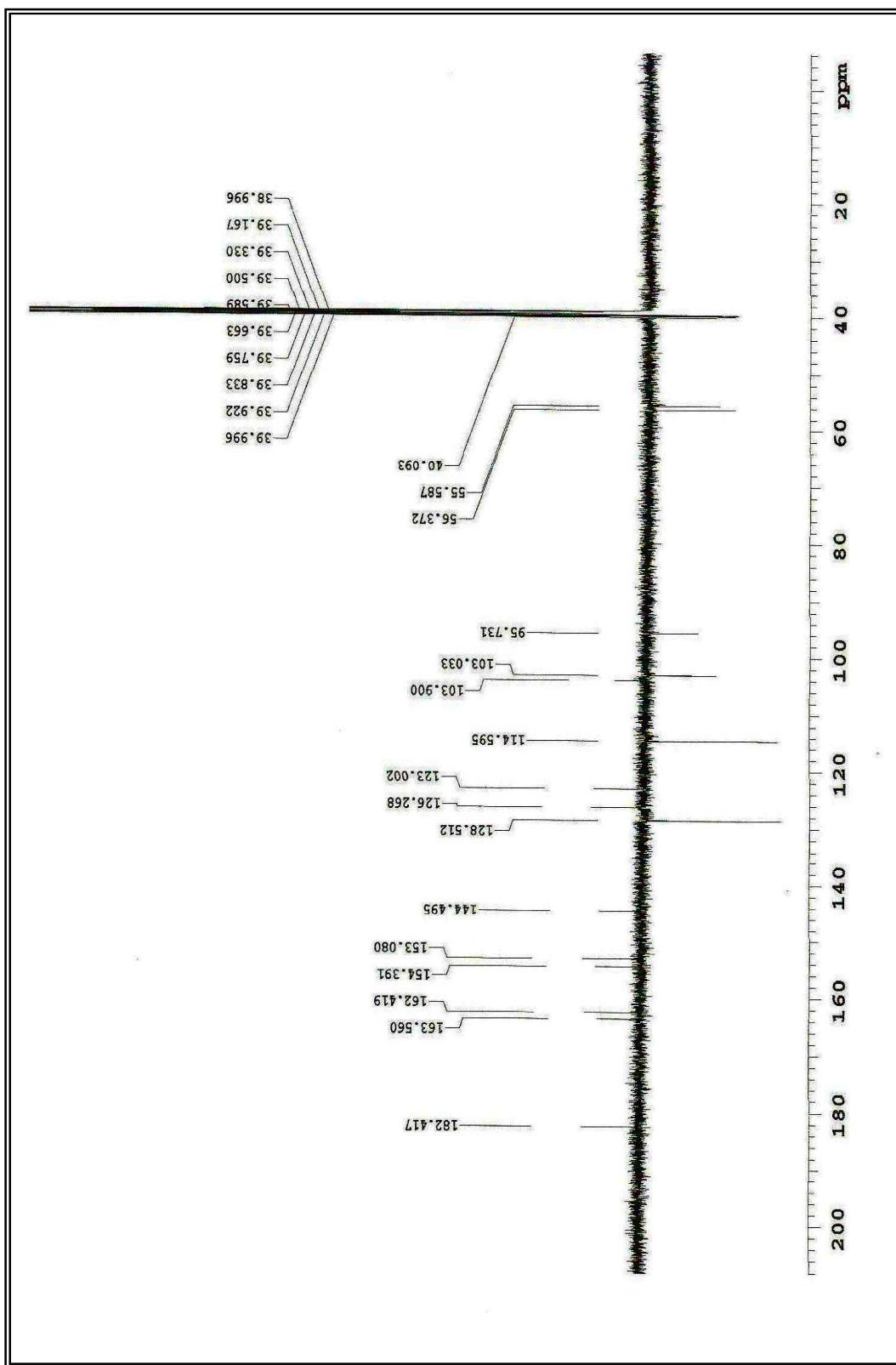
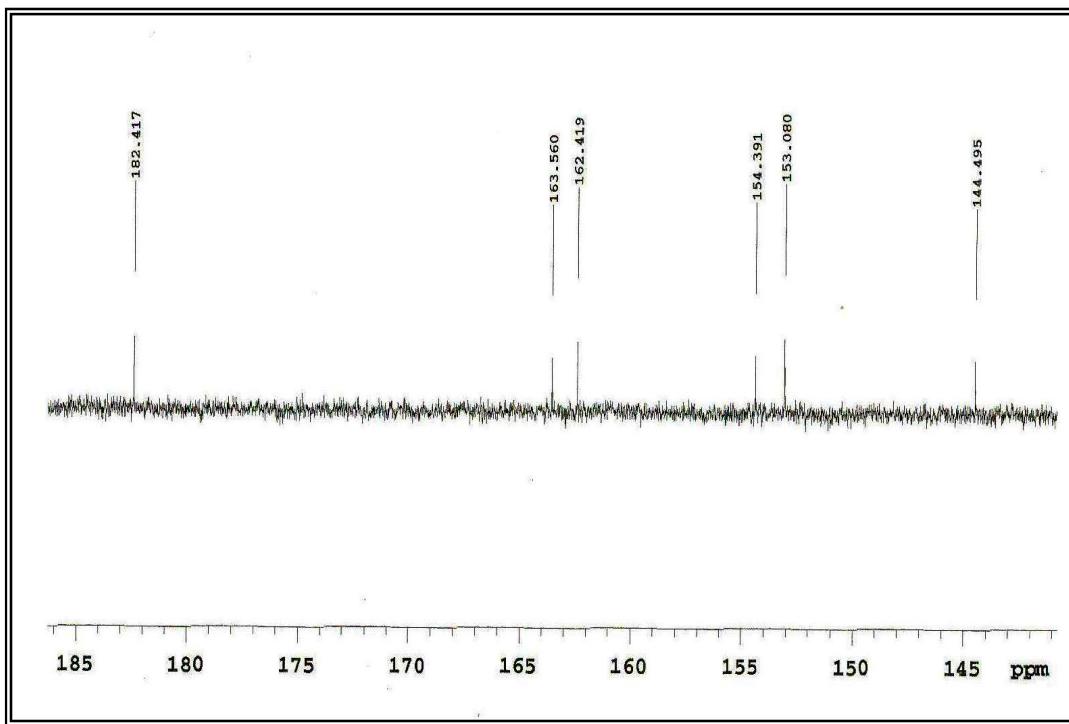


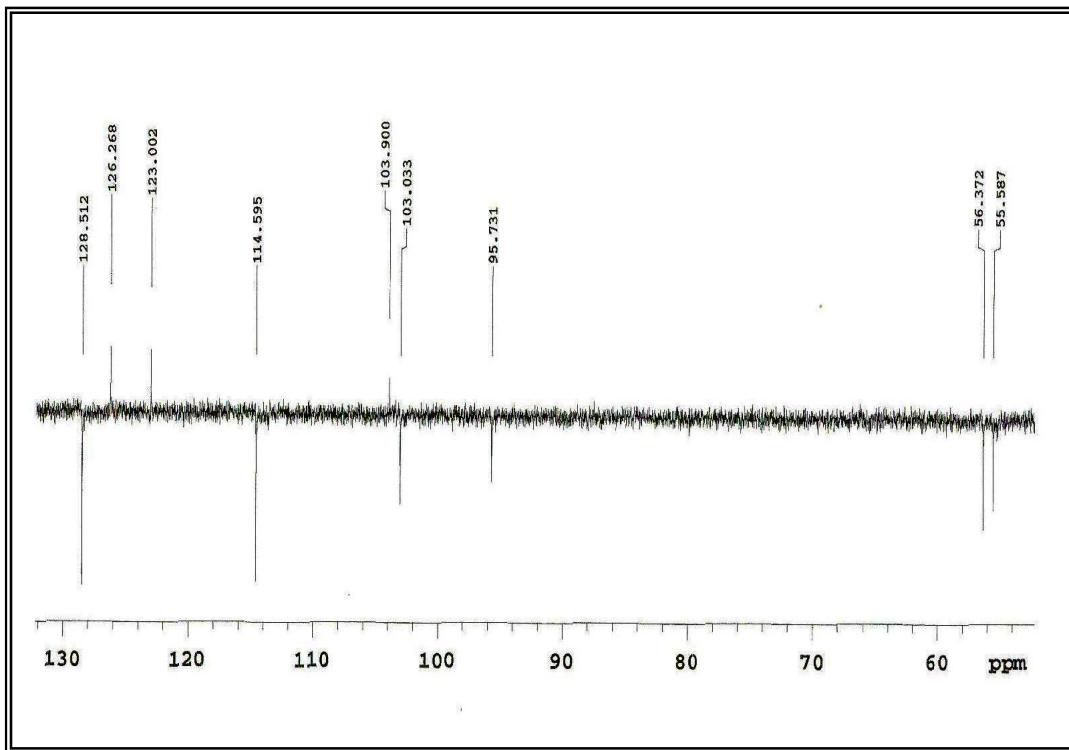
Figura 131 – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-11*



**Figura 132 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz) de Sm-11**



**Figura 133** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 125 MHz) de *Sm-11*



**Figura 134** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 125 MHz) de *Sm-11*

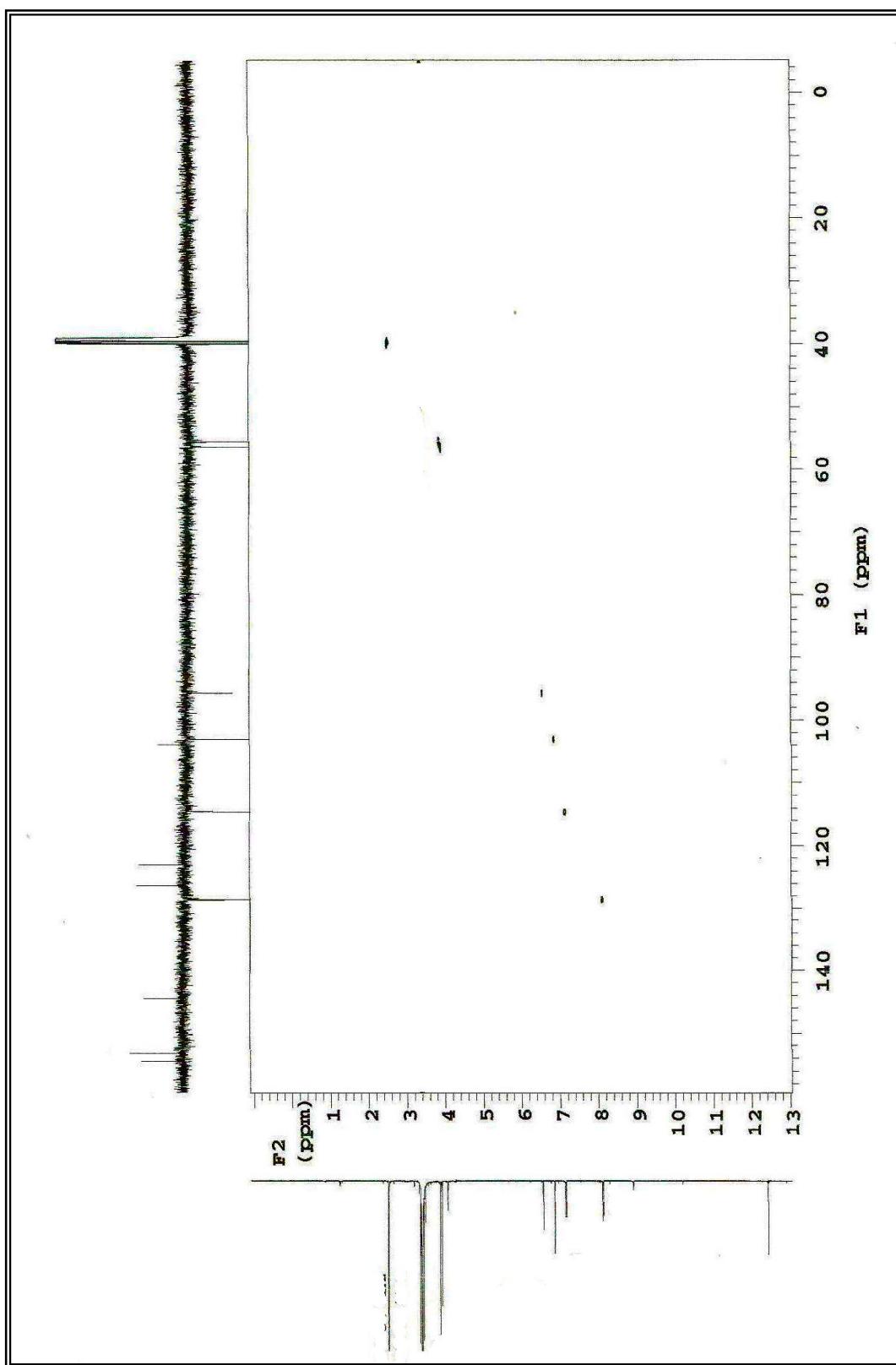
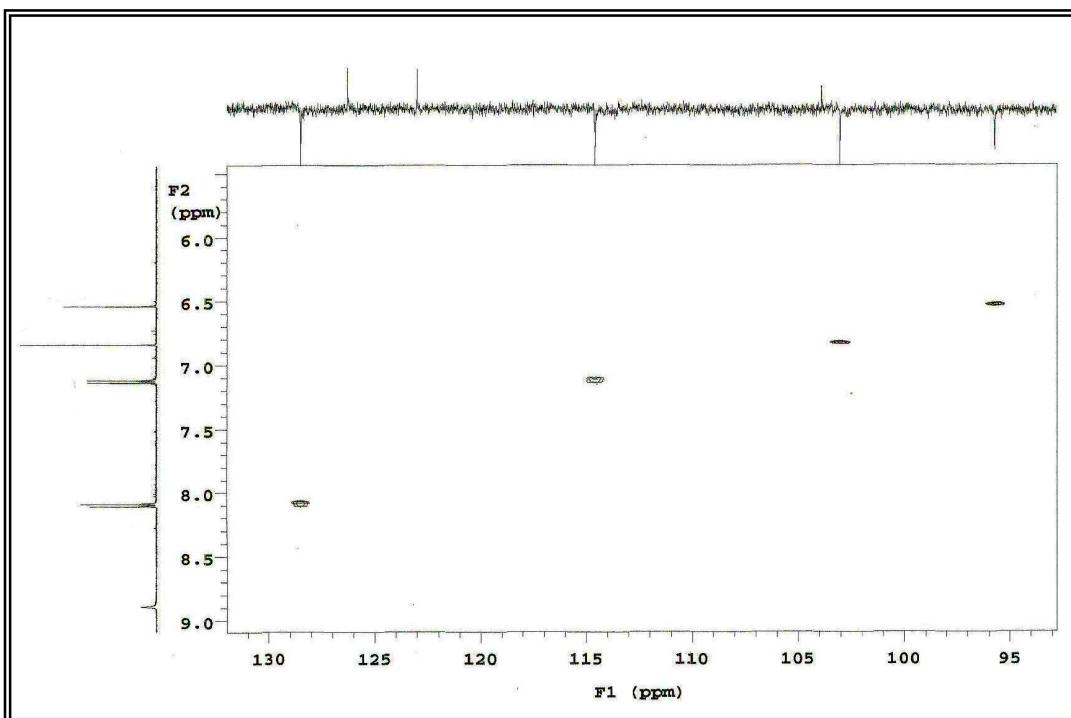
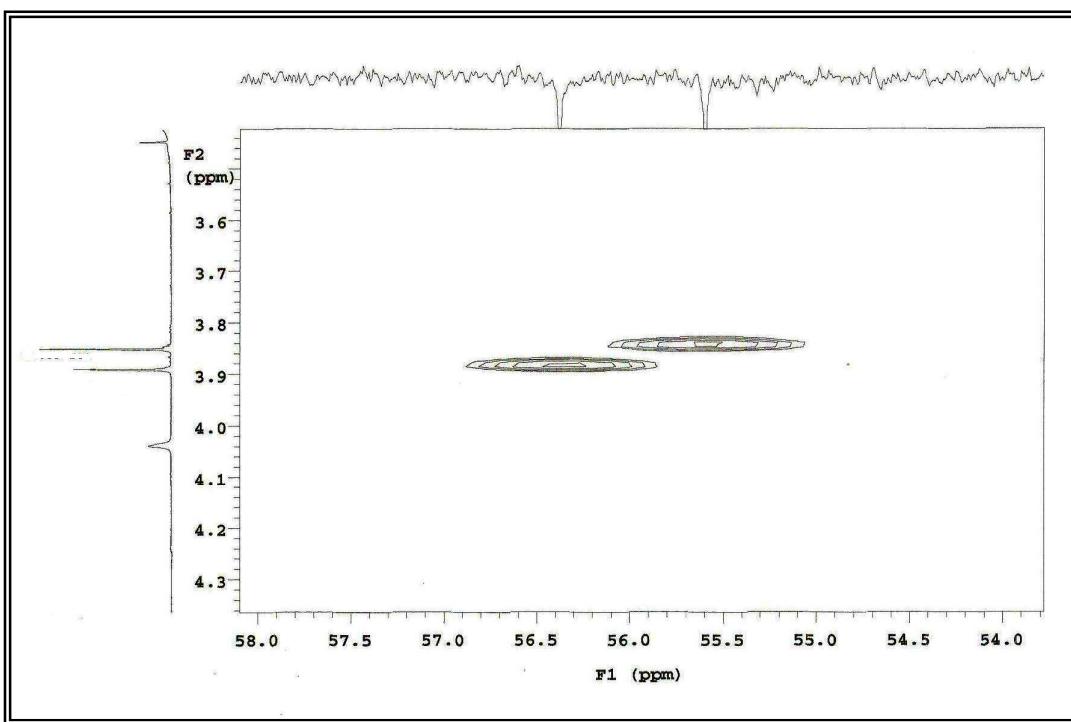


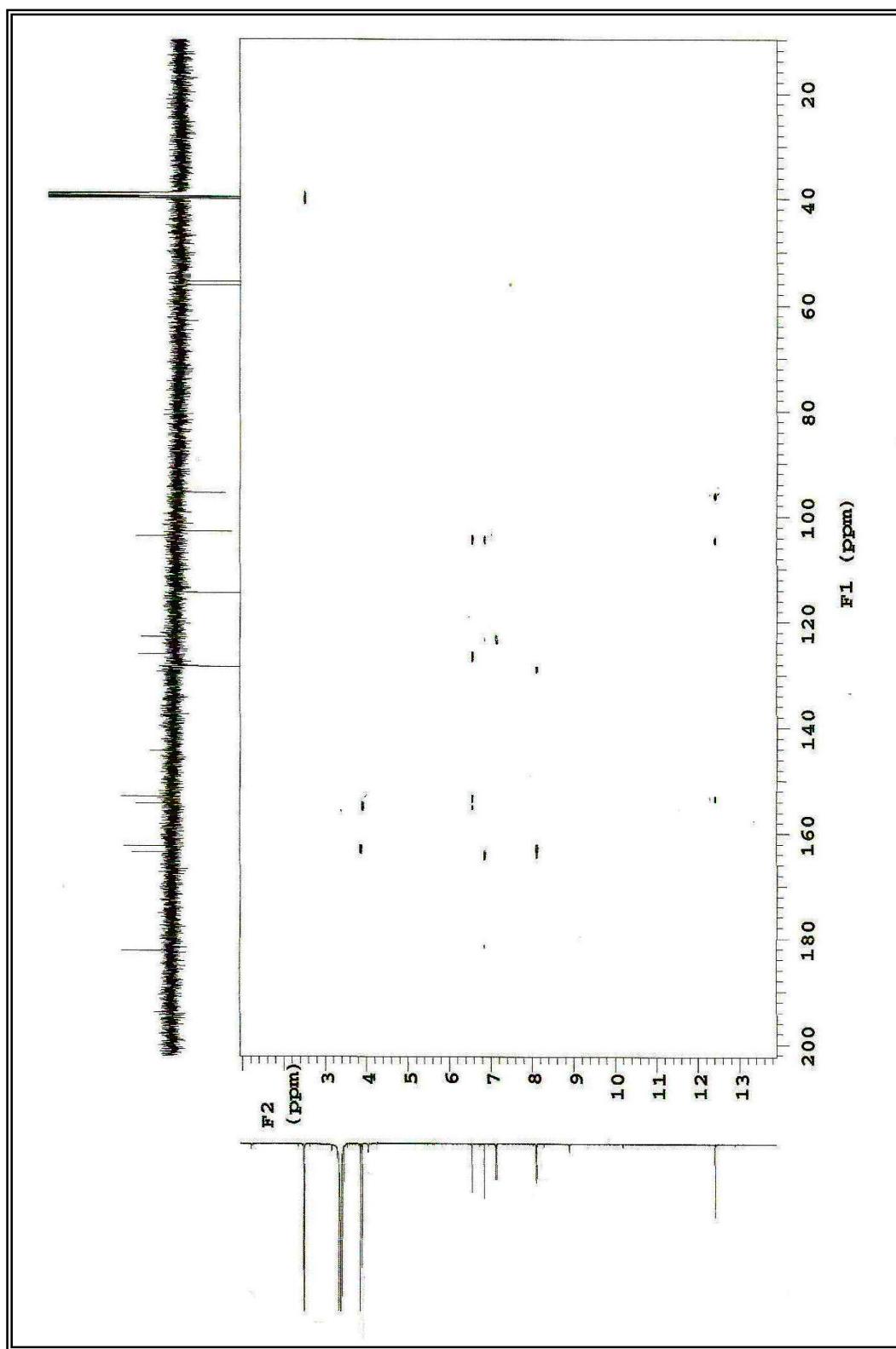
Figura 135 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-11*



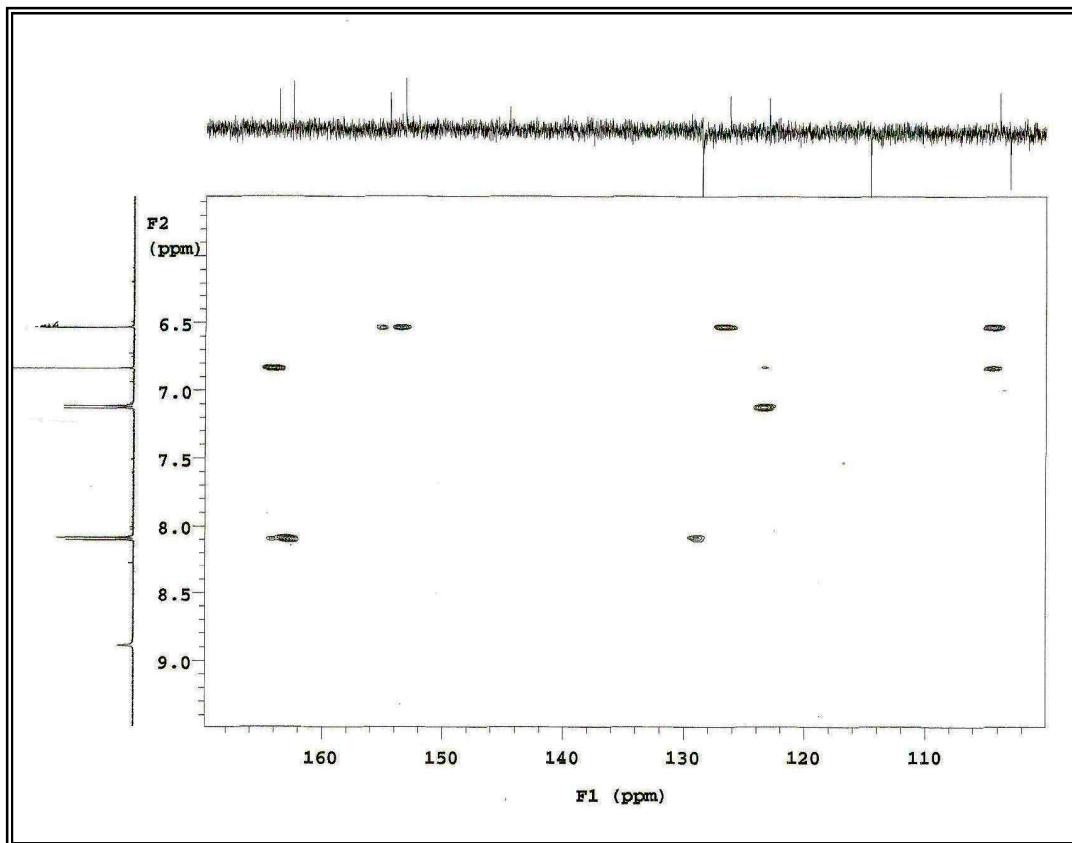
**Figura 136** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Sm-11*



**Figura 137** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Sm-11*



**Figura 138** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-11*



**Figura 139** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ -HMBC ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-11*

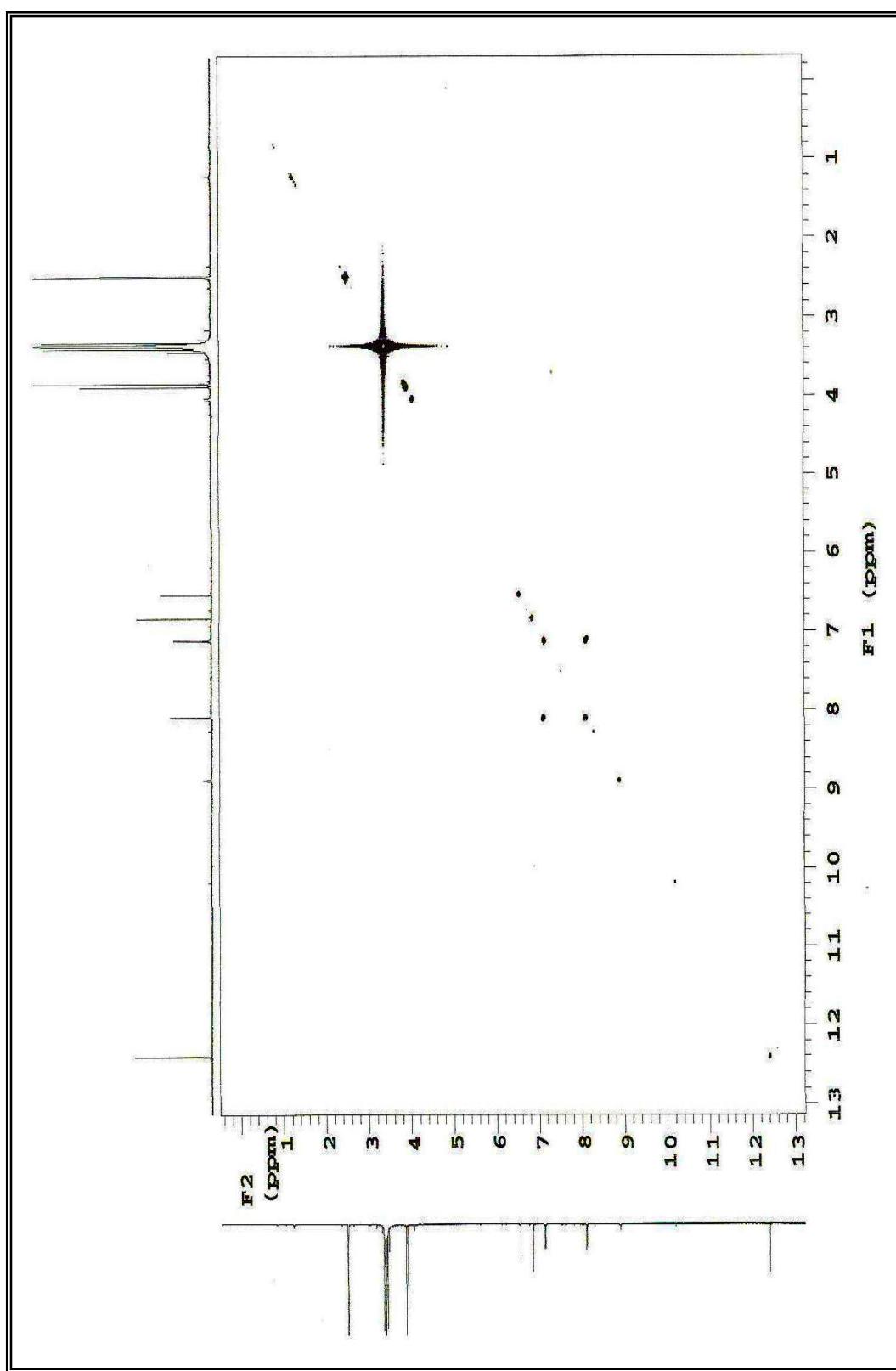
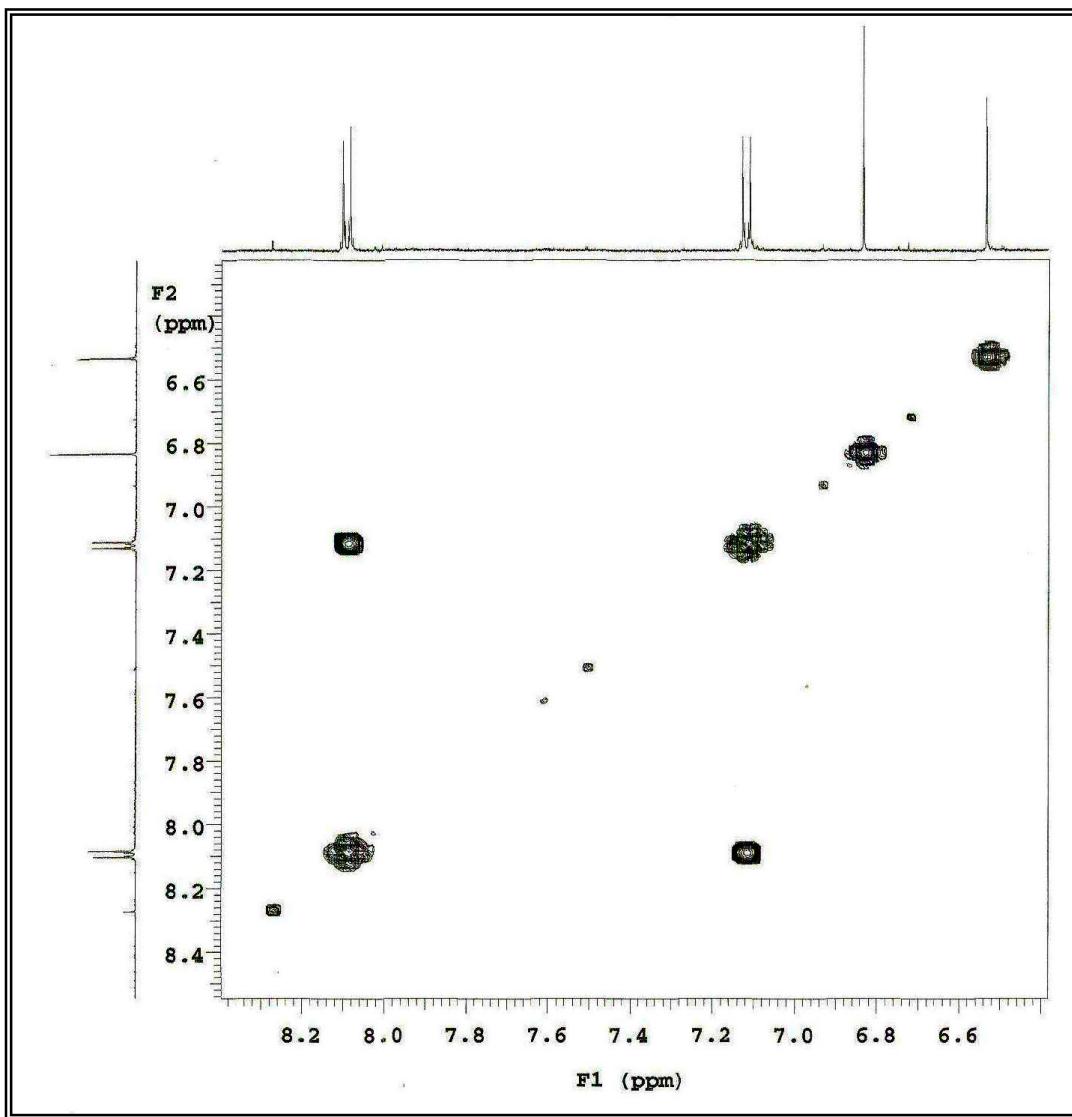
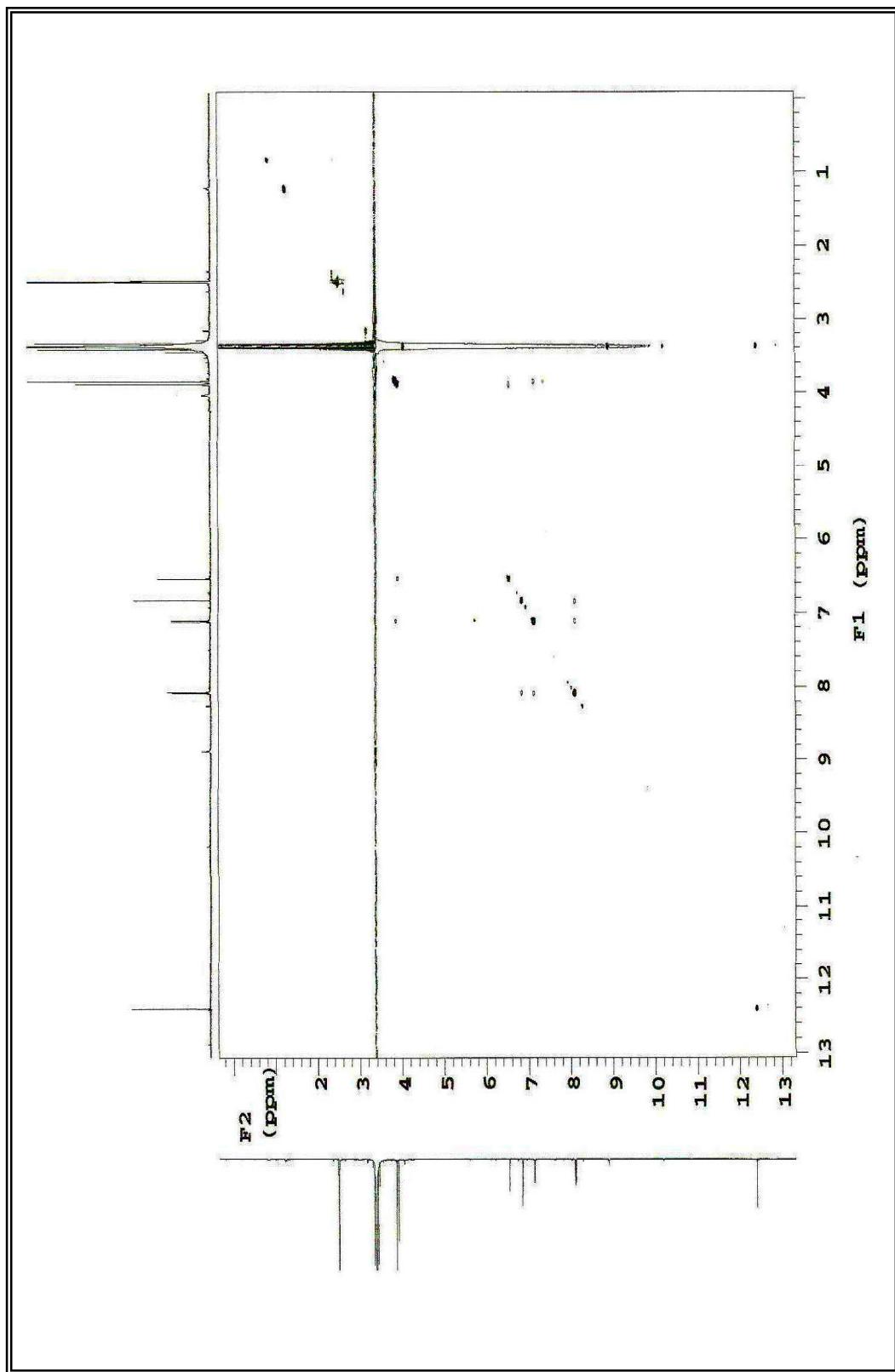


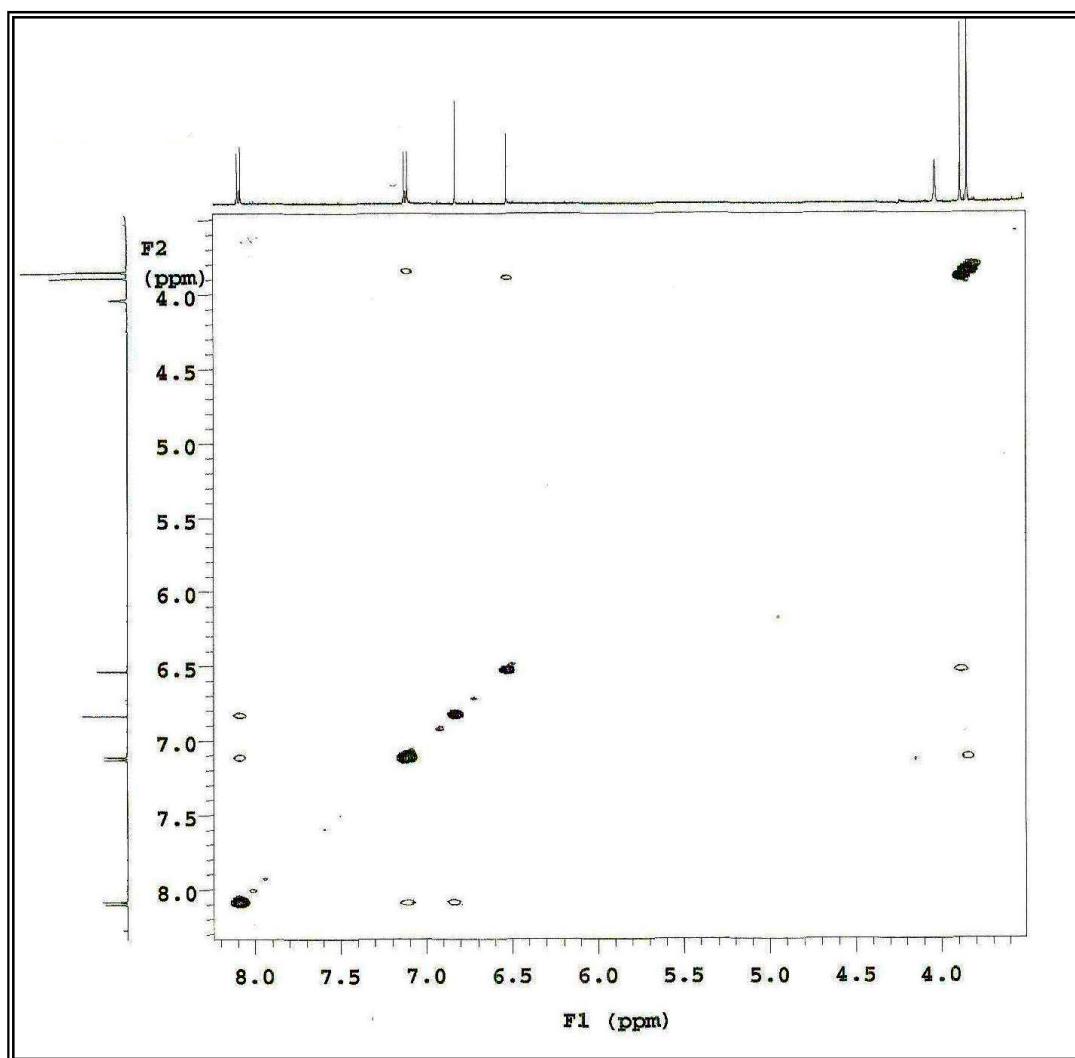
Figura 140 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$ -COSY ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-11*



**Figura 141** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  COSY ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-11*



**Figura 142** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  NOESY ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Sm-11*



**Figura 143** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  NOESY ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Sm-11*

#### 4.1.12 Identificação estrutural de *Sm-12*

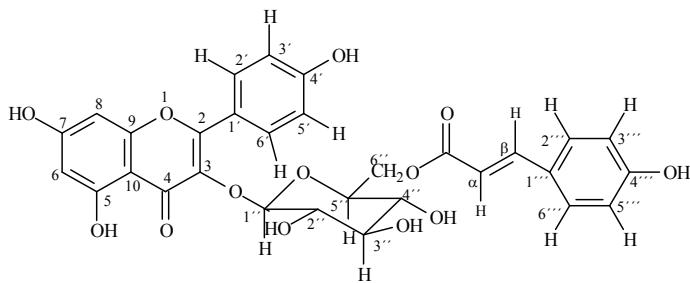
O espectro no IV da substância codificada como *Sm-12* (Figura 145, pág. 250) apresentou bandas de absorção em  $3460\text{ cm}^{-1}$  e  $3276\text{ cm}^{-1}$  características de deformação axial de grupos hidroxilas em ponte intramolecular. Absorções fortes entre 1607 e  $1501\text{ cm}^{-1}$  pertinentes com estiramento de C=C de aromático, indicativos da presença de núcleo aromático na molécula. A presença de carbonila conjugada e em ligação de hidrogênio intramolecular puderam ser inferidas por dois picos intensos em 1684 e  $1655\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. O espectro no IV ainda sugeriu que a absorção observada em  $1684\text{ cm}^{-1}$  pode referir-se a uma carbonila conjugada de éster devido a presença das bandas em 1297 e  $1068\text{ cm}^{-1}$  condizentes com estiramento C-O deste grupo (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

As análises dos espectros de RMN<sup>1</sup>H (Figuras 146 a 148, pág. 251 e 252) sugeriram que *Sm-12* possui um esqueleto flavonoídeo 5,7-dioxigenado ao mostrar dois dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  6,11 e  $\delta_{\text{H}}$  6,27 integrando para um hidrogênio cada e ambos acoplando em meta com  $J = 2,0\text{ Hz}$ , os quais foram atribuídos aos hidrogênios 6 e 8 do anel A, respectivamente (SILVA et al., 2005). Um dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  6,79 (2H,  $J = 9,0\text{ Hz}$ ), indicando acoplando em orto com outro hidrogênio em  $\delta_{\text{H}}$  7,96 (2H,  $J = 9,0\text{ Hz}$ ), sugeriu a presença de anel aromático com sistema do tipo AA'BB'. Este dado permite propor que *Sm-12* possui anel B de núcleo flavonoídeo *p*-substituído, sugestão esta fortalecida quando comparados os dados de *Sm-12* com os modelos Mo-19 e Mo-20 (Tabela 26, pág. 248).

Os espectros de RMN<sup>1</sup>H (Figuras 146 a 148, pág. 251 e 252) sugeriram, ainda, que *Sm-12* era um  $\beta$  glicosídeo, ao exibir um dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  5,23 com constante de acoplamento igual a 7,6 Hz referente ao hidrogênio anomérico (SILVA et al., 2005). Esta sugestão foi fortalecida pela presença de dois duplos dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  4,19 (dd,  $J = 11,8$  e  $2,2\text{ Hz}$ ) e  $\delta_{\text{H}}$  4,06 (dd,  $J = 11,6$  e  $6,4\text{ Hz}$ ), inerentes aos hidrogênios metilênicos do carbono C-6'' da molécula de glicose em questão. O sítio de glicosilação no carbono C-3 do anel C do núcleo flavonoídeo de *Sm-12* foi proposto pela ausência de um simpleto entre  $\delta_{\text{H}}$  6,39 e  $\delta_{\text{H}}$  6,94, comum em flavonas (modelo Mo-19) cuja posição C-3 é não substituída (SILVA et al., 2006; SILVA et al., 2005A (Tabela 26, pág. 248).

Um outro sistema AA'BB' foi detectado no espectro de RMN <sup>1</sup>H da substância em análise pela presença de um outro par de dupletos, um deles absorvendo em  $\delta_{\text{H}}$  6,77

(2H,  $J = 8,6$  Hz) e o outro em  $\delta_H$  7,28 (2H,  $J = 8,6$  Hz). A presença de outro sistema AA'BB' em *Sm-12* aliada a dois dupletos em  $\delta_H$  6,0 (1H,  $J = 15,8$  Hz) e  $\delta_H$  7,38 (1H,  $J = 15,8$  Hz), típicos de hidrogênios olefínicos em configuração *trans*, sugeriram que esta substância também possui em sua estrutura uma unidade p-cumaroil (NASR et al., 1987). Estes dados somados a banda em  $1684\text{ cm}^{-1}$  atribuída a carbonila de éster, observada no espectro de IV (Figura 145, pág. 250), e comparações com modelos da literatura (Tabela 26, pág. 248) permitiram propor que a unidade coumaroil encontra-se ligada ao oxigênio do  $\text{CH}_2$  (C-6'') da glicose, uma vez que, quando o grupo  $\text{CH}_2\text{OH}$  terminal da posição C-6'' (glicose) possui hidroxila livre, seus hidrogênios absorvem como duplo dupleto em torno de  $\delta_H$  3,20 a 3,60, algo não observado para *Sm-12*, cujos hidrogênios absorvem como duplo dupletos em  $\delta_H$  4,06 (1H,  $J = 11,60$  e 6,40 Hz) e  $\delta_H$  4,19 (1H,  $J = 11,80$  e 2,20 Hz) (Tabela 26, pág. 248). Estes dados e comparações com a literatura (SILVA et al, 2005A) levaram a propor para *Sm-12* a estrutura abaixo.



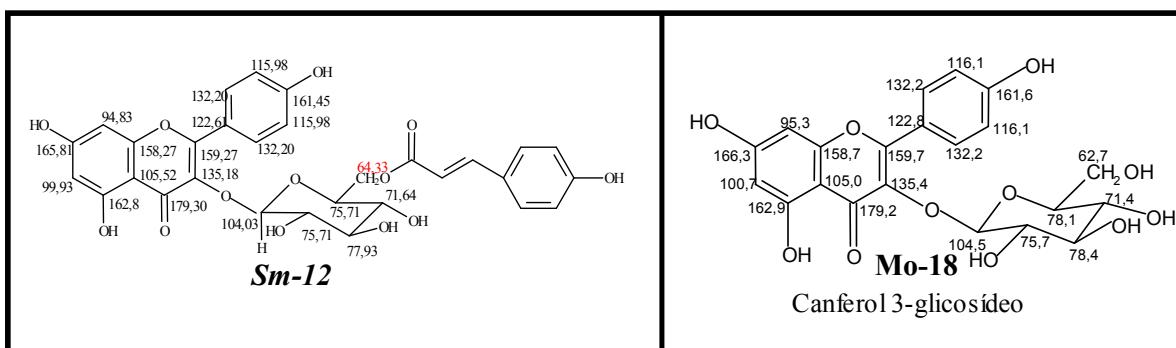
canferol-3- $O$ - $\beta$ -D-(6''-E-p-coumaroil) glicosídeo

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de *Sm-12*, utilizando a técnica APT (Figura 149 a 152, pág. 253 a 255), mostraram sinais para 30 átomos de carbono. Comparações realizadas com dados da literatura (SILVA et al., 2006) e (COSTA et al., 2007) demonstraram semelhança dos valores observados para *Sm-12* com o canferol 3-glicosídeo no que se refere ao núcleo flavonoídico (Tabela 27, pág. 249). O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  permitiu comprovar a presença de um grupo carbonílico (C-4) em ligação de hidrogênio com o grupo OH ligado ao C-5, bem como identificar a presença de substituintes oxigenados nos carbonos C-3, C-5, C-7, C-4' e C-4''' (Tabela 27, pág. 249).

A proposta de uma unidade osídica para *Sm-12* foi fortalecida pela absorção em  $\delta_C$  104,02 inerente ao carbono anomérico de glicose onde esta se encontra ligada ao oxigênio C-3, esta sugestão foi determinante ao observar-se que o C-2 foi registrado em

$\delta_{\text{C}}$  159,27. Quando o C-3 possui como substituinte uma hidroxila fenólica, o C-2 absorve em torno de  $\delta_{\text{C}}$  148,00 (AGRAWAL, 1989), fato que não ocorre no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ /APT de *Sm-12*.

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT (Figura 149 a 152, pág. 253 a 255) ainda confirmaram a presença de dois sistemas aromáticos 1,4 disubstituído sugerido pelos espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figuras 158 a 160, pág. 253 e 254), ao exibir quatro sinais intensos em  $\delta_{\text{C}}$  132,2,  $\delta_{\text{C}}$  115,98, referentes aos carbonos 2',6' e 3',5' atribuídos ao anel B do flavonóide e  $\delta_{\text{C}}$  131,16 e  $\delta_{\text{C}}$  116,73, referentes aos carbonos 2''',6''' e 3''',5''' do anel p-substituído da unidade cumaroil. A localização desta unidade no carbono 6'' da unidade de glicose baseou-se no fato do referido carbono, quando apresenta hidroxila livre, absorver normalmente em  $\delta_{\text{C}}$  62,00, sendo este valor deslocado para campo baixo quando ligado à porção cumaroil, conforme demonstrado no modelo Mo-18 (CARLTON et al., 1990) abaixo (Figura 144), e observada para C-6'' da molécula de *Sm-12*.

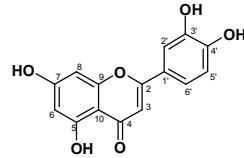
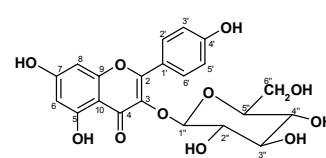
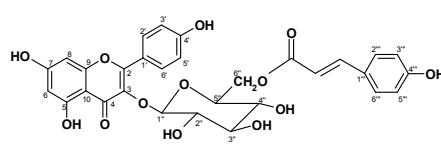


**Figura 144:** Dados comparativos de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 MHz) de *Sm-12* com o canferol 3-glicosídeo ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 75 MHz) (CARLTON et al., 1990).

Comparações realizadas entre os dados espectrais de RMN $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e modelo da literatura (Tabela 26 e 27, pág. 248 e 249) tornaram possível identificar a substância *Sm-12* como sendo o canferol 3- $O$ - $\beta$ -D-(6''-E-p-coumaroil) glicosídeo, conhecido como tilirosídeo, isolado anteriormente de outras espécies de malváceas como: *Herissantia tiubae* (SILVA et al., 2005), *Herissantia crispa* (COSTA et al., 2007), *Sida galheirensis* (SILVA et al., 2006) e *Sidastrum paniculatum* (CAVALCANTE, 2006) e *Backeridesia pickelii* (COSTA et al., 2007), todavia, isolado pela primeira vez na espécie *Sidastrum micranthum*.

**Tabela 26** – Dados comparativos de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , CD<sub>3</sub>OD, 200 MHz) de *Sm-12* comparados com os modelos Mo-19 ( $\delta$ , CD<sub>3</sub>OD, 200 MHz) (SILVA et al., 2006) e Mo-20 ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 600 MHz) (NORBAEK et al., 1999)

---

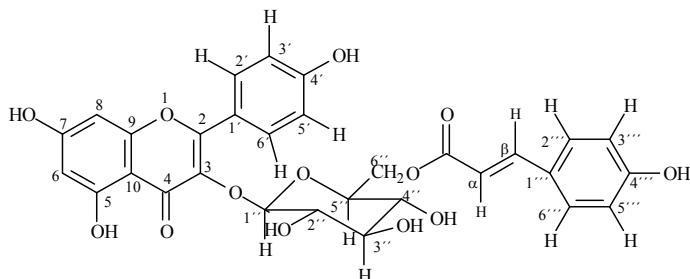
H

Mo-19

Mo-20

Sm-12

---

	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{H}}$
3	6,51 (s)	-	-
6	6,18 (1H, d, $J=2,1$ Hz)	6,21 (1H, d, $J=1,8$ Hz)	6,11 (d, $J=2,0$ Hz)
8	6,41 (d, $J=2,1$ Hz)	6,44 (d, $J=1,8$ Hz)	6,27 (d, $J=2,0$ Hz)
2'	7,35 (d, $J=1,8$ Hz)	8,10 (d, $J=9,0$ Hz)	7,96 (d, $J=9,0$ Hz)
6'	7,36 (dd, $J=8,8$ Hz e 1,8 Hz)	8,10 (d, $J=9,0$ Hz)	7,96 (d, $J=9,0$ Hz)
3'	-	7,14 (d, $J=9,0$ Hz)	6,79 (d, $J=9,0$ Hz)
5'	6,88 (d, $J=8,8$ Hz)	7,14 (d, $J=9,0$ Hz)	6,79 (d, $J=9,0$ Hz)
1''	-	5,47 (d, $J=7,2$ Hz)	5,23 (d, $J=7,6$ Hz)
2'' a 5''	-	3,09-3,23 (m) 3,60	3,15-3,47 (m) -
6''	-	3,56 (m) 3,33 (m)	4,06 (dd, $J=11,8$ e 2,2 Hz) 4,19 (dd, $J=11,6$ e 2,2 Hz)
$\alpha$ ou 7'''	-	-	6,05 (d, $J=16$ Hz)
$\beta$ ou 8'''	-	-	7,38 (d, $J=16$ Hz)
2'''/6'''	-	-	7,25 (d, $J=8,6$ Hz)
3'''/5'''	-	-	6,77 (d, $J=8,6$ Hz)

---

**Tabela 27** – Dados comparativos de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , CD<sub>3</sub>OD, 50 MHz) de *Sm-12* com os modelos Mo-21 ( $\delta$ , CD<sub>3</sub>OD, 50 MHz) (SILVA et al., 2006) e Mo-22. ( $\delta$ , CD<sub>3</sub>OD, 50 MHz) (COSTA et al., 2007)



	<b><i>Sm-12</i></b>	<b>Mo-21</b>	<b>Mo-22</b>
<b>C</b>	<b><math>\delta_{\text{C}}</math></b>	<b><math>\delta_{\text{C}}</math></b>	<b><math>\delta_{\text{C}}</math></b>
2	159,27	159,2	159,2
3	135,18	135,2	135,23
4	179,30	179,3	179,32
5	162,80	162,8	162,85
7	165,81	165,7	165,81
9	158,27	158,2	158,27
10	105,52	105,5	105,54
1'	122,61	122,6	122,63
4'	161,45	161,4	161,46
COO	168,81	168,8	168,82
1''	127,00	127,0	127,02
4'''	161,11	161,0	161,12
<b>CH</b>			
6	99,93	99,9	99,92
8	94,83	94,8	94,85
2'/6'	132,20	132,1	132,21
3'/5'	115,98	115,9	115,98
1''	104,01	104,0	104,03
2''	75,71	75,7	75,73
3''	77,93	77,9	77,96
4''	71,64	71,6	71,68
5''	75,71	75,7	75,73
$\alpha$	114,68	114,7	114,71
$\beta$	146,53	146,5	146,52
2'''/6'''	131,16	131,1	131,15
3'''/5'''	116,73	116,7	116,74
<b>CH<sub>2</sub></b>			
6''	64,33	64,3	64,37

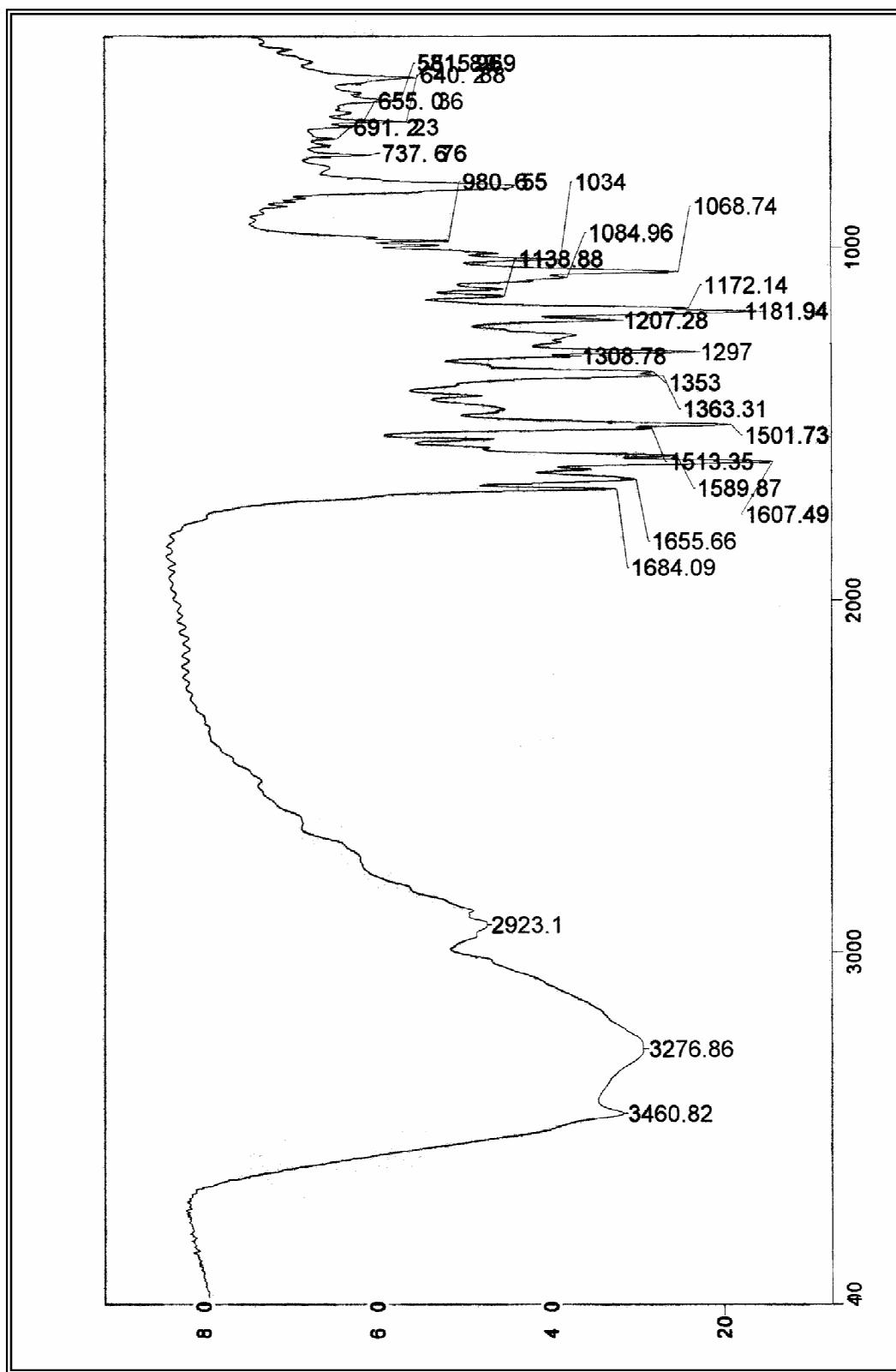
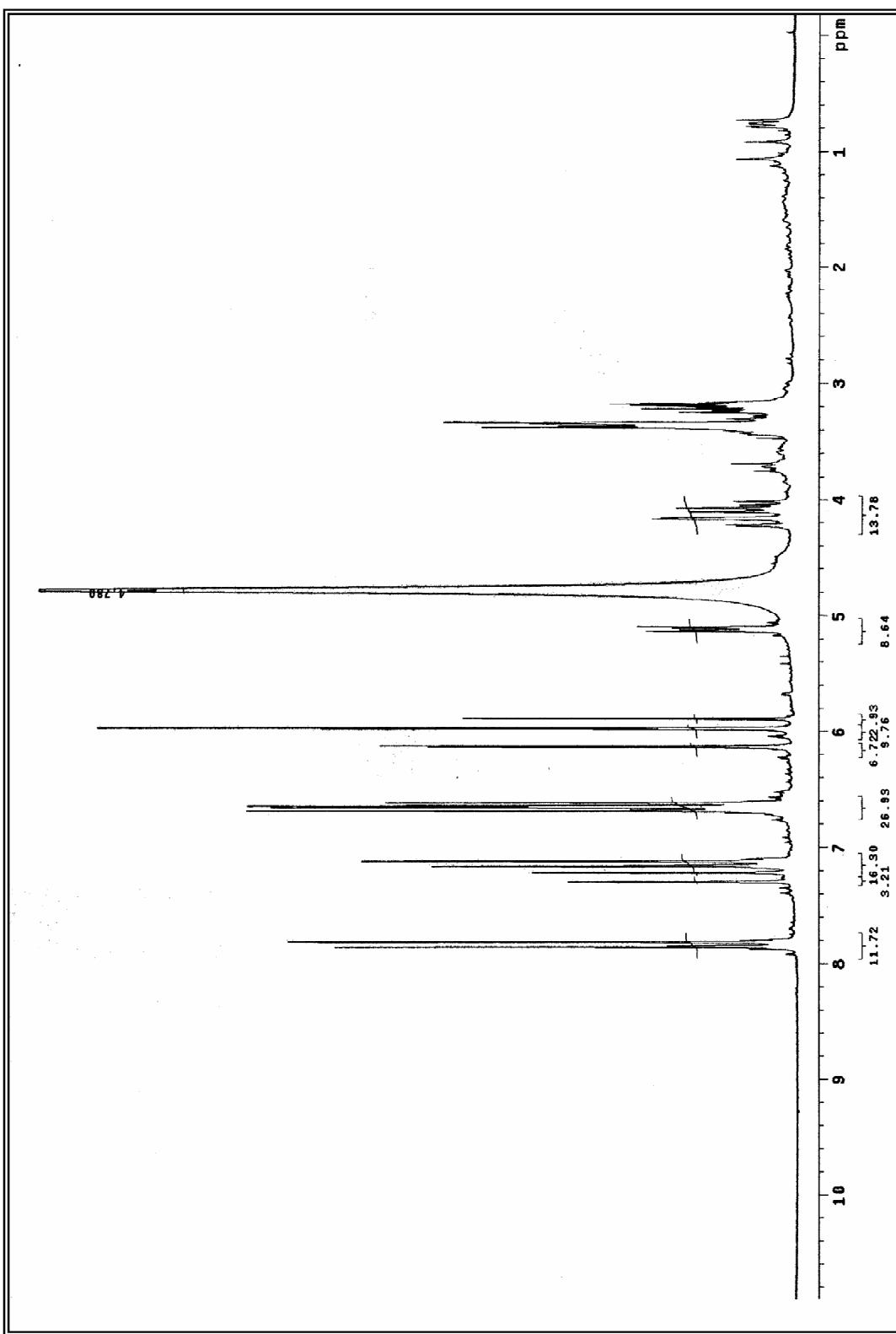
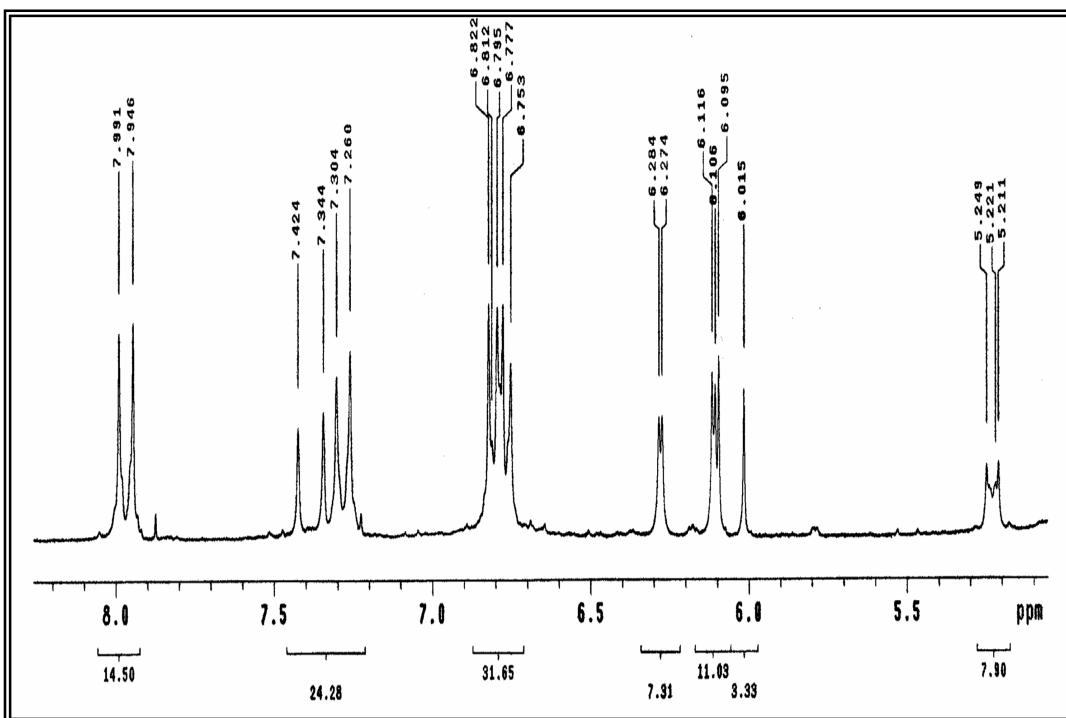


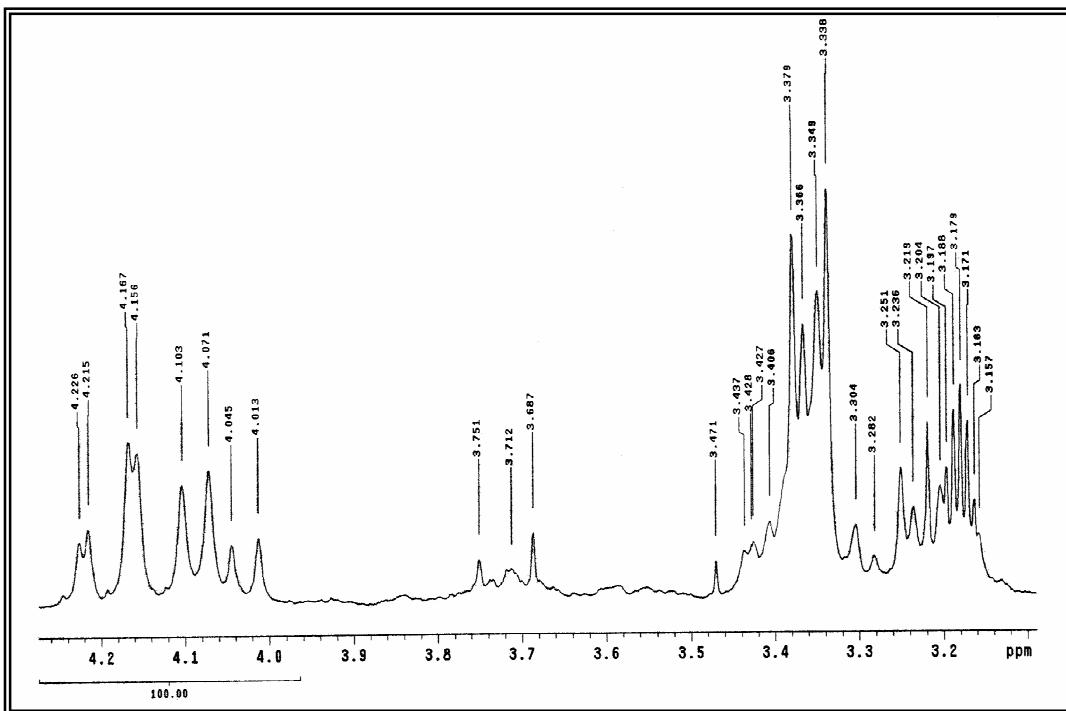
Figura 145 – Espectro de IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) de *Sm-12*



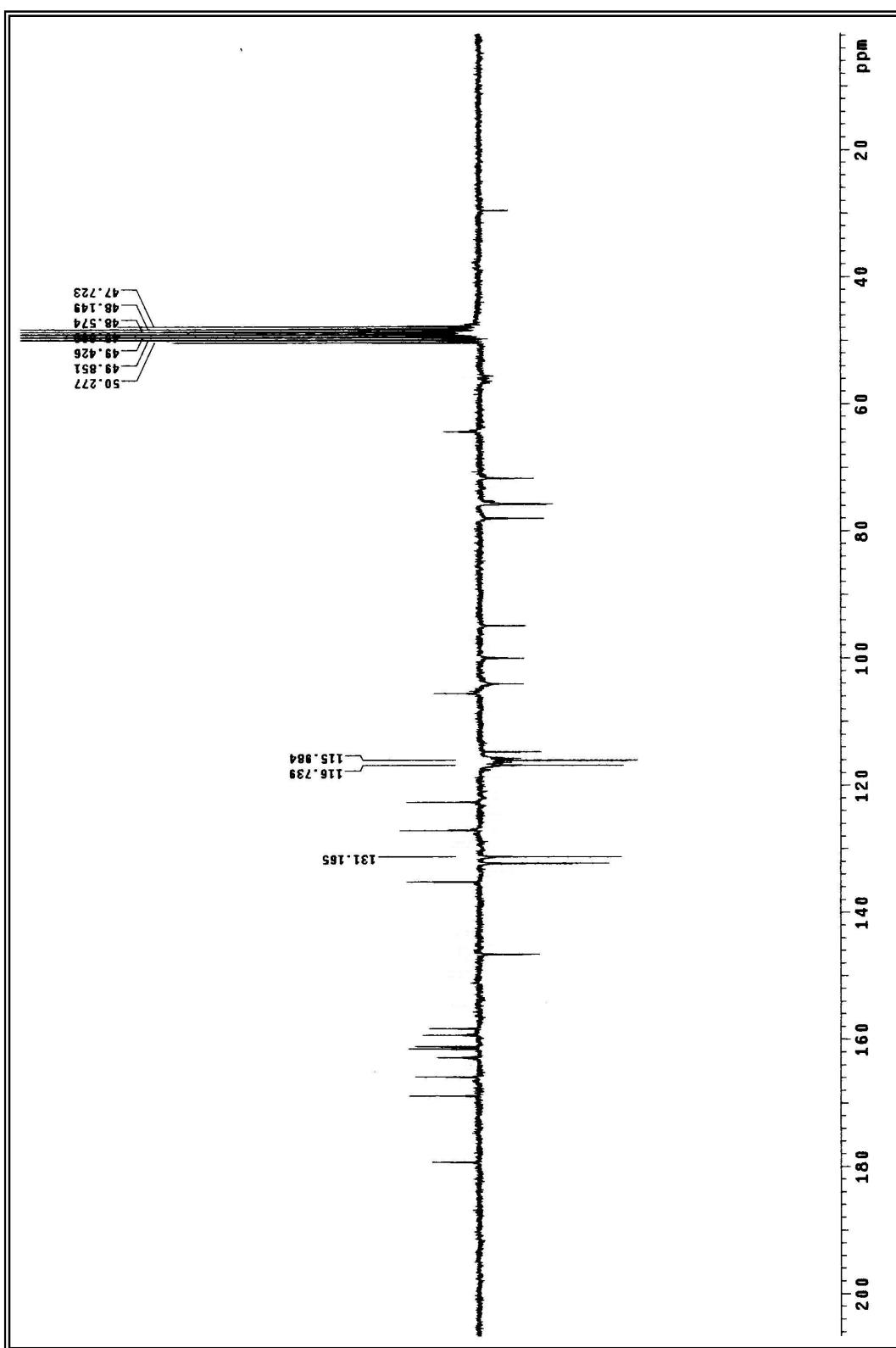
**Figura 146** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 200 MHz) de *Sm-12*



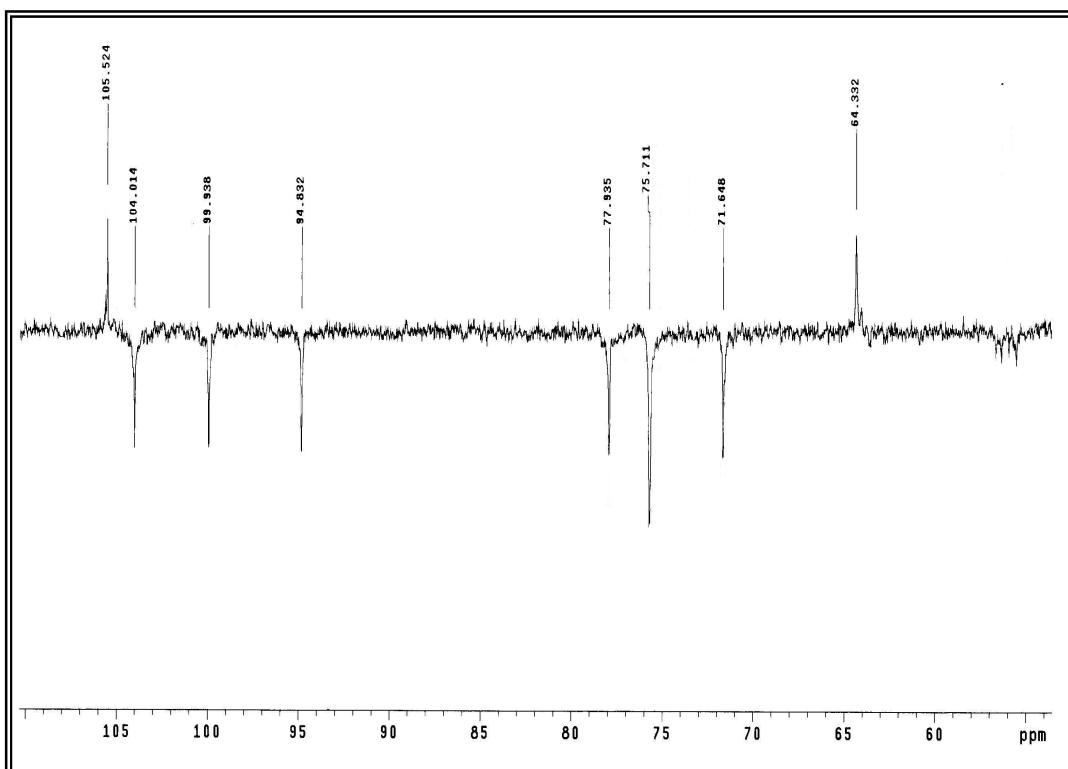
**Figura 147** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 200 MHz) de *Sm-12*



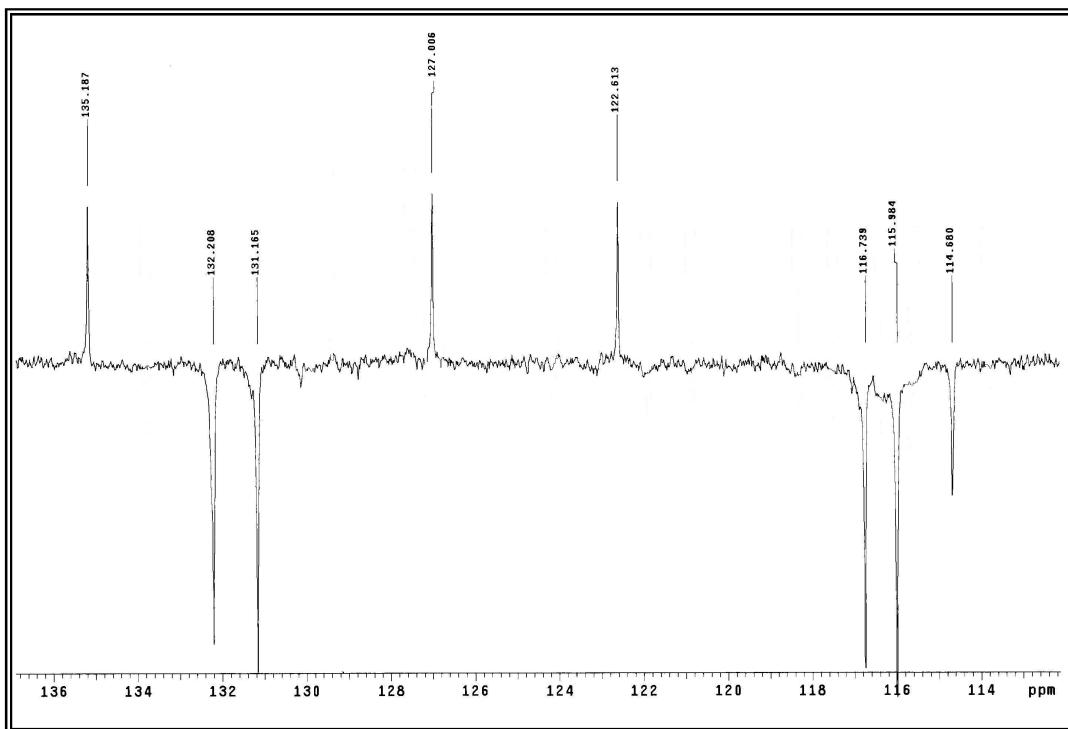
**Figura 148** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 200 MHz) de *Sm-12*



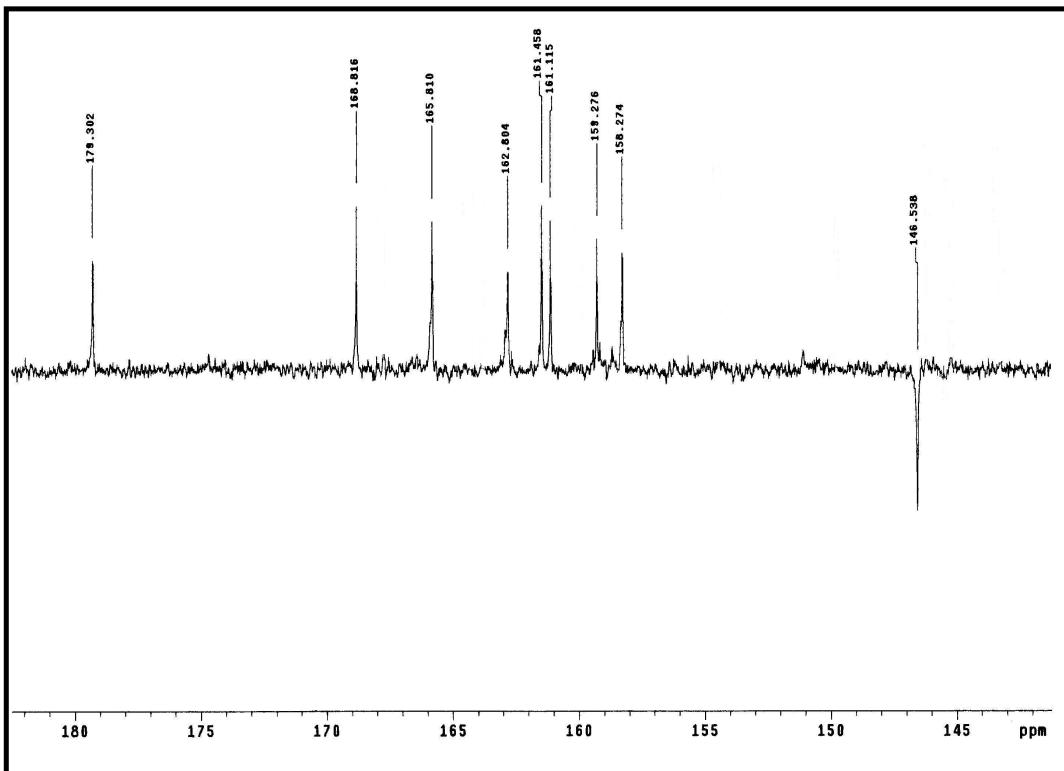
**Figura 149** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta\text{CD}_3\text{OD}$ , 200 MHz) de *Sm-I2*



**Figura 150** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 200 \text{ MHz}$ ) de *Sm-12*



**Figura 151** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 200 \text{ MHz}$ ) de *Sm-12*

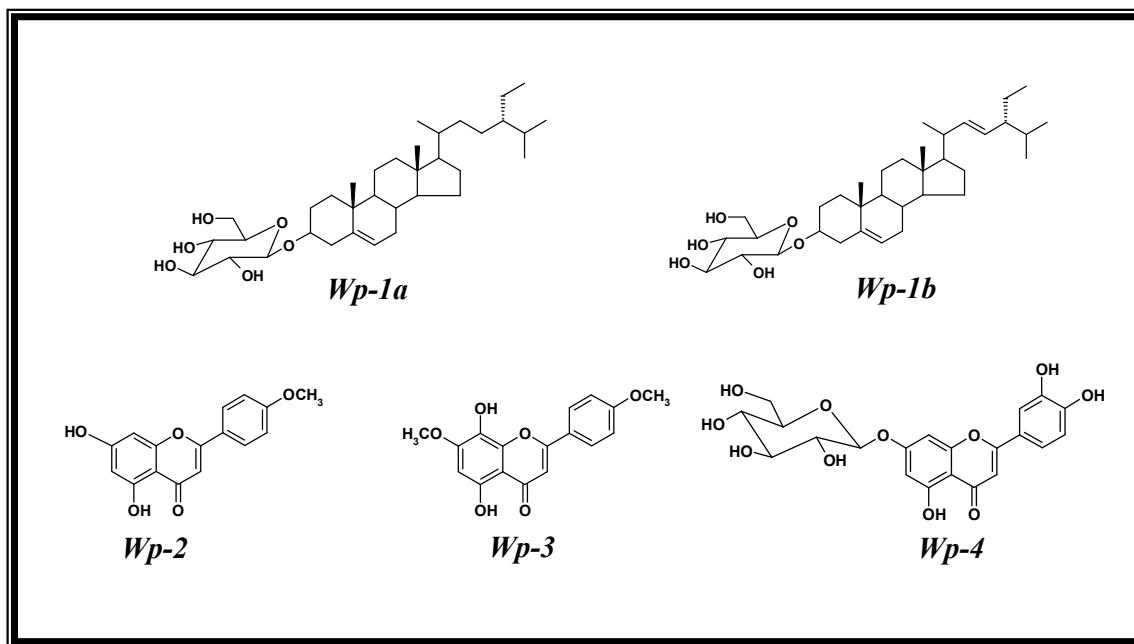


**Figura 152** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta, \text{CD}_3\text{OD}, 200 \text{ MHz}$ ) de *Sm-12*

## 4.2 – CONSTITUINTES QUÍMICOS ISOLADOS DE *Wissadula periplocifolia* (L.)

C. Presl

Da planta total de *Wissadula periplocifolia* foram isolados e purificados cinco constituintes químicos, sendo dois esteroides glicosilados e três flavonoides (um glicosilado e duas agliconas) (Figura 2). A identificação estrutural destes constituintes foi feita através dos mesmos métodos espectroscópicos utilizados para as substâncias isoladas de *Sidastrum micranthum*.



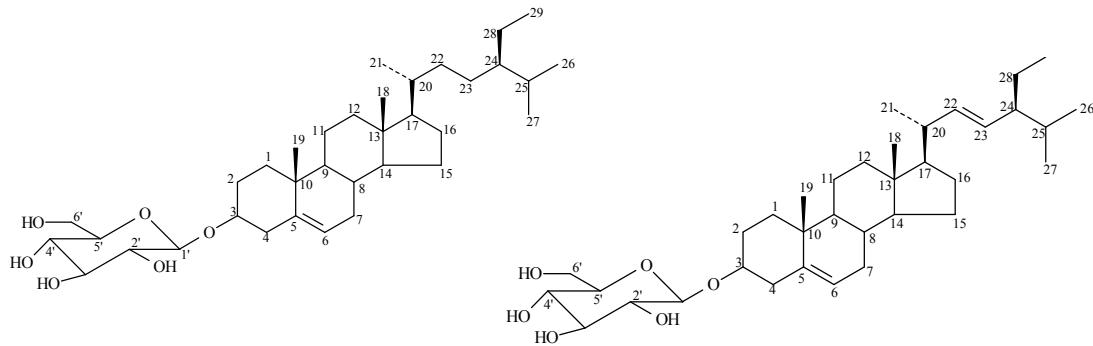
**Figura 153** – Constituintes químicos isolados de *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl

#### 4.2.1 – Identificação Estrutural de *Wp-1*

A substância codificada como *Wp-1* mostrou-se como um pó branco amorfo. Através da análise do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 154 a 156, pág. 261 e 262) observou-se um conjunto de absorções entre  $\delta_{\text{H}}$  0,67 e  $\delta_{\text{H}}$  1,40 comuns a hidrogênios metílicos de triterpenos e esteróides. Um duploto em  $\delta_{\text{H}}$  5,05 com  $J = 7,6$  Hz sugeriu a presença de unidade de glicose com configuração  $\beta$  (KASAI et al., 1987). Um multipleto em  $\delta_{\text{H}}$  3,96, referente ao hidrogênio carbinólico, permitiu propor a existência de unidade osídica no C-3. Esta sugestão fundamenta-se no deslocamento para campo baixo do H-3 ( $\delta_{\text{H}}$  3,96) em *Wp-1* quando comparado com o mesmo hidrogênio na aglicona (KOJIMA et al., 1990). Adicionalmente, o espectro de RMN  $^1\text{H}$  revelou um multipleto em  $\delta_{\text{H}}$  5,35, o qual é típico do hidrogênio olefínico 6 de esteróides (AHMED et al., 1992) e multipletos na região entre  $\delta_{\text{H}}$  5,19 e  $\delta_{\text{H}}$  5,10, referentes aos hidrogênios olefínicos 22 e 23 da estrutura do estigmasterol, sugerindo que a substância em questão tratava-se de uma mistura de esteróides.

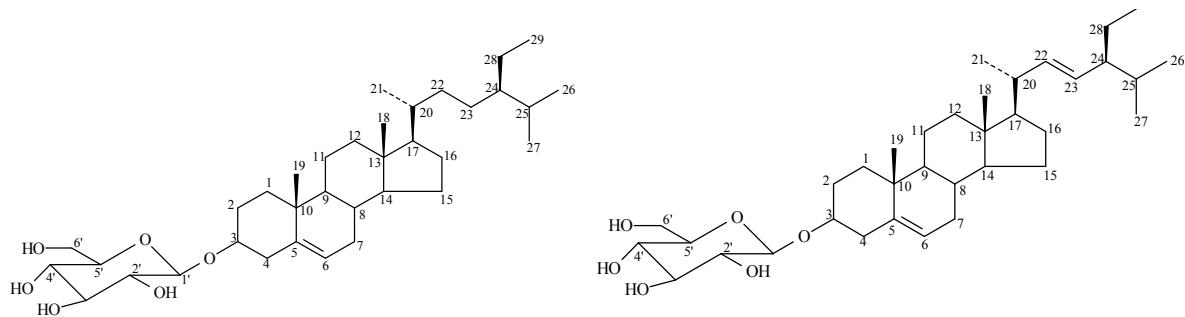
O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 157 a 159, pág. 263 e 264) corroborou com tais sugestões ao exibir valores entre  $\delta_{\text{C}}$  12,08 e  $\delta_{\text{C}}$  20,09, característicos de carbonos de metilas em esteróides. A presença da unidade de açúcar também pôde ser reafirmada pelo pico em  $\delta$  102,56, cujo valor encontra-se na faixa de absorção usualmente atribuída ao carbono anomérico da glicose (AQUINO et al., 1988). Absorções em  $\delta_{\text{C}}$  140,88 e  $\delta$  121,91 correspondem, respectivamente, aos carbonos 5 e 6 do esqueleto de esteróides como o sitosterol e o estigmasterol, sendo que, para o último, observaram-se ainda dois sinais menos intensos em  $\delta_{\text{C}}$  138,80 e  $\delta$  129,44 que se referem aos carbonos olefínicos 22 e 23, respectivamente.

Os dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de *Wp-1* foram comparados com valores de substâncias já isoladas (Tabela 29, pág. 260), permitindo identificá-la como sitosterol-3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosídeo (*Wp-1a*) e estigmasterol-3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosídeo (*Wp-1b*), substâncias isoladas pela primeira vez no gênero *Wissadula*.



*Wp-1a*

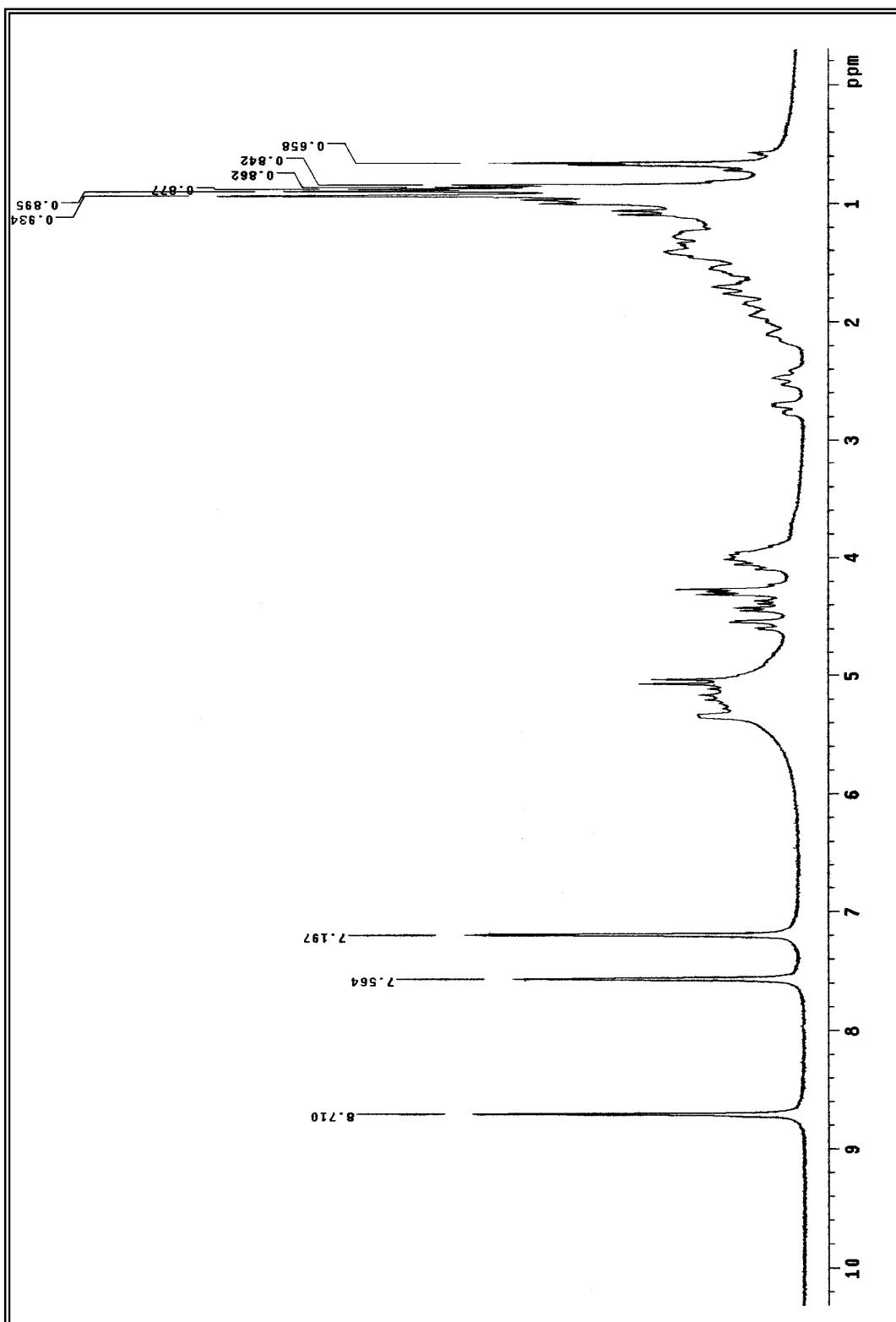
*Wp-1b*

**Tabela 28** – Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 200 e 50 MHz) de *Wp-1*

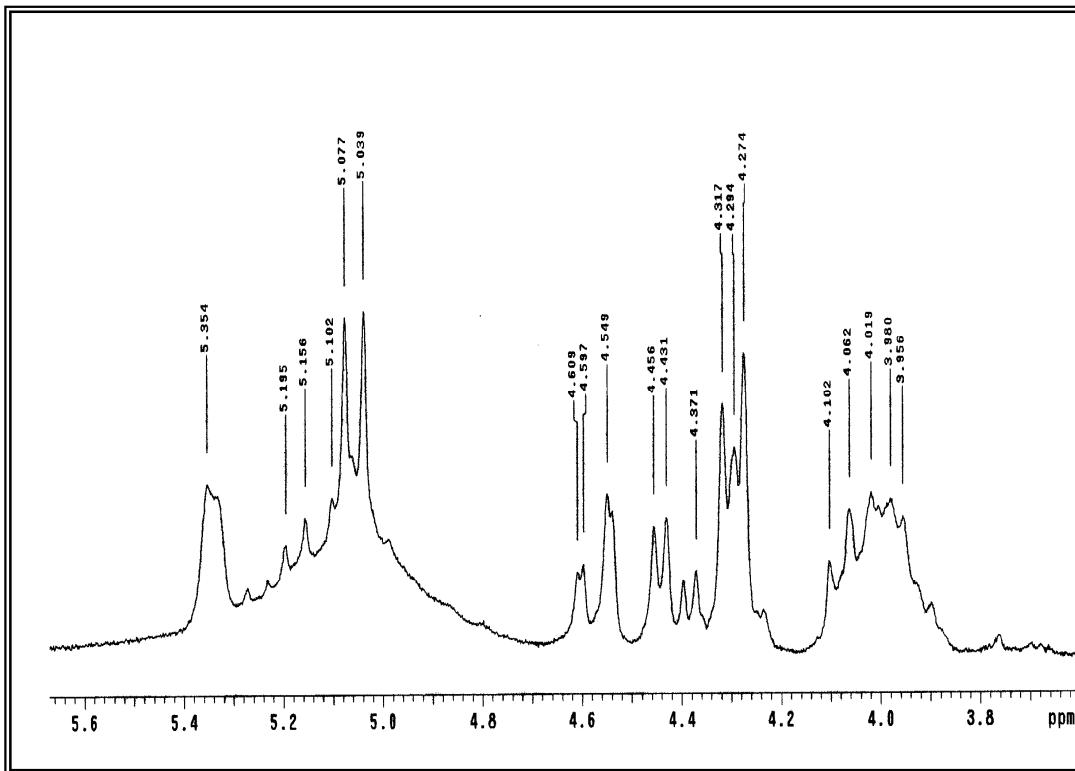
C	sitosterol-3-O-D-glicopiranosídeo		estigmasterol-3-O-β-D-glicopiranosídeo	
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
5	140,88		140,88	
10	37,01		37,01	
13	42,56		42,56	
CH				
3	78,13	3,96 (m)	78,13	3,96 (m)
6	121,91	5,36 (m)	121,91	5,36 (m)
8	32,14		32,14	
9	50,41		50,41	
14	56,89		56,89	
17	56,30		56,30	
20	36,47		36,47	
22	-		138,88	5,19-5,10 (m)
23	-		129,44	5,19-5,10 (m)
24	46,1		51,49	
25	29,26		32,14	
1'	102,58		102,58	
2'	75,37		75,37	
3'	78,64		78,64	
4'	71,72	4,29 (t)	71,72	4,29 (t)
5'	78,53	4,06 (m)	78,53	4,06 (m)
CH <sub>2</sub>				
1	37,56		37,56	
2	30,34		30,34	
4	39,43		39,43	
7	34,29		34,29	
11	21,38		21,38	
12	40,03		40,03	
15	24,62		24,62	
16	28,64		28,64	
22	34,29		-	
23	26,48		-	
28	23,49		23,49	
6'	62,88	4,58 (dd, $J=12$ e 2,4 Hz) 4,41 (dd, $J=12$ e 5 hz)	62,88	4,58 (dd, $J=12$ e 2,4 Hz) 4,41 (dd, $J=12$ e 5 hz)
CH <sub>3</sub>				
18	12,08	0,66 (s)	12,08	0,66 (s)
19	19,32	0,96 (s)	19,32	0,96 (s)
21	19,11	0,97 (d)	19,11	0,97 (d)
26	19,52	0,90 (d)	19,52	0,90 (d)
27	20,09	0,88 (d)	20,09	0,88 (d)
29	12,26	0,84	12,26	0,84

**Tabela 29** – Dados comparativos de *Wp-1a* e *Wp-1b* ( $\delta$ , C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 200 e 50 MHz) com dados da literatura ( $\delta$ , C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 400 e 100 MHz), (KOJIMA et al., 1990).

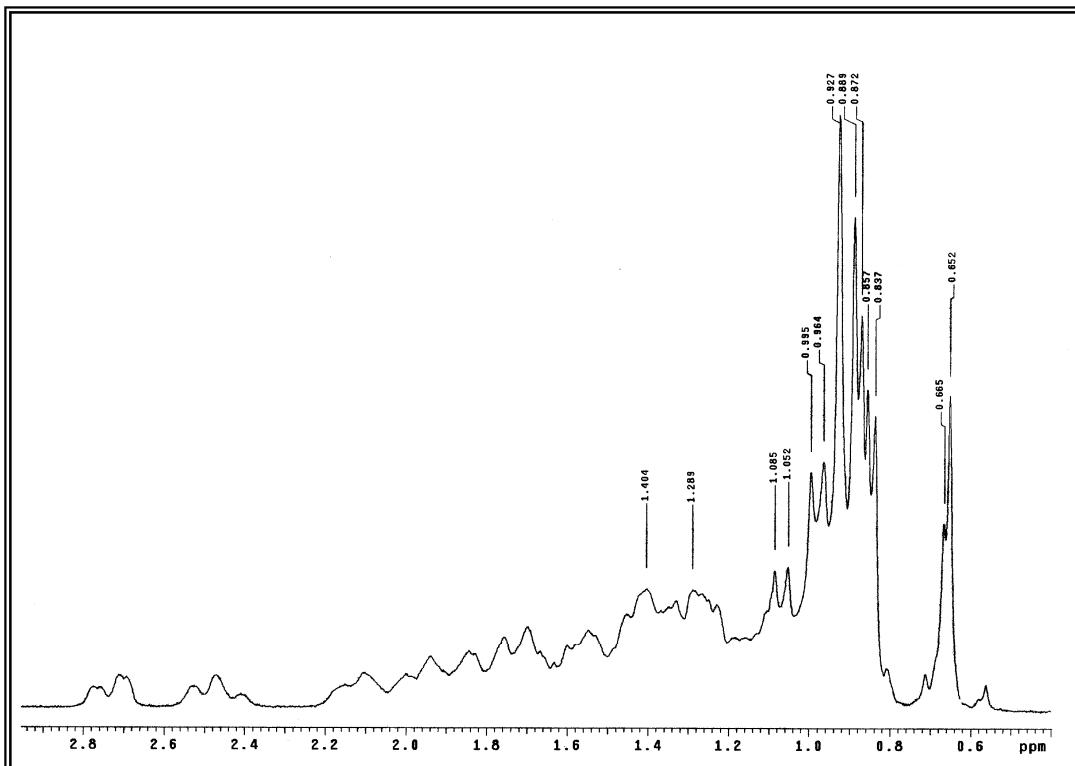
	<i>Wp-1a</i>	<i>Wp-1b</i>	sitosterol-3- <i>O</i> -D-glicopiranosídeo	estigmasterol-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-glicopiranosídeo	sitosterol	estigmasterol
C	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$		
5	140,88	140,88	141,0	141,0	140,7	140,7
10	37,01	37,01	37,0	37,0	36,5	36,5
13	42,56	42,56	42,4	42,4	42,3	42,2
CH						
3	78,13	78,13	78,3	78,3	71,8	71,8
6	121,91	121,91	122,0	122,0	121,7	121,7
8	32,14	32,14	32,1	32,1	31,9	31,9
9	50,41	50,41	50,4	50,4	50,1	50,1
14	56,89	56,89	57,0	57,1	56,8	56,8
17	56,30	56,30	56,3	56,2	56,0	55,9
20	36,47	36,47	36,5	36,9	36,1	40,5
22	-	138,88	34,3	138,9	33,9	138,3
23	-	129,44	26,4	129,5	26,0	129,2
24	46,1	51,49	46,1	51,5	45,8	51,2
25	29,26	32,14	29,5	32,2	29,1	
1'	102,58	102,58	102,6	102,6	-	-
2'	75,37	75,37	75,4	75,4	-	-
3'	78,64	78,64	78,7	78,7	-	-
4'	71,72	71,72	71,7	71,7	-	-
5'	78,53	78,53	78,5	78,5	-	-
CH <sub>2</sub>						
1	37,56	37,56	37,6	37,6	37,2	37,2
2	30,34	30,34	30,3	30,3	31,6	31,6
4	39,43	39,43	39,4	39,4	42,3	42,3
7	34,29	34,29	32,2	32,2	31,9	31,9
11	21,38	21,38	21,4	21,4	21,1	21,1
12	40,03	40,03	40,0	39,9	39,8	39,7
15	24,62	24,62	24,6	24,7	24,3	24,4
16	28,64	28,64	28,7	29,4	28,2	28,9
22	34,29	-	34,3	-	33,9	
23	26,48	-	26,4	-	26,0	
28	23,49	23,49	23,4	25,8	23,0	
6'	62,88	62,88	62,9	62,9		
CH <sub>3</sub>						
18	12,08	12,08	12,0	12,3	11,9	12,0
19	19,32	19,32	19,3	19,3	19,4	19,4
21	19,11	19,11	19,1	21,7	18,8	21,2
26	19,52	19,52	19,5	21,4	19,8	
27	20,09	20,09	20,1	20,1	19,0	
29	12,26	12,26	12,2	12,6	12,0	



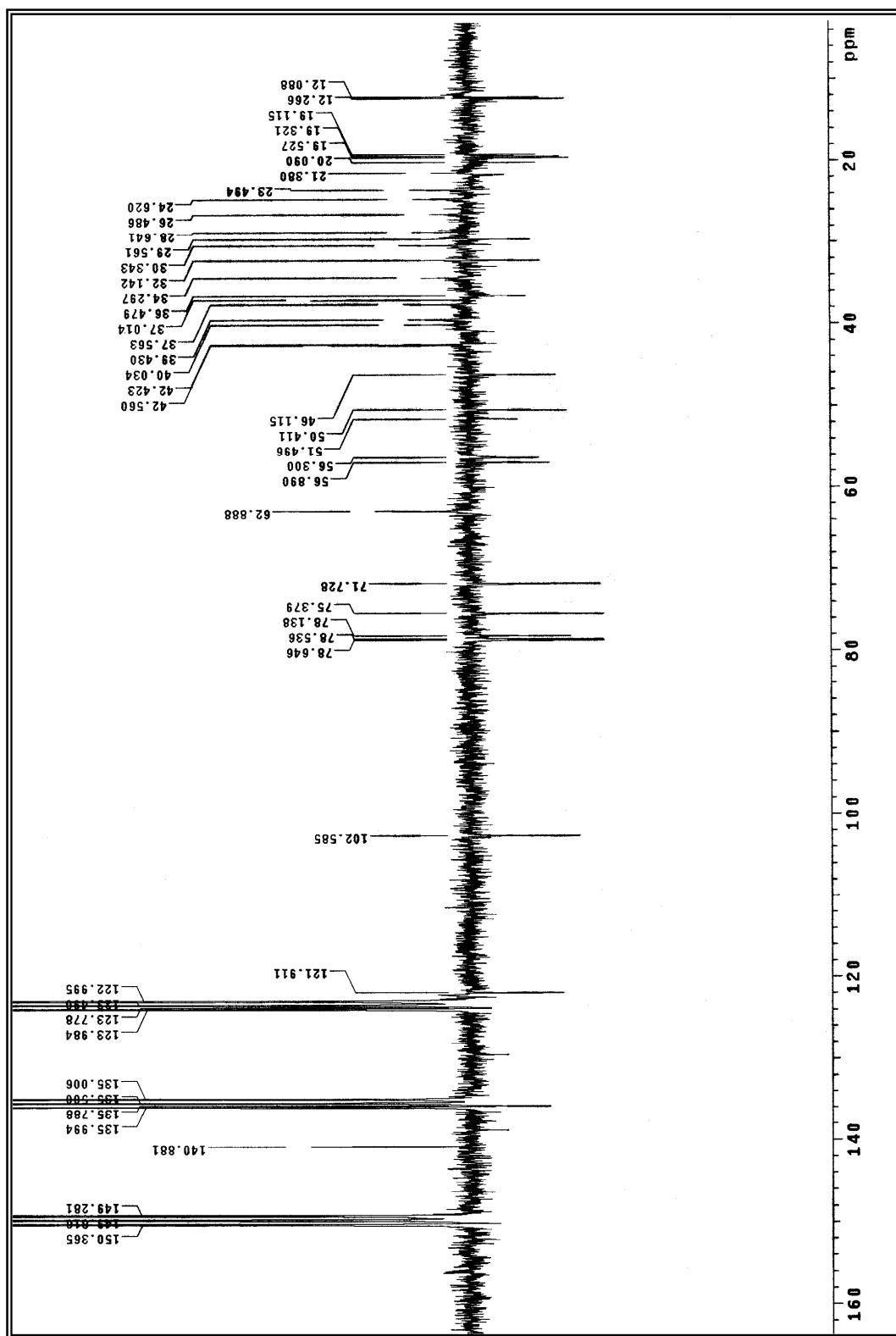
**Figura 154** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 200 MHz) de *Wp-1*



**Figura 155** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 200 MHz) de Wp-1



**Figura 156** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 200 MHz) de Wp-1



**Figura 157** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 50 MHz) de *Wp-1*

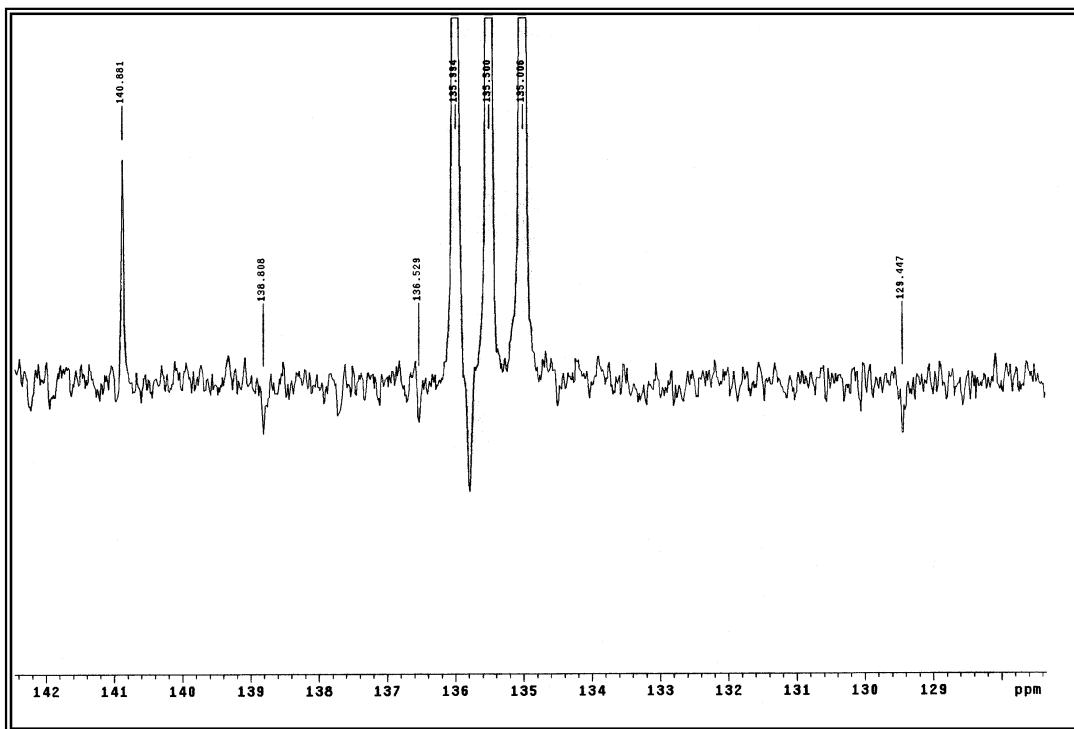


Figura 158 – Expansão 1 do Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 50 MHz) de *Wp-1*

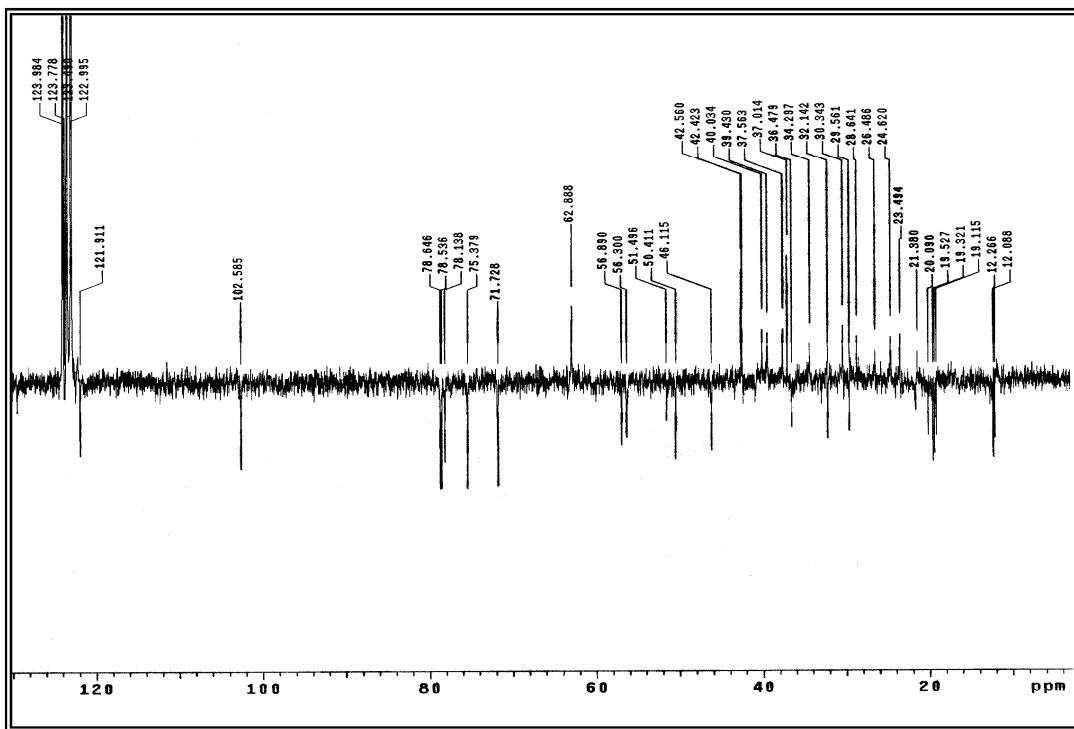


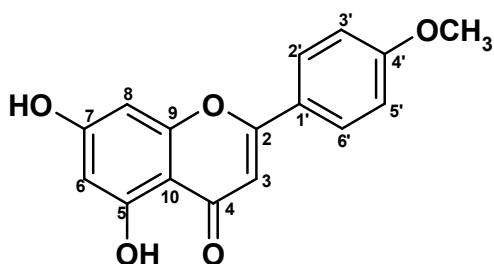
Figura 159 – Expansão 2 do Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 50 MHz) de *Wp-1*

#### 4.2.1 – Identificação Estrutural de *Wp-2*

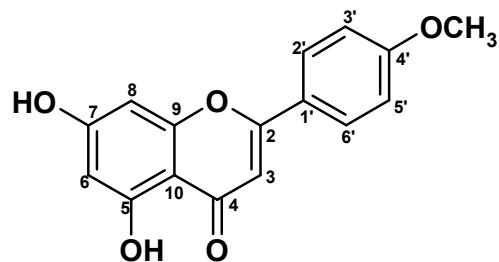
Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  (FiguraS 160 e 161, pág. 267 e 268) exibiram um conjunto de absorções na região de hidrogênios aromáticos, idêntico à substância *Sm-9* (Fig. 92 a 94, pág. 197 e 198): Um duploto em  $\delta_{\text{H}}$  6,19 e outro em  $\delta_{\text{H}}$  6,49, ambos com uma constante de acoplamento ( $J$ ) igual a 2,0 Hz, mostrando acoplamento meta, comuns aos hidrogênios 6 e 8 do esqueleto flavonoídeo substituído nas posições 5 e 7 do anel A. Dois dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  8,0 e  $\delta_{\text{H}}$  7,09 para 2H cada e  $J = 9,0$  Hz, característico de acoplamento orto, demonstraram a presença de um sistema AA', BB', permitindo assim sugerir para *Wp-2* um esqueleto flavonoídeo com anel B *para* substituído. A presença de um simpleto na em  $\delta_{\text{H}}$  6,83 no referido espectro sugere que a posição C-3, da mesma forma que *Sm-9*, não se encontra substituída. Um simpleto em  $\delta_{\text{H}}$  3,84 referente a metoxila ligadas a carbono aromático mostraram que *Wp-2* possui este grupo como substituinte.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -APT unidimensional (FiguraS 174 e 175, pág. 271 e 272) mostraram absorções que suportaram as sugestões feitas pelo RMN $^1\text{H}$ . Este espectro revelou grande similaridade com os espectros de *Sm-9* (Figura 95 a 99, pág. 199 a 201): Absorções em  $\delta_{\text{C}}$  99,33 e  $\delta_{\text{C}}$  94,47, referentes aos carbonos 6 e 8 respectivamente. Uma absorção em  $\delta_{\text{C}}$  182,35 atribuído ao C-4 (C=O); Um sinal em  $\delta_{\text{C}}$  103,63, referente ao carbono 3. A presença do sistema AA'BB', sugerido pelo espectro de RMN $^1\text{H}$ , foi fortalecida pelas absorções exibidas no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , que mostrou dois picos intensos em  $\delta_{\text{C}}$  128,76 e 115,03, relacionados aos pares de carbonos metínicos 2',6' e 3',5', respectivamente.

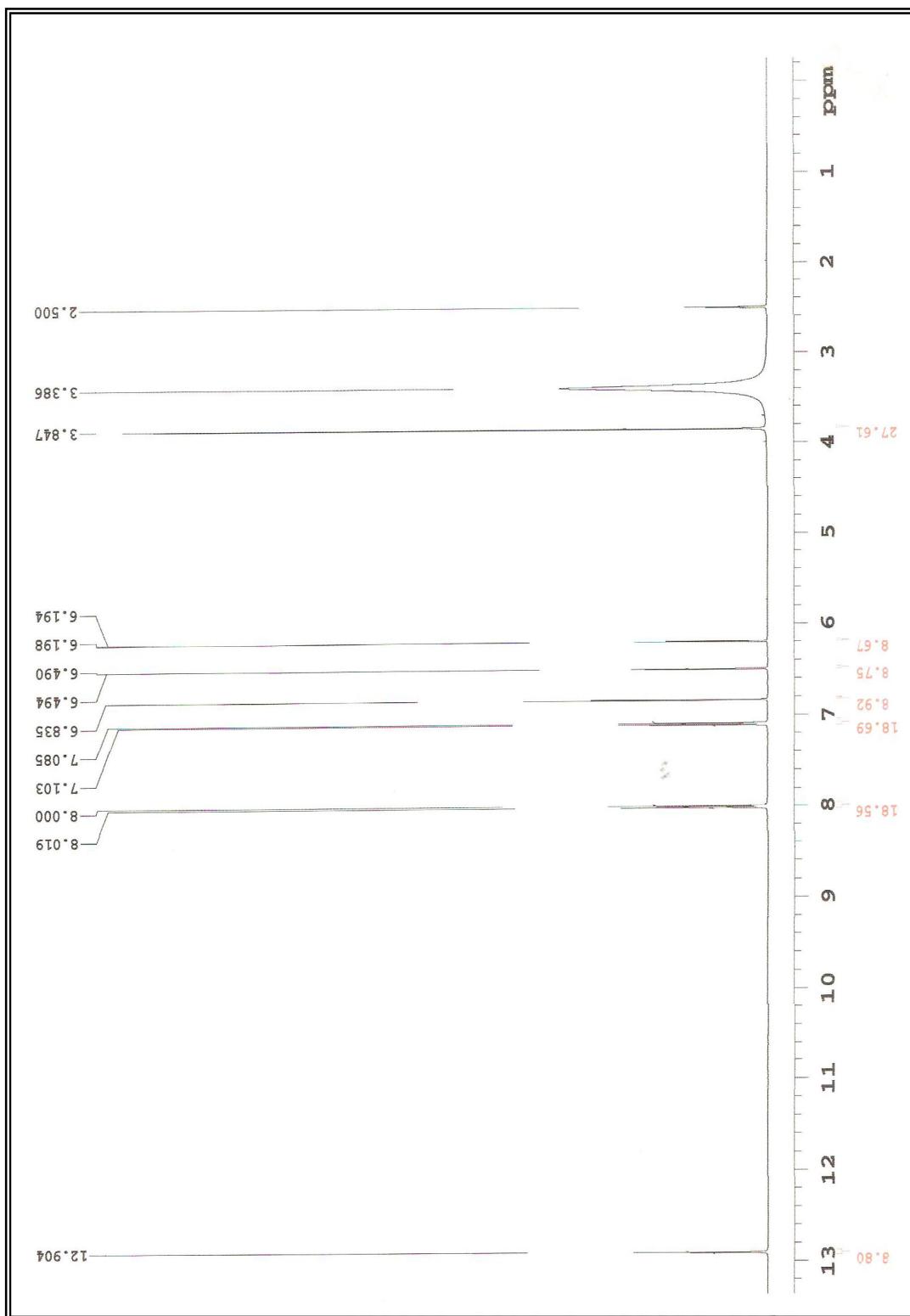
Os assinalamentos de carbonos e hidrogênios sugeridos para *Wp-2* foram comparados com dados da literatura (COSTA, 2008) e *Sm-9* (Tabela 30, pág. 268), permitindo afirmar que *Wp-2*, trata-se da estrutura 5,7-dihidroxi-4'-metoxi-flavona (Acacetina).



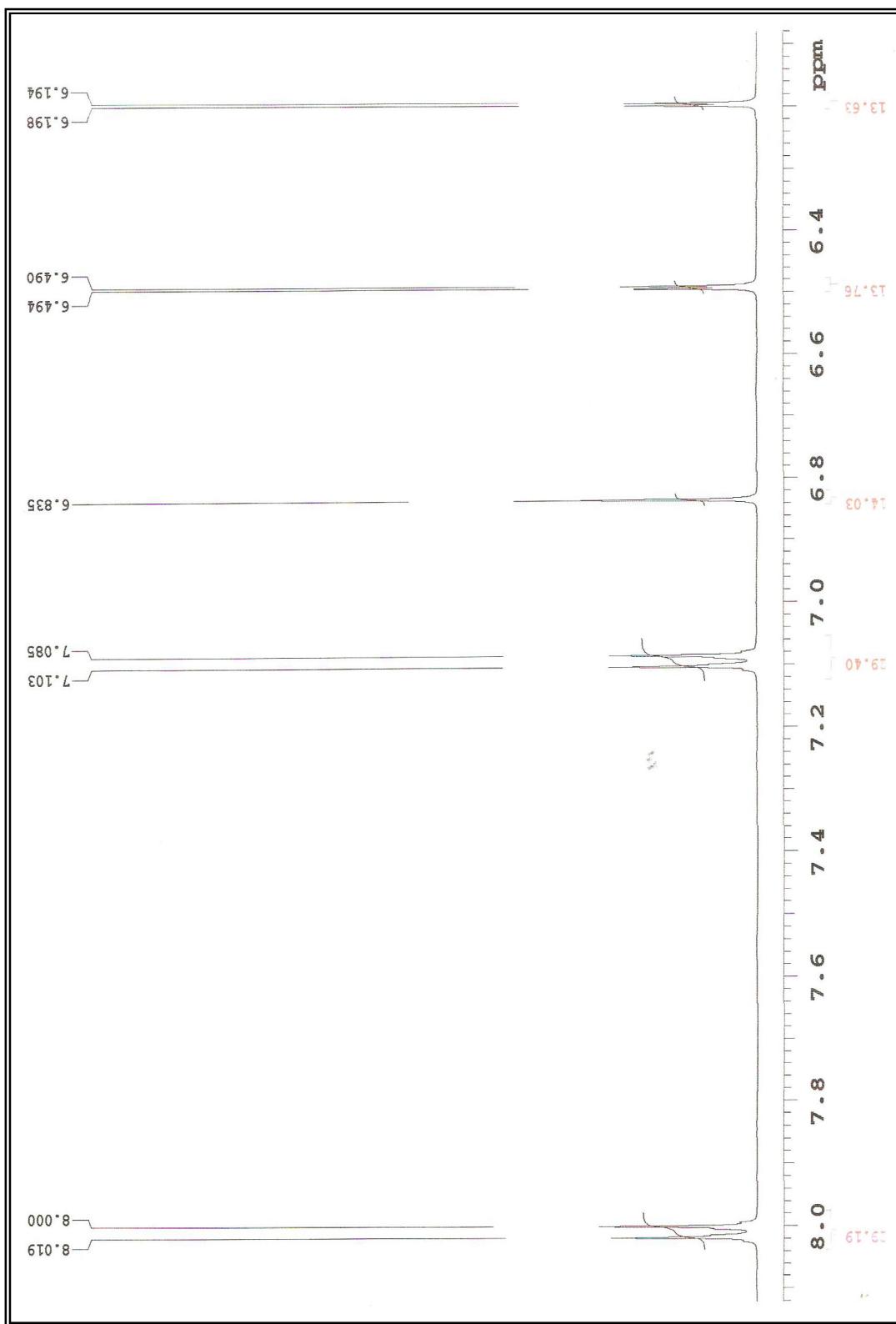
**Tabela 30** – Dados espetrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de *Sm-9* ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$  com gotas de  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 e 125 MHz) e *Wp-2* ( $\delta$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ , 500 e 125 MHz)



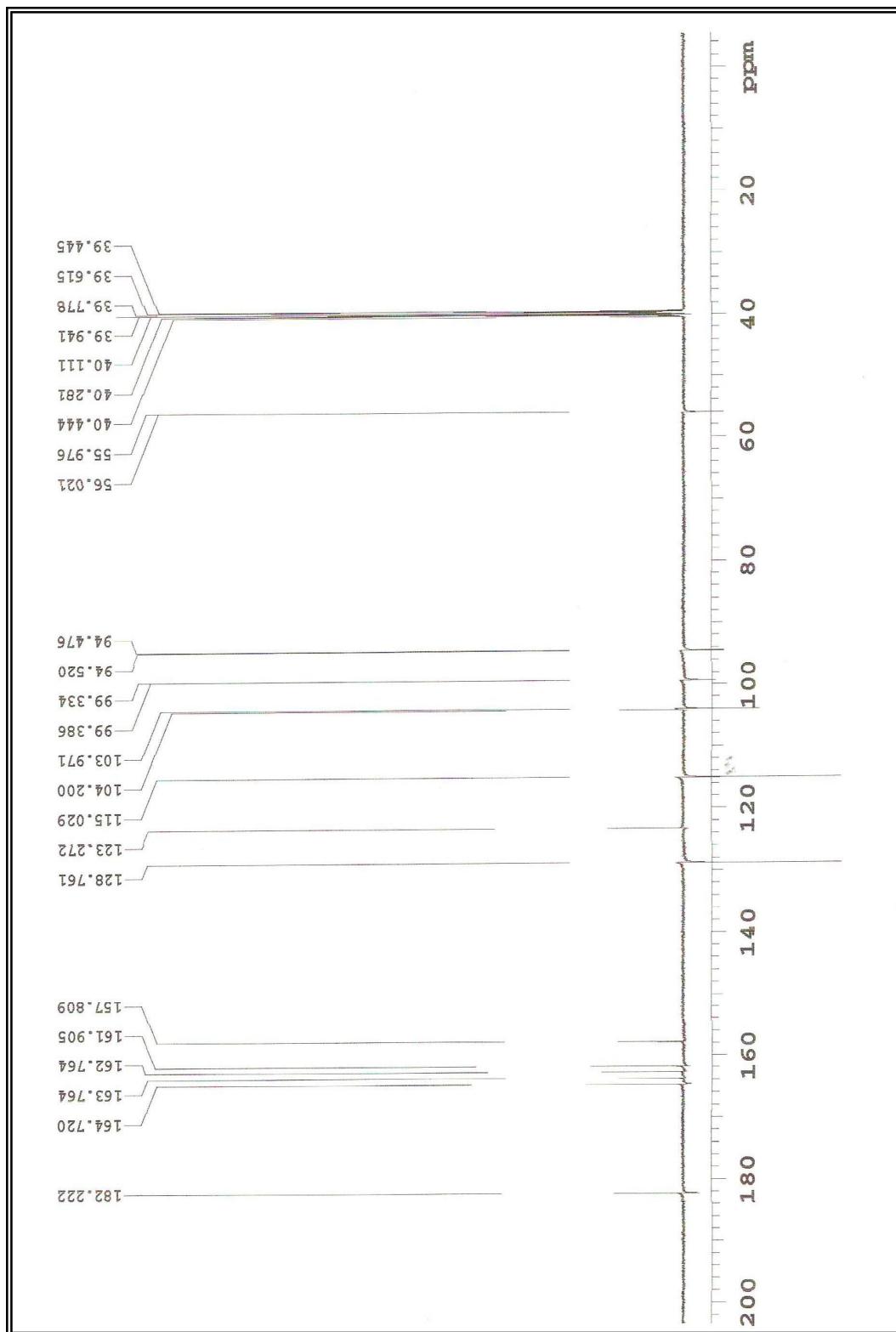
<i>Sm-9</i>			<i>Wp-2</i>		
C	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{c}}$	C	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{c}}$
2	-	164,05	2	-	164,72
3	6,43 (s)	103,63	3	6,83 (s)	103,97
4	-	182,35	4	-	182,22
5	-	161,45	5	-	161,90
6	6,15 (d, $J = 2$ Hz)	99,13	6	6,19 (d, $J = 2$ Hz)	99,33
7	-	163,99	7	-	163,76
8	6,32 (d, $J = 2$ Hz)	94,18	8	6,49 (d, $J = 2$ Hz)	94,47
9	-	157,85	9	-	157,80
10	-	104,44	10	-	104,20
1'	-	123,35	1'	-	123,27
2'	7,72 (d, $J = 9$ Hz)	127,90	2'	8,0 (d, $J = 9,5$ Hz)	128,76
3'	6,89 (d, $J = 9$ Hz)	114,30	3'	7,09 (d, $J = 9$ Hz)	115,02
4'	-	162,47	4'	-	162,76
5'	6,89 (d, $J = 9$ Hz)	114,30	5'	7,09 (d, $J = 9$ Hz)	115,02
6'	7,72 (d, $J = 9$ Hz)	127,90	6'	8,0 (d, $J = 9,5$ Hz)	128,76
OCH <sub>3</sub> -4'	3,76 (s)	55,27	OCH <sub>3</sub> -4'	3,84 (s)	55,97
H			H		
OH-5	-		OH-5	12,90 (s)	



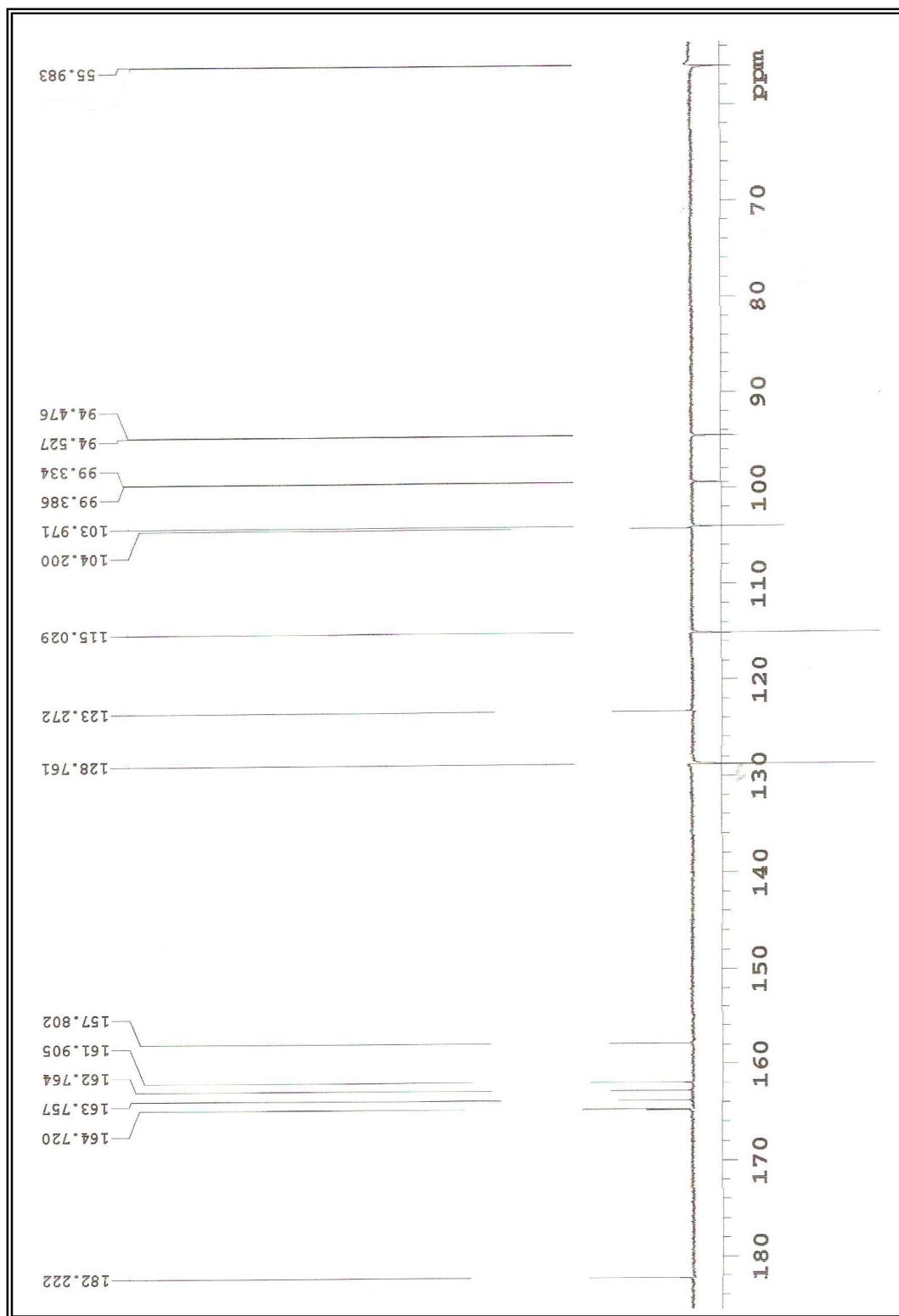
**Figura 160** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-2*



**Figura 161** – Expansão 1 do Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Wp-2*



**Figura 162** –Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz) de *Wp-2*



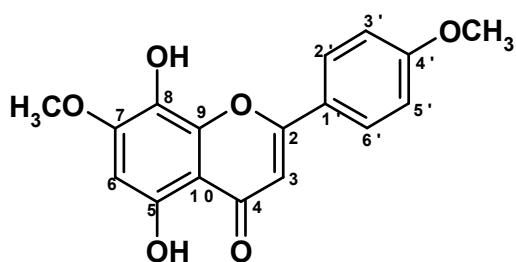
**Figura 163** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  APT ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 125 MHz) de *Wp-2*

#### 4.2.3 – Identificação Estrutural de *Wp-3*

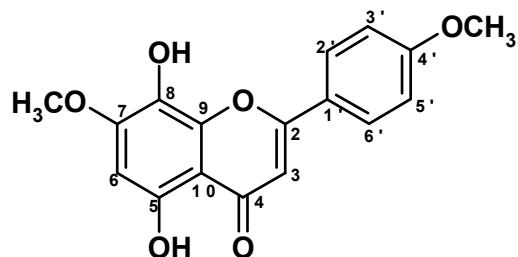
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 164 a 166, pág. 273 e 274) da substância *Wp-3* mostrou absorções semelhantes ao da substância *Sm-11* (Figuras 129 a 131, pág. 233 e 234), isolada de *Sidastrum micranthum* e já descrita neste trabalho. Observou-se um simpleto em  $\delta_{\text{H}}$  12,56 referente a hidrogênio de hidroxila em ponte. A presença de dois dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  6,98 e  $\delta_{\text{H}}$  7,96 integrando para dois hidrogênios cada e constante de acoplamento (*J*) igual a 9 Hz, condizentes com o sistema AA'BB'. Este espectro ainda mostrou a presença de dois simpletos em 6,70 e 6,49, referentes aos hidrogênios das posições 3 e 6 respectivamente. Adicionalmente, neste espectro, pôde ser inferido a presença de dois outros simpletos em  $\delta_{\text{H}}$  3,75 e  $\delta_{\text{H}}$  3,71 atribuídos a metoxilas nas posições 7 e 4'.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB unidimensional e suas expansões (Figuras 167 a 169, pág. 275 e 276) mostraram-se idênticos aos espectros correspondentes de *Sm-11* (Figura 129 a 130, pág. 233 e 234) ao exibir 13 absorções na região entre  $\delta_{\text{C}}$  95,63 e 182,30 atribuídos a carbonos sp<sup>2</sup> metínicos e não hidrogenados, todavia as absorções em  $\delta_{\text{C}}$  128,40 e 114,48, atribuídos a dois carbonos cada, referentes aos carbonos metínicos 2', 6' e 3', 5', respectivamente, somaram 15 carbonos. A presença de dois sinais em  $\delta_{\text{C}}$  56,27 e 55,49 confirmam que a molécula em análise possui duas metoxilas.

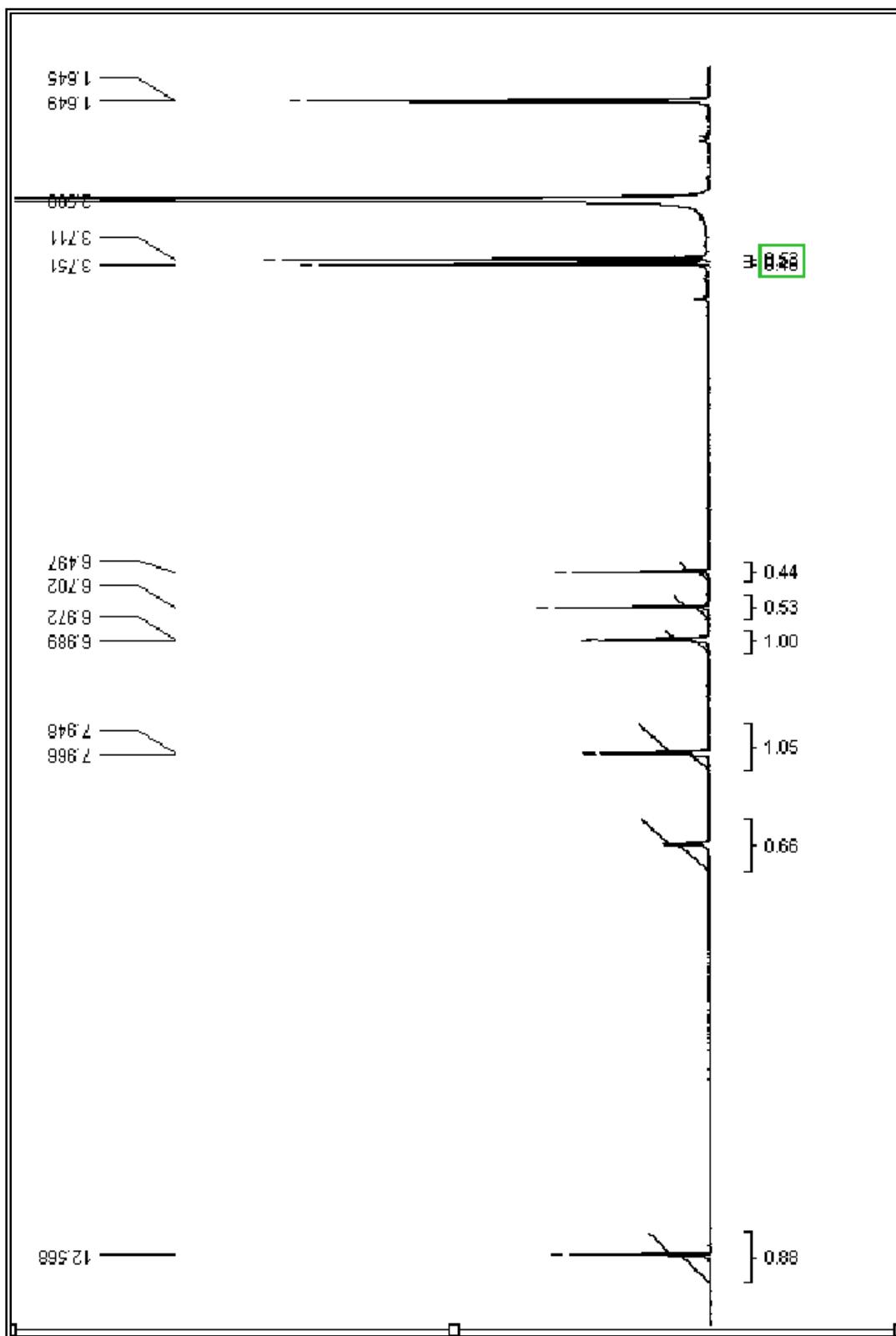
Através de comparações dos dados espectrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de *Wp-3* com *Sm-11* (Tabela 31, pág. 272) foi possível confirmar que a estrutura em análise trata-se da 5,8-diidroxi-7,4'-dimetoxi-flavona, substância inédita no gênero *Wissadula*.



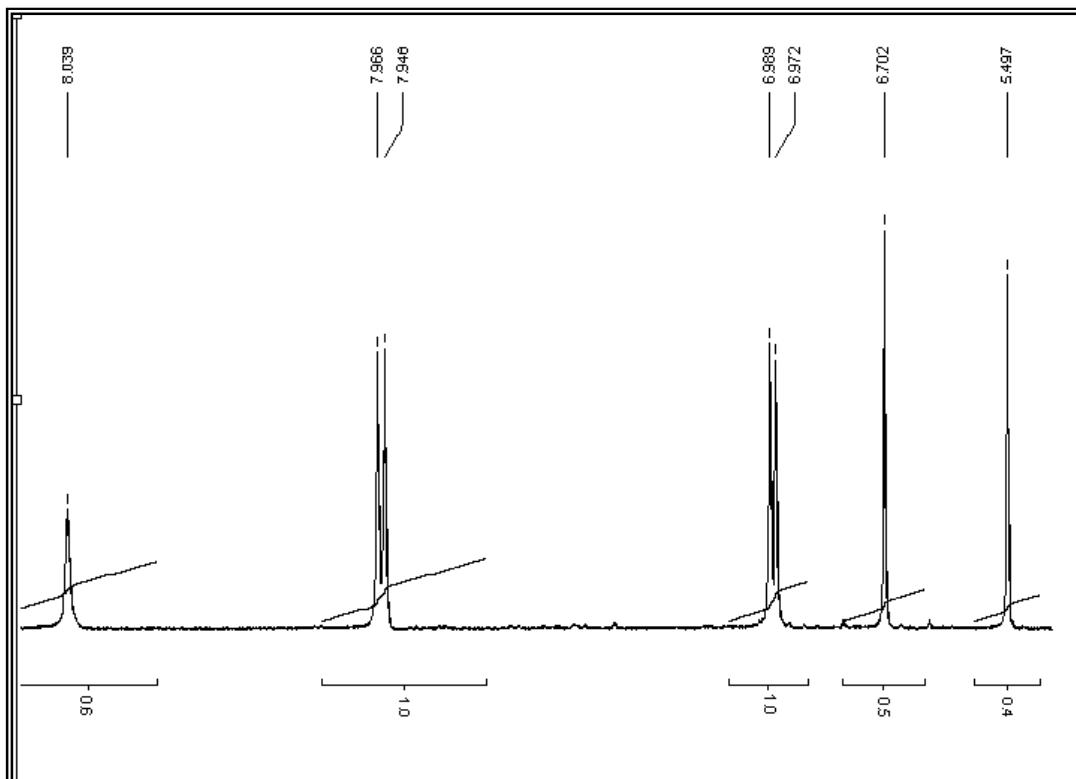
**Tabela 31** – Dados espectrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 e 125 MHz) de *Sm-11* e *Wp-3* ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 e 125 MHz)



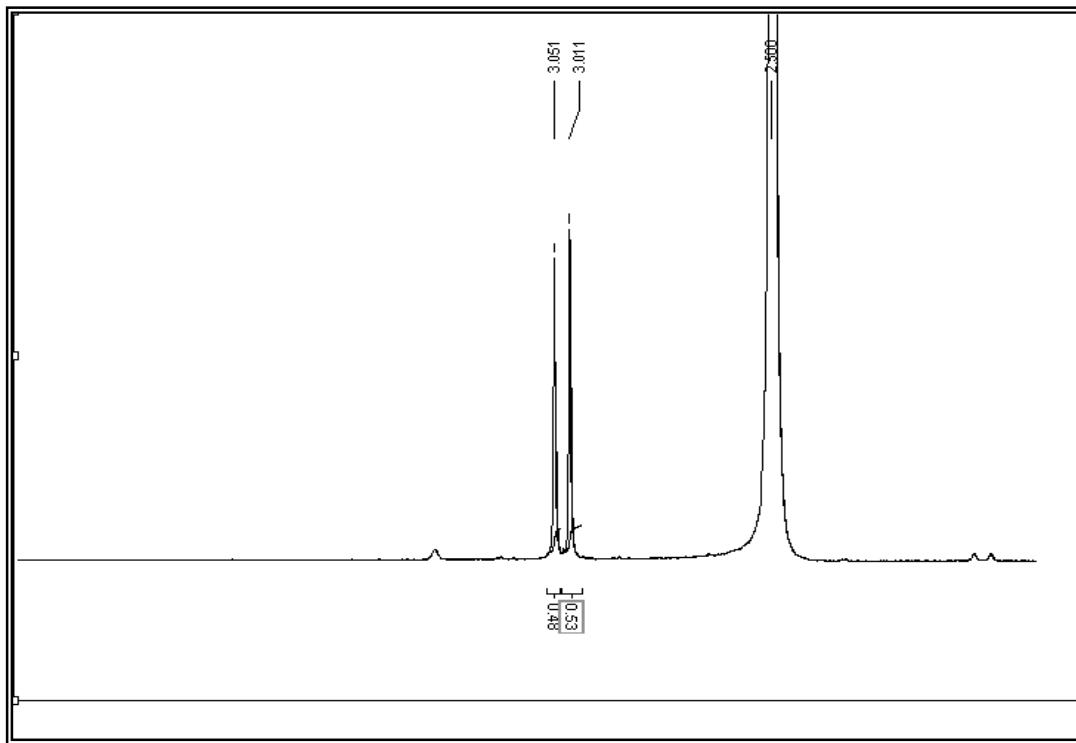
<i>Sm-11</i>			<i>Wp-3</i>		
C	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{c}}$	C	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{c}}$
2	-	163,56	2	-	163,42
3	6,84 (s)	103,03	3	6,70 (s)	103,79
4	-	182,41	4	-	182,30
5	-	153,08	5	-	152,97
6	6,53 (s)	95,73	6	6,49 (s)	95,63
7	-	154,39	7	-	154,27
8	-	126,26	8	-	126,16
9	-	144,49	9	-	144,38
10	-	103,90	10	-	103,79
1'	-	123,00	1'	-	122,90
2'	8,09 (dd, $J = 7$ e 2 Hz)	128,51	2'	7,96 (d, $J = 9$ Hz)	128,40
3'	7,12 (dd, $J = 7$ e 2 Hz)	114,59	3'	6,98 (d, $J = 8,5$ Hz)	114,48
4'	-	162,41	4'	-	162,30
5'	7,12 (dd, $J = 7$ e 2 Hz)	114,59	5'	6,98 (d, $J = 8,5$ Hz)	114,48
6'	8,09 (dd, $J = 7$ e 2 Hz)	128,51	6'	7,96 (d, $J = 9$ Hz)	128,40
OCH <sub>3</sub> -7	3,88 (s)	56,37	OCH <sub>3</sub> -7	3,75 (s)	56,27
OCH <sub>3</sub> -4'	3,85 (s)	55,58	OCH <sub>3</sub> -4'	3,71 (s)	55,49
<b>H</b>			<b>H</b>		
OH-5	12,41 (s)		OH-5	12,56 (s)	



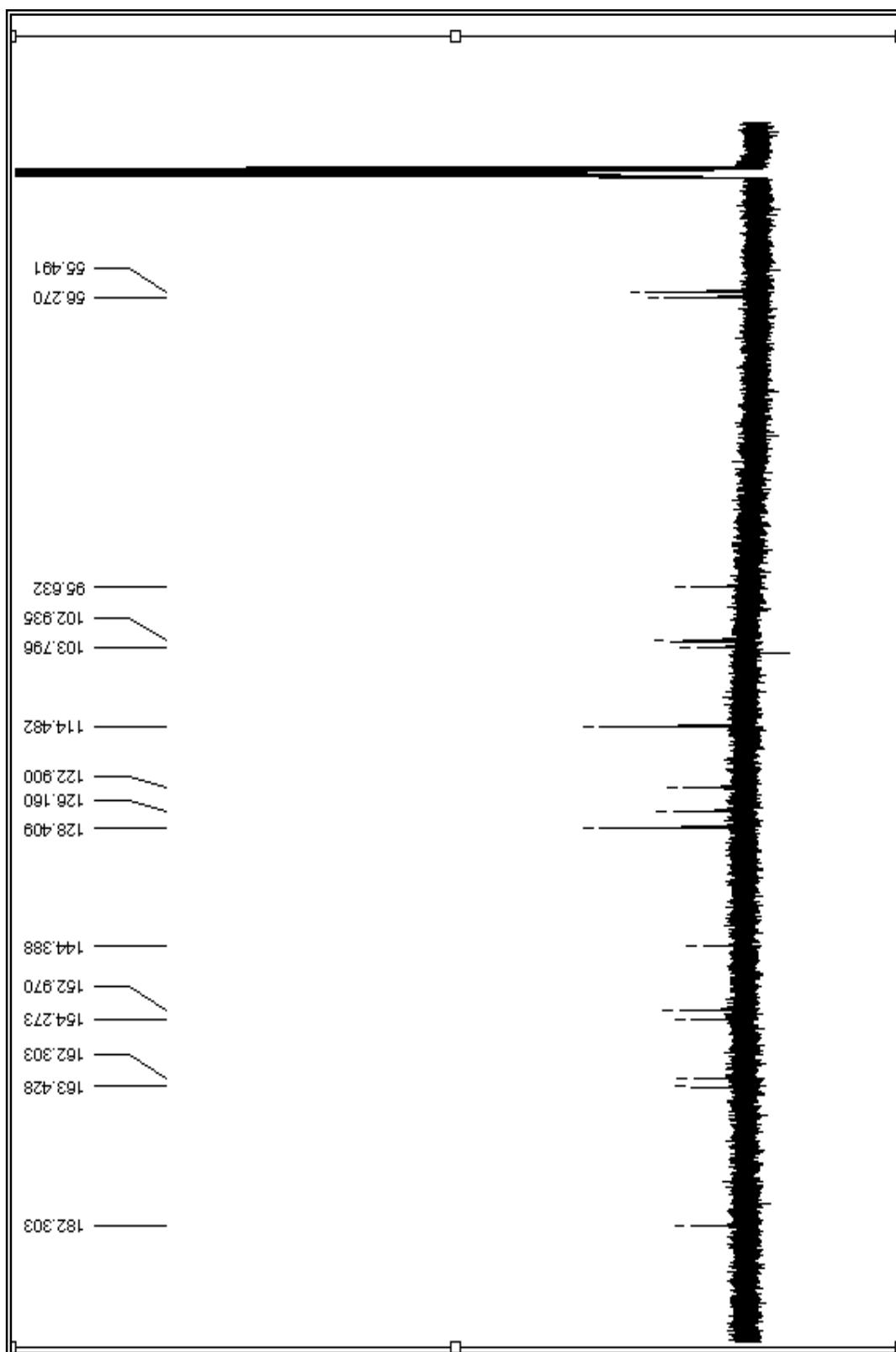
**Figura 164** – Espectro de RMN <sup>1</sup>H ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-3*



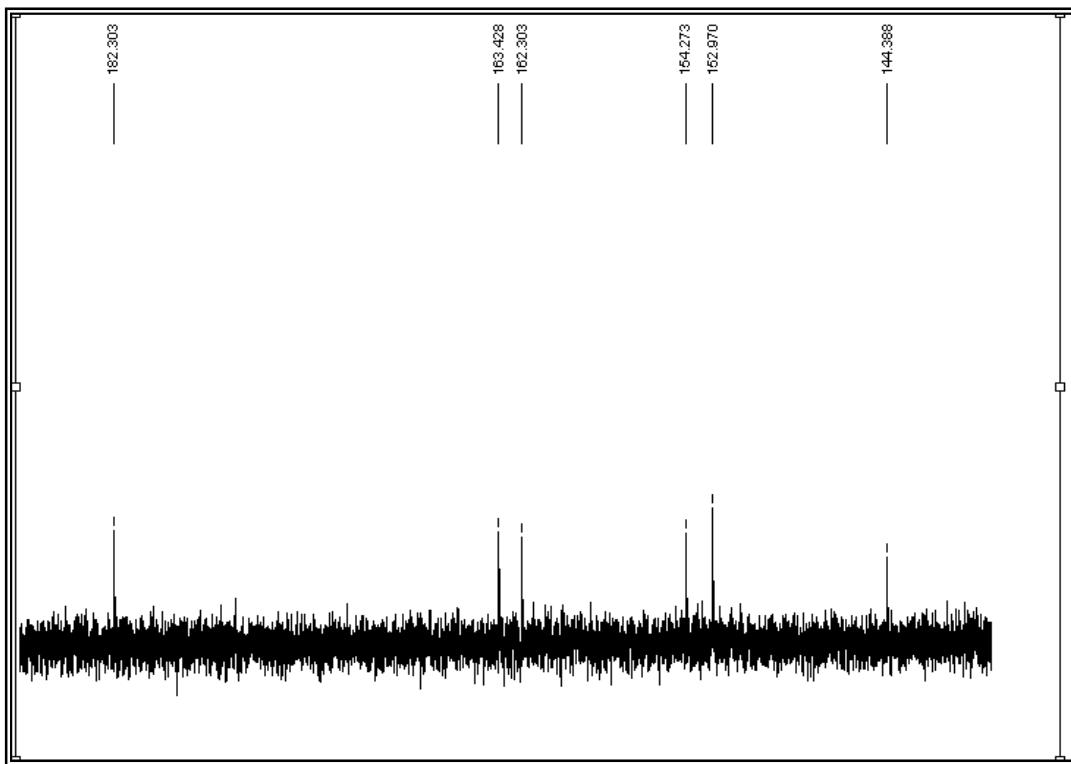
**Figura 165** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Wp-3*



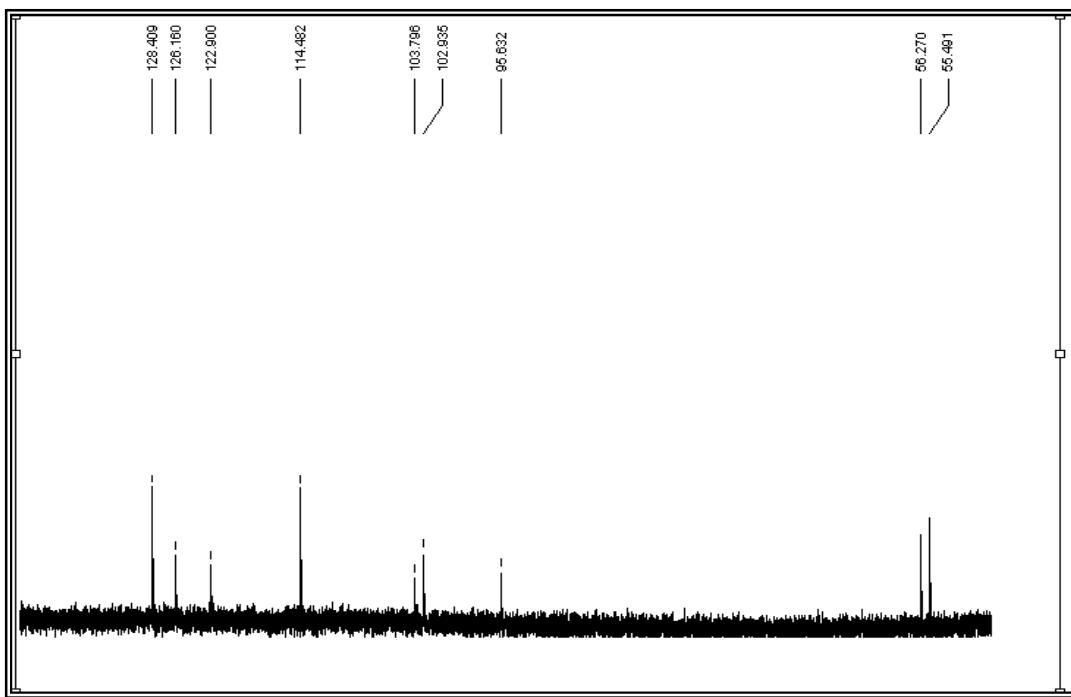
**Figura 166** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Wp-3*



**Figura 167** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  BB ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz) de *Wp-3*



**Figura 168** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  BB ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 125 MHz) de  $Wp_3$



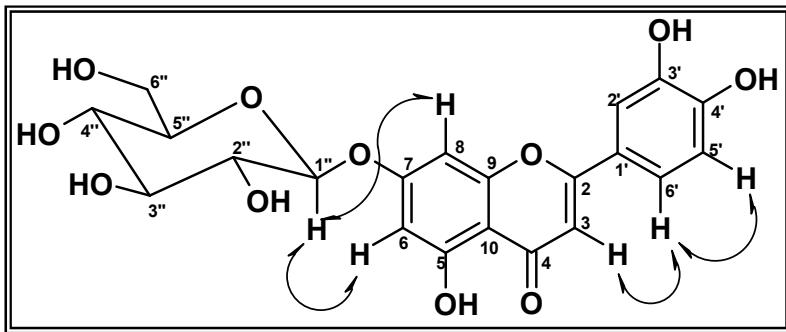
**Figura 169** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  BB ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 125 MHz) de  $Wp_3$

#### 4.2.4 – Identificação Estrutural de *Wp-4*

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figuras 171 a 173, pág. 281 e 282) mostraram absorções que sugeriram que *Wp-4* tratava-se de um flavonóide com o padrão de substituição da luteolina ao exibir sinais típicos do sistema ABX, revelados pelo duplo duplo em  $\delta_{\text{H}}$  7,43 acoplando *ortho* ( $J = 8,5$  Hz) e *meta* ( $J = 2$  Hz); um duplo em  $\delta_{\text{H}}$  7,5 acoplando *meta* ( $J = 2$  Hz) e outro duplo em  $\delta_{\text{H}}$  6,88 acoplando *ortho* ( $J = 8,5$  Hz). Além disso, absorções características dos hidrogênios 3, 6 e 8 em  $\delta_{\text{H}}$  6,73 (s), 6,43 (d,  $J = 2$  Hz) e 6,77 ( $J = 2,5$  Hz), respectivamente, corroborando com o esqueleto de uma 5,7-dihidroxiflavona. Tais propostas estavam de acordo com os dados de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figuras 174 a 177, pág. 283 a 285) que foram comparados com a luteolina descrita na literatura (MARKRAN et al., 1978) (Tabela 32, pág. 279). A diferença se constituiu no aparecimento de deslocamentos químicos adicionais nos espectros de *Wp-4*. No espectro de RMN  $^1\text{H}$  da substância em análise, observaram-se alguns multipletos entre  $\delta_{\text{H}}$  3,15-3,48 e um duplo em  $\delta_{\text{H}}$  5,06 (relacionado a hidrogênio anomérico), com uma constante de acoplamento de 7,20 Hz, sugerindo uma molécula de glicose com configuração  $\beta$ , a qual estaria ligada ao esqueleto da luteolina. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ -BB (Figuras 174 a 177, pág. 283 a 285) também mostrou absorções referentes à glicose, pelos valores entre  $\delta$  60,63-77,16, além do carbono anomérico em  $\delta$  99,91.

Diante da sugestão de um núcleo flavonoídico com o padrão de substituição da luteolina e da presença de uma molécula de glicose, tornou-se necessário saber em qual posição deste núcleo estaria ligada a unidade osídica. Como os espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figuras 171 a 173, pág. 281 e 282) e  $^{13}\text{C}$  (Figuras 174 a 177, pág. 283 a 285) não revelaram deslocamentos químicos para metoxilas ou outros substituintes, sugeriu-se que as quatro substituições da luteolina seriam hidroxilas, havendo portanto quatro possibilidades de glicosilação. A presença de um simpleto em aproximadamente  $\delta_{\text{H}}$  13,0 no espectro de RMN  $^1\text{H}$ , correspondente à hidroxila em ponte com a carbonila (C-4) eliminou a possibilidade da unidade de açúcar estar na posição C-5. O espectro bidimensional de  $^1\text{H} \times ^1\text{H}$ -NOESY (Figuras 188 a 190, pág. 293 e 294) mostrou acoplamento espacial entre a absorção correspondente ao hidrogênio anomérico em  $\delta_{\text{H}}$  5,06 com hidrogênio da posição C-6 ( $\delta_{\text{H}}$  6,43) e o C-8 ( $\delta_{\text{H}}$  6,77), permitindo portanto, atribuir o sítio de glicosilação como sendo na posição 7. Este espectro mostrou ainda as

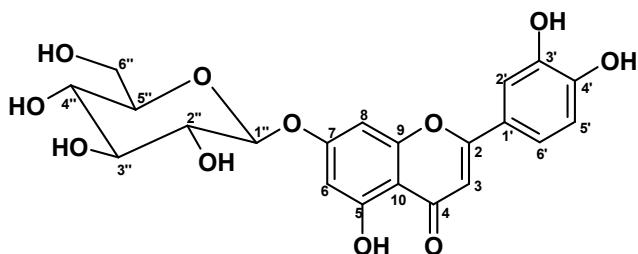
interações espaciais entre os hidrogênios 3 ( $\delta_H$  6,73) e 6' ( $\delta_H$  7,43) e deste último com o hidrogênio 5' ( $\delta_H$  6,88), favorecendo a atribuição dos demais substituintes na molécula (Fig. 182).



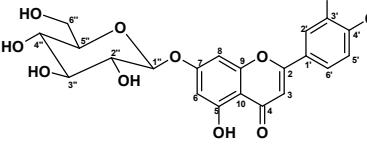
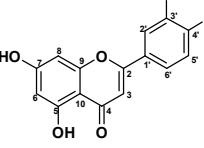
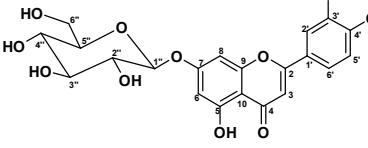
**Figura 170** - Interações NOE para *Wp-4*

As atribuições inequívocas dos deslocamentos químicos de carbonos e hidrogênios foram feitas com base em comparação com dados da literatura (SILVA et al, 2006) (Tabela 32, pág. 279), bem como nos espectros de RMN  $^1H$  x  $^{13}C$ -HMQC (Figuras 178 a 180, pág. 286 e 287) e HMBC (Figuras 181 a 184, pág. 288 a 290). O anel B teve os seus assinalamentos de carbono e hidrogênio determinados no HMBC pelas correlações seguintes: H-3 e H-5' com C-1' a três ligações; H-6' com C-2' ( $\delta_C$  113,49) ( $^3J$ ); H-2' ( $^2J$ ) com C-3' ( $\delta_C$  145,82) e deste com H-5' ( $^3J$ ); H-5' ( $^2J$ ) e H-6' ( $^3J$ ) com C-4' ( $\delta_C$  150,10) e H-2' com C-6' ( $\delta_C$  119,20) ( $^3J$ ). Os deslocamentos químicos do anel C foram confirmados pelas interações de H-3 ( $\delta_H$  6,73) a duas ligações com C-4 ( $\delta_C$  181,98) e de H-6 ( $\delta_H$  6,43) e H-8 ( $\delta_H$  6,77) a três ligações com C-10 ( $\delta_C$  105,34). Quanto ao anel A, seus assinalamentos foram estabelecidos pelas correlações  $^2J$  de H-6 ( $\delta_H$  6,43) com C-5 ( $\delta_C$  161,13), de H-8 ( $\delta_H$  6,78) com C-7 ( $\delta$  163,01) e C-9 ( $\delta$  157,01), além das correlações a três ligações de H-8 com C-6 ( $\delta_C$  99,54) e H-6 com C-8 ( $\delta_C$  94,74), todas exibidas na tabela 33 (p. 280).

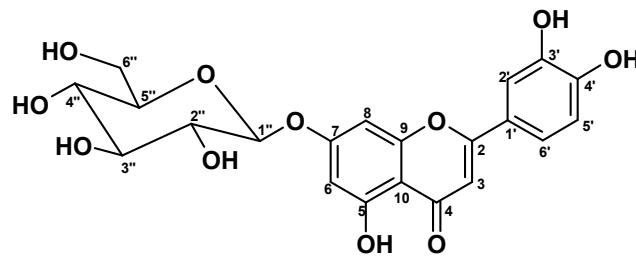
Estas análises em conjunto levaram à identificação de *Wp-4* como sendo a luteolina 7- $O$ - $\beta$ -D-glicopiranosídeo (Cinarosídeo), substância já isolada de *Sida galheirensis* (SILVA, et al. 2006) no entanto, inédita no gênero *Wissadula*.



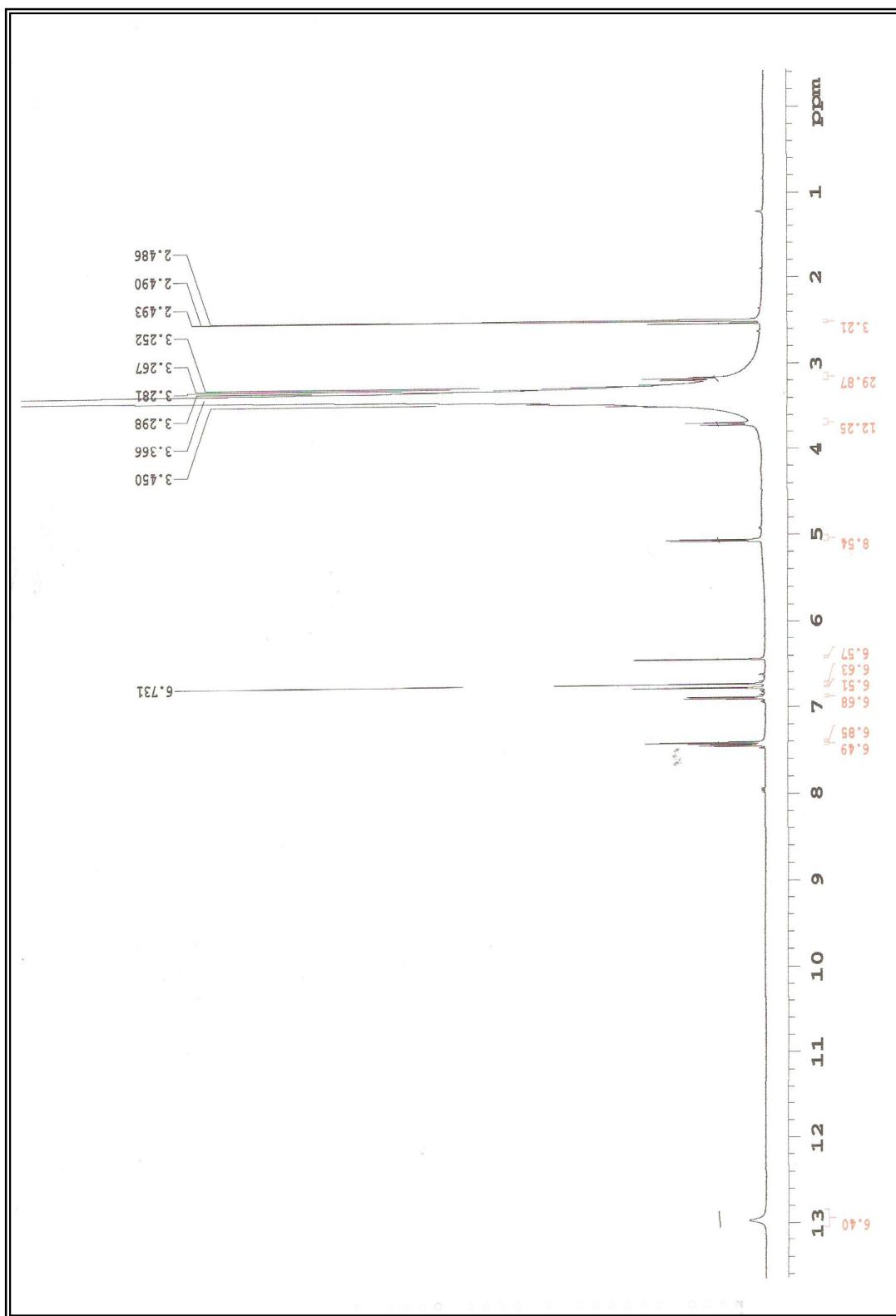
**Tabela 32** – Dados comparativos de RMN  $^{13}\text{C}$  de *Wp-4* ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 125 MHz) com luteolina (AGRAWAL, 1989) e luteolina 7- $O$ - $\beta$ -D-glicopiranosídeo (SILVA et al., 2006)

	<i>Wp-4</i>	Luteolina	Luteolina 7- $O$ - $\beta$ -D-glicopiranosídeo
<b>C</b>			
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{C}}$
2	164,50	164,5	164,56
4	181,89	182,2	181,98
5	161,13	162,1	161,17
7	162,94	164,7	163,01
9	156,94	157,9	157,01
10	105,34	104,2	105,39
1'	121,25	122,1	121,34
3'	145,82	146,2	145,90
4'	150,10	150,2	150,09
<b>CH</b>			
3	103,10	103,3	103,16
6	99,54	99,2	99,57
8	94,74	94,2	94,81
2'	113,49	113,8	113,66
5'	115,99	116,4	116,33
6'	119,20	119,3	119,20
1''	99,91		99,92
2''	76,39		76,44
3''	77,16		77,20
4''	69,57		69,58
5''	73,12		73,17
<b>CH<sub>2</sub></b>			
6''	60,63		60,64

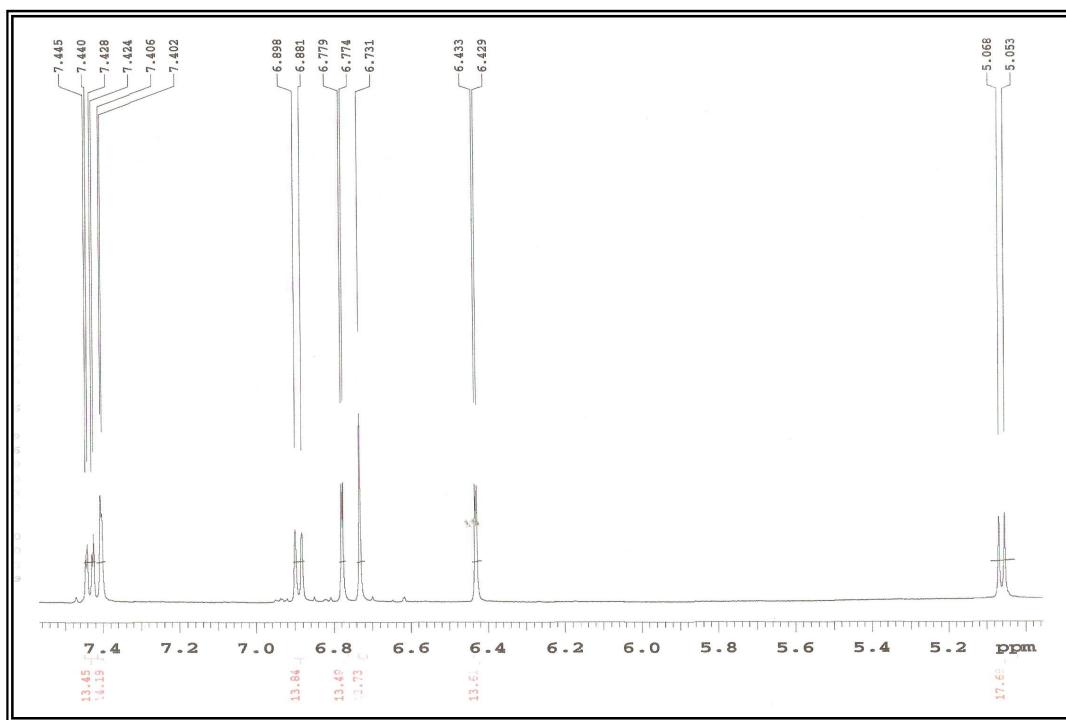
**Tabela 33** – Dados espetrais de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , 500 e 125 MHz, DMSO- $d_6$ ) de *Wp-4*



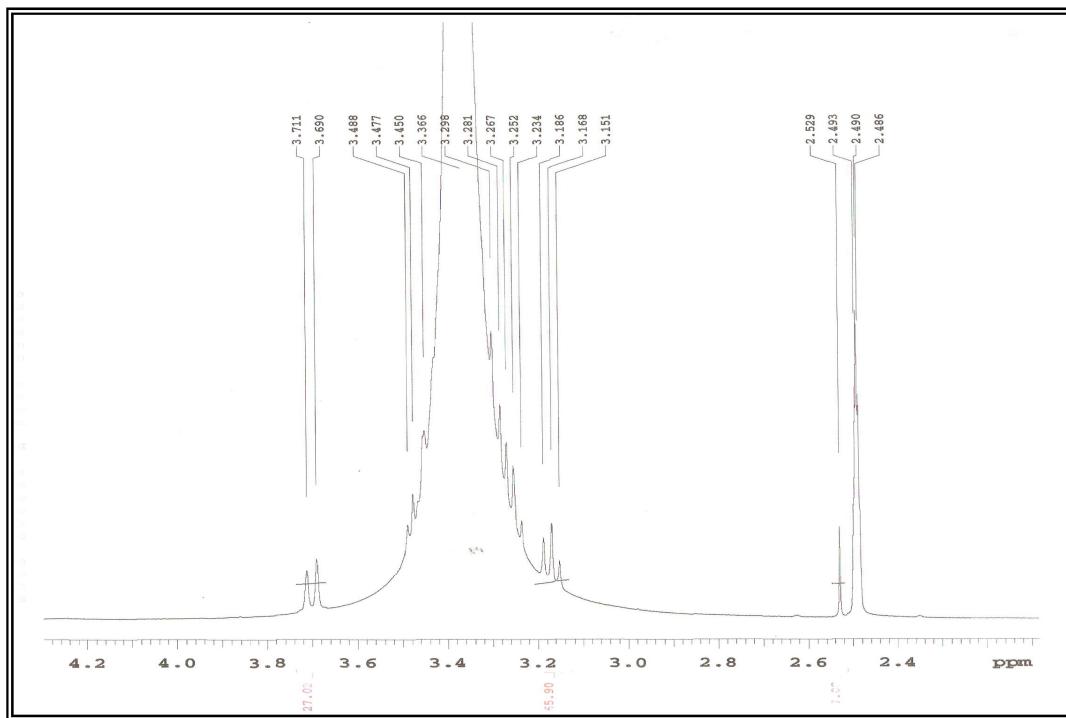
C	$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ -HMQC		$^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ -HMBC		$^1\text{H} \times ^1\text{H}$ – NOESY
	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$^1J_{\text{CH}}$	$^2J_{\text{CH}}$	
2	-	164,50	H-3	H-2'; H-6'	
4	-	181,89	H-3		
5	-	161,13	H-6		
7	-	162,94	H-6; H-8	H-1''	
9	-	156,94	H-8		
10	-	105,34		H-3; H-6; H-8	
1'	-	121,25	H-3	H-5'	
3'	-	145,82	H-2'	H-5'	
4'	-	150,10	H-5'	H-2'; H-6'	
CH	-				
3	6,73 (s)	103,10			H-2'; H-6'
6	6,43 (d, $J=2$ Hz)	99,54		H-8	H-1''
8	6,77 (d, $J=2,5$ Hz)	94,74		H-6	H-1''
2'	7,4 (d, $J=2$ Hz)	113,49		H-6'	
5'	6,88 (d, 8,5 Hz)	115,99			H-6'
6'	6,44 (dd, $J=8,5$ e 2 Hz)	119,20		H-2'	H-5'
1''	5,06 (d, $J=7,5$ Hz)	99,91			H-6; H-8
2''	3,22 (m)	76,39			
3''	3,41 (m)	77,16			
4''	3,20 (m)	69,57			
5''	3,22 (m)	73,12			
CH <sub>2</sub>					
6''	3,70 (d, $J=10,5$ Hz) 3,48 (m)	60,63			



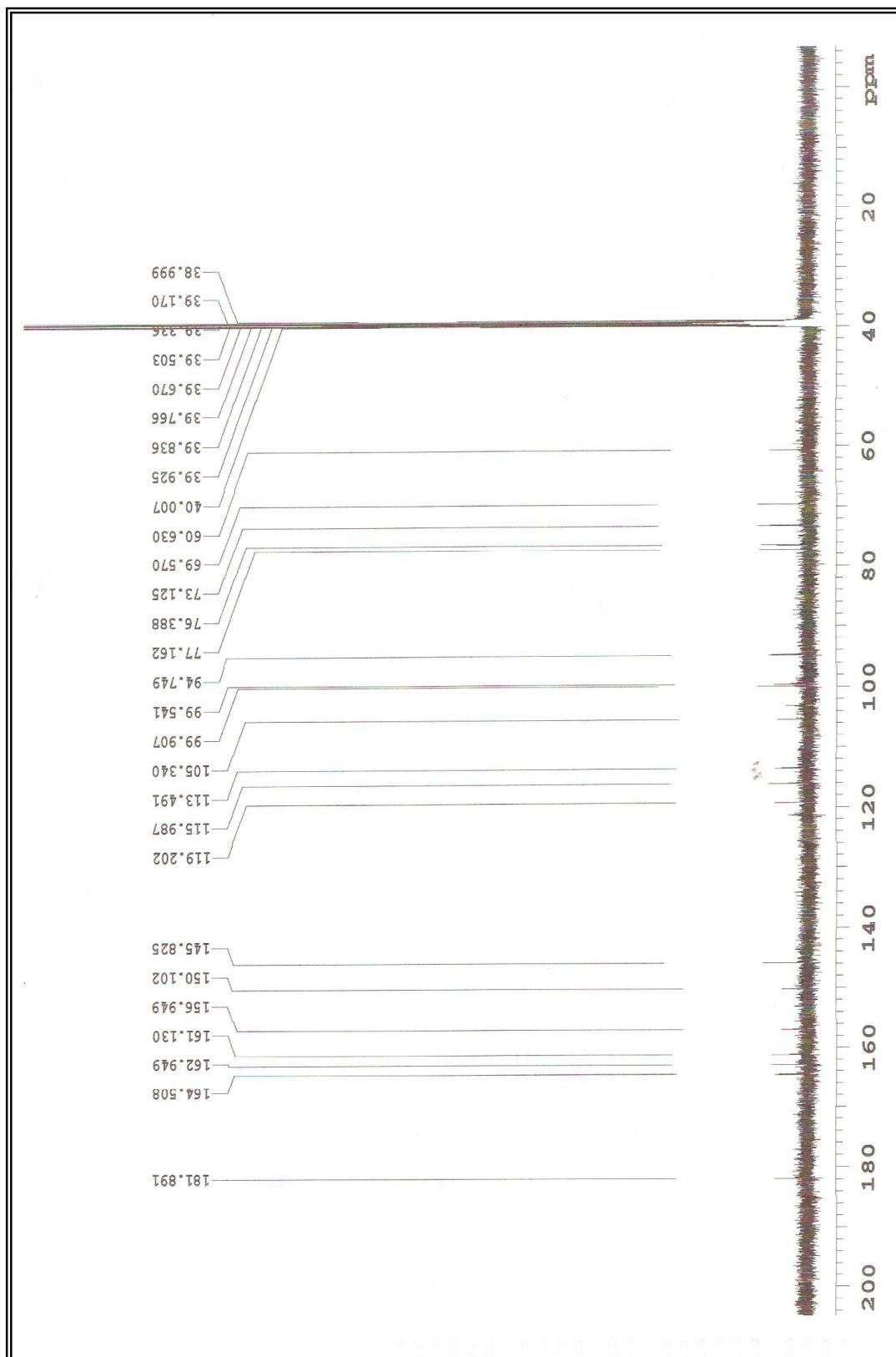
**Figura 171** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Wp-4*



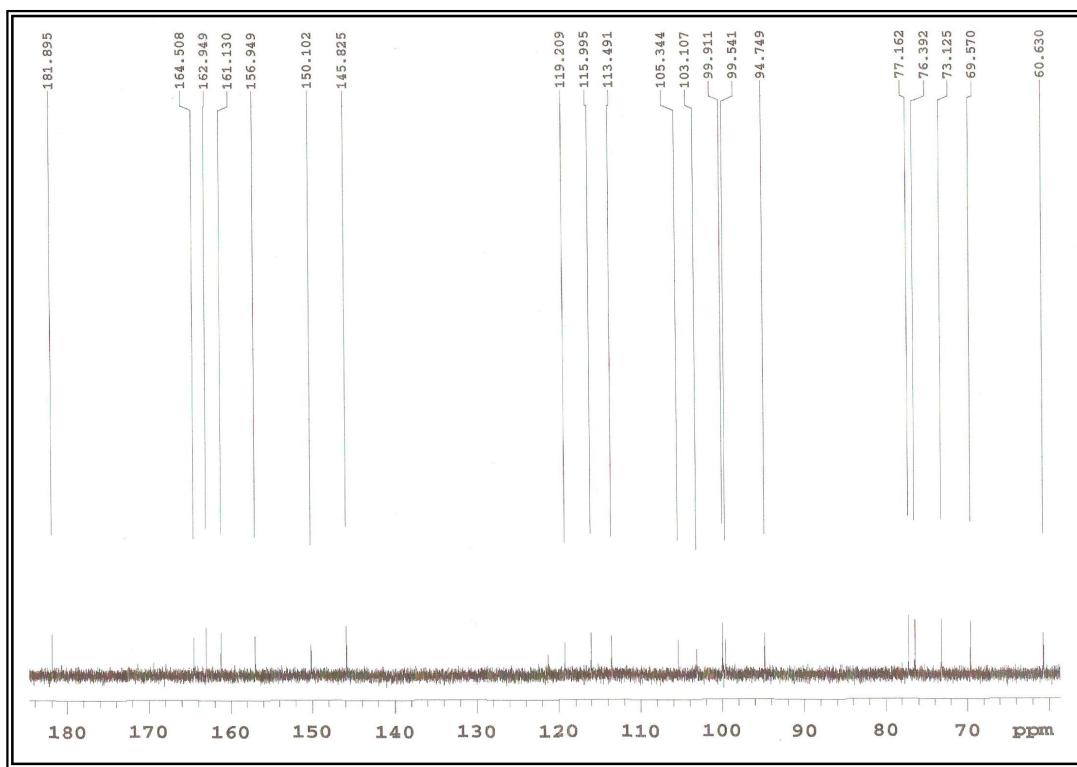
**Figura 172** – Expansão 1 do Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



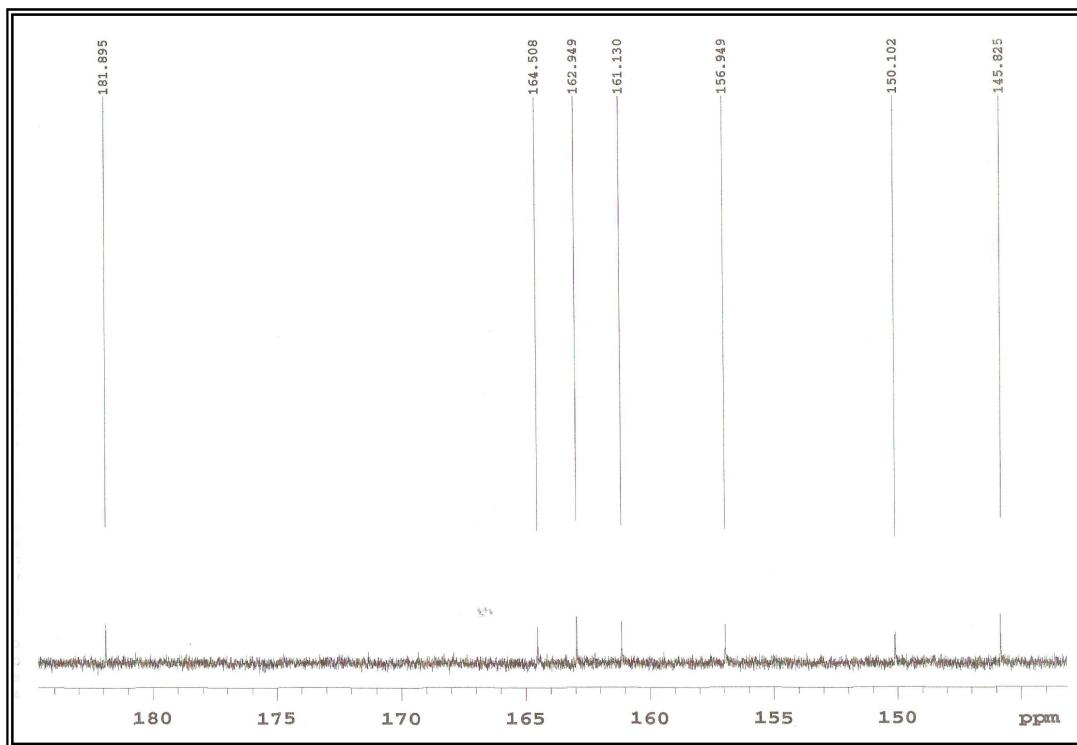
**Figura 173** – Expansão 2 do Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



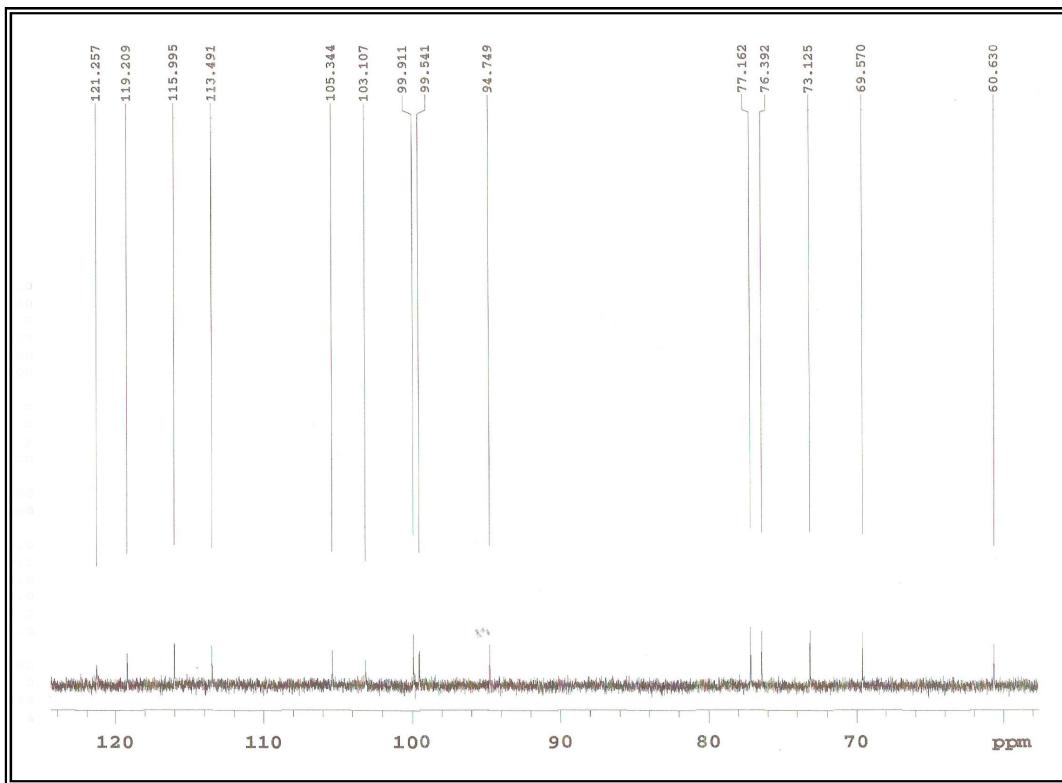
**Figura 174** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  BB ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



**Figura 175** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  BB ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



**Figura 176** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  BB ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



**Figura 177** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  BB ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*

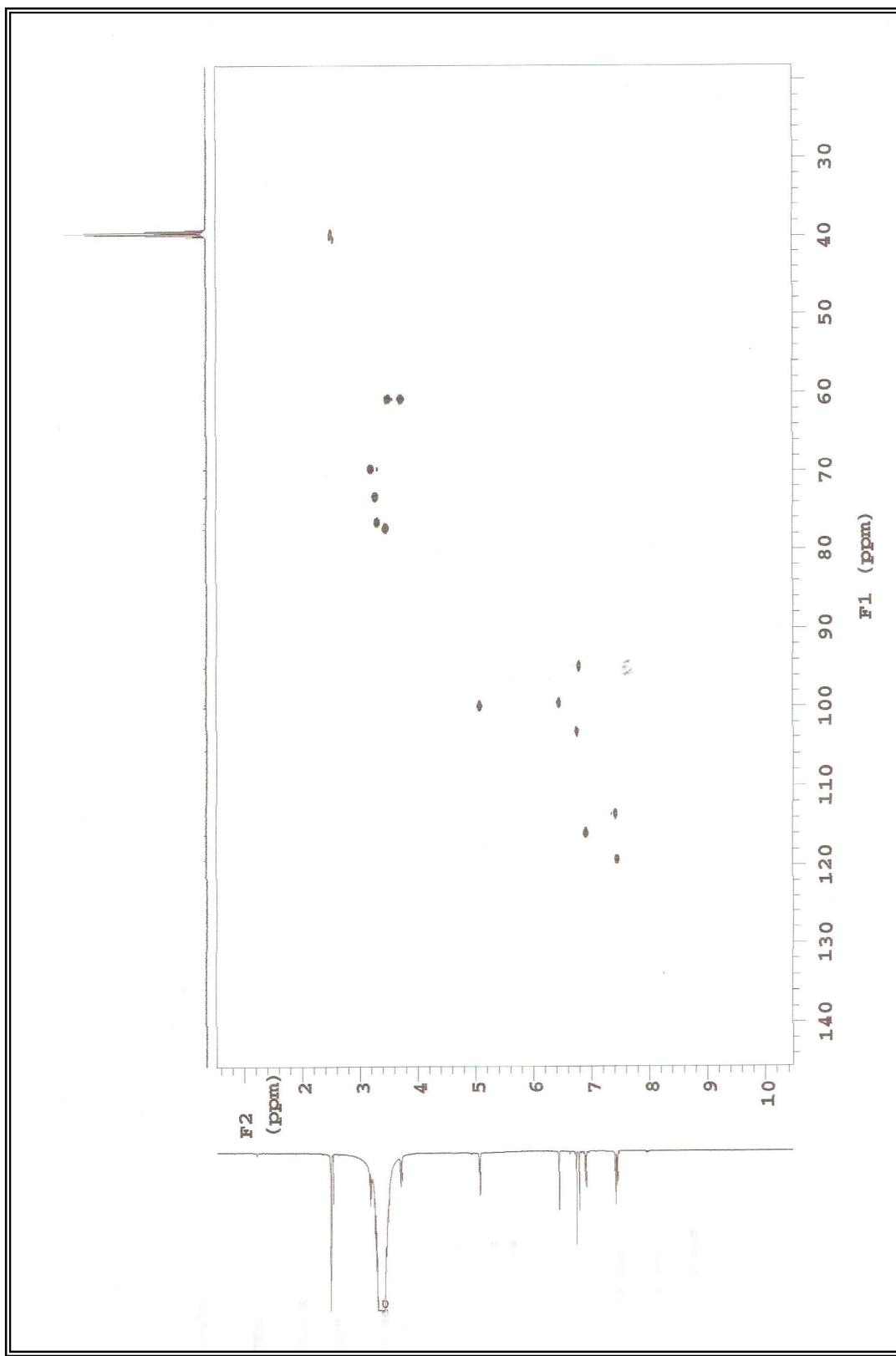
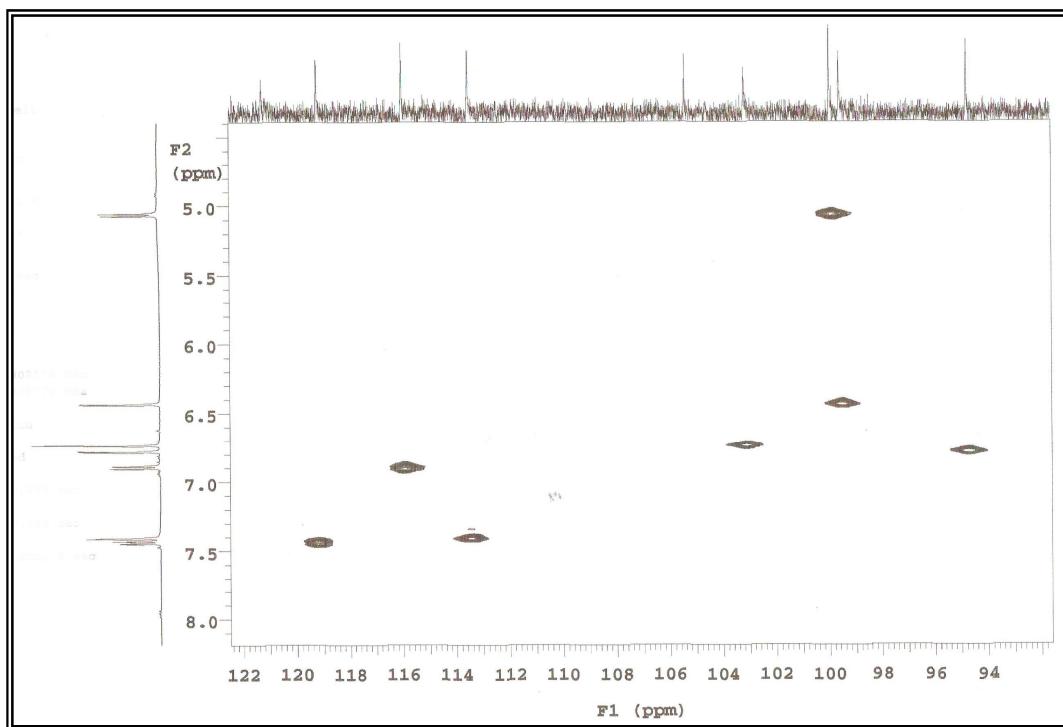
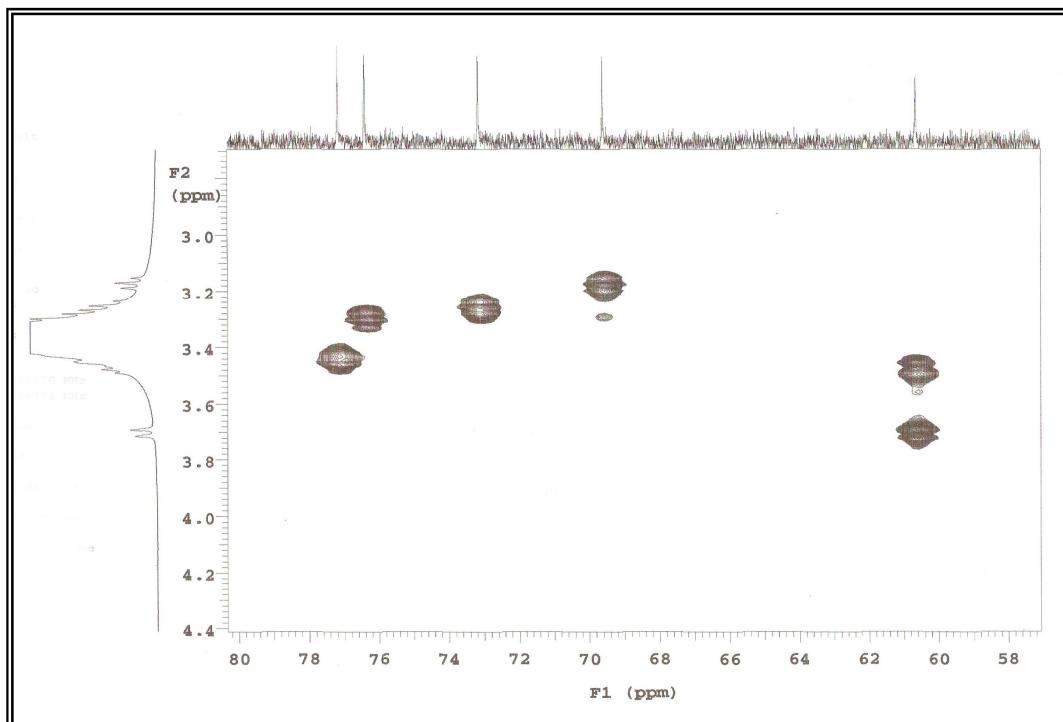


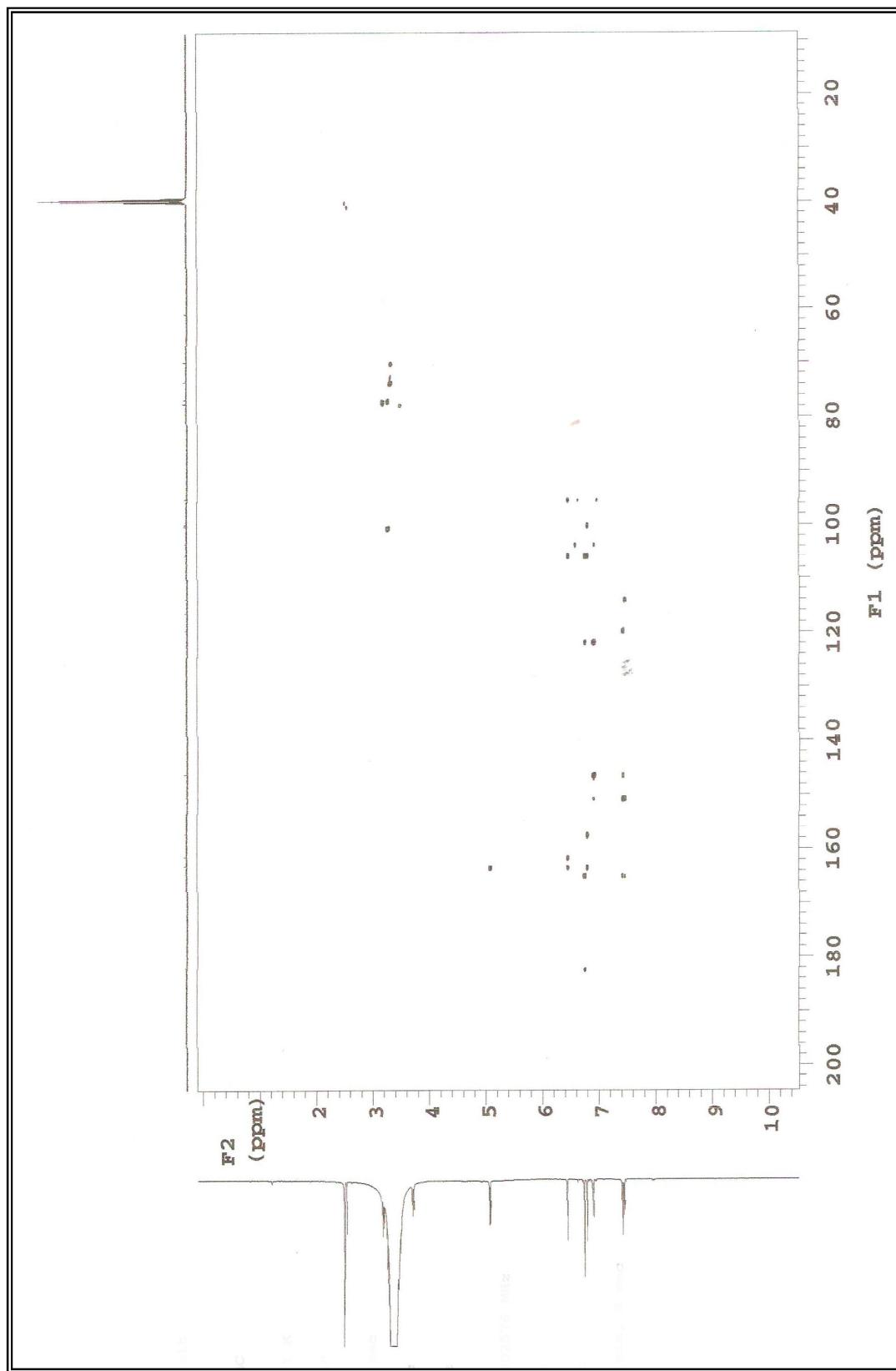
Figura 178 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



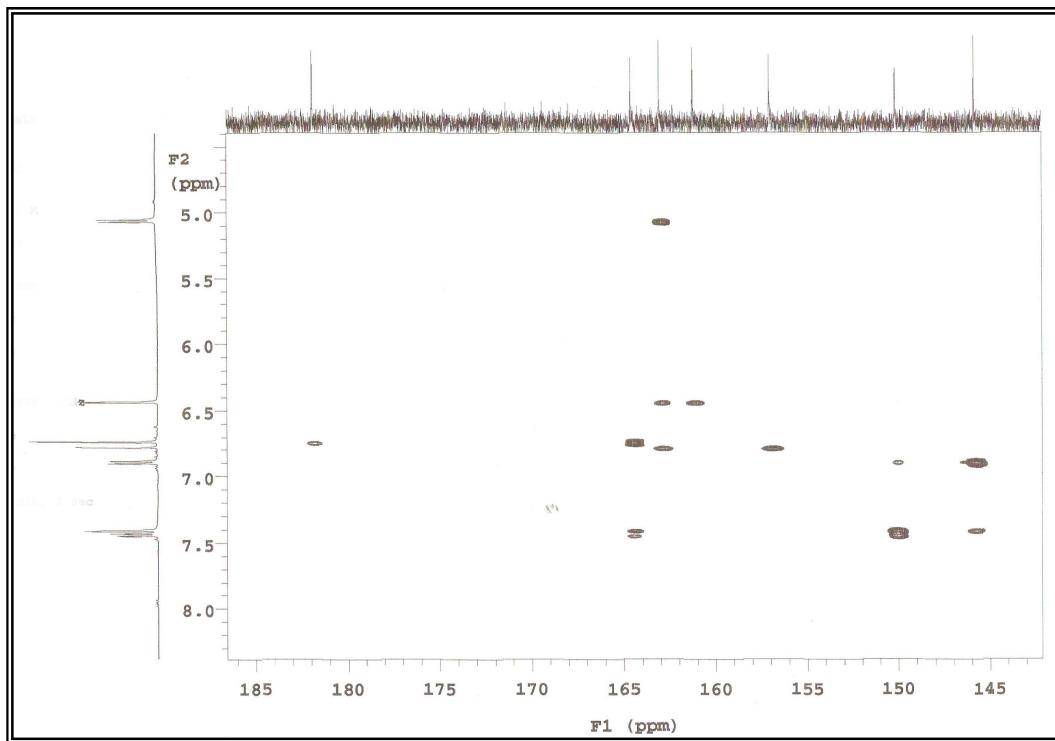
**Figura 179** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



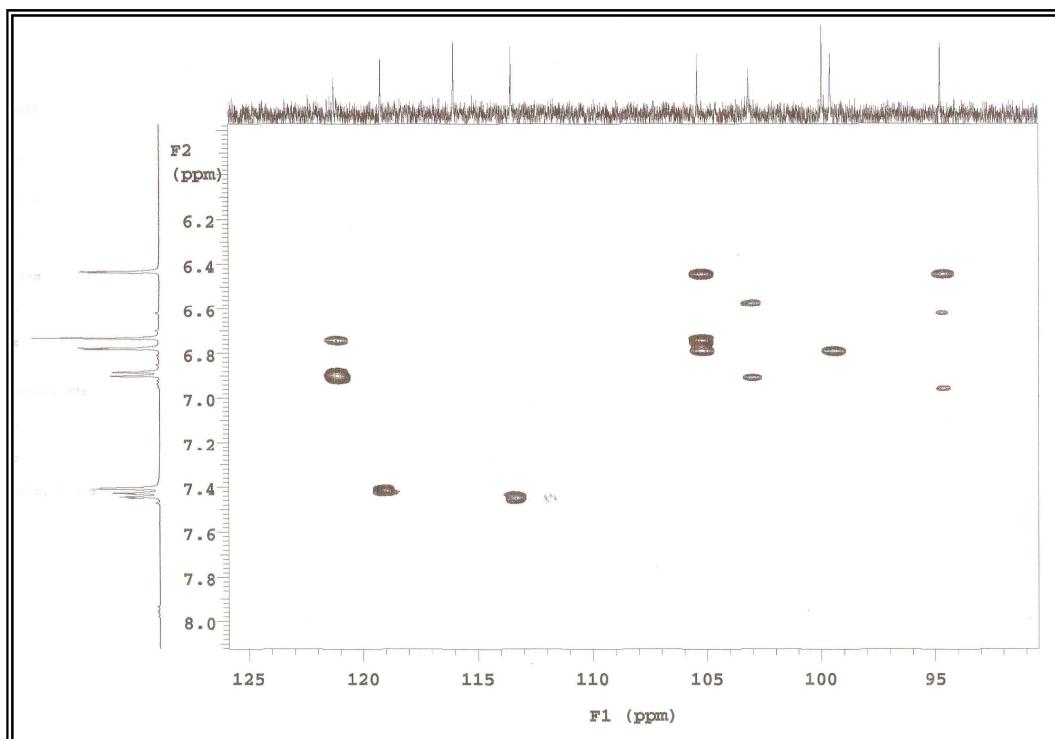
**Figura 180** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMQC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



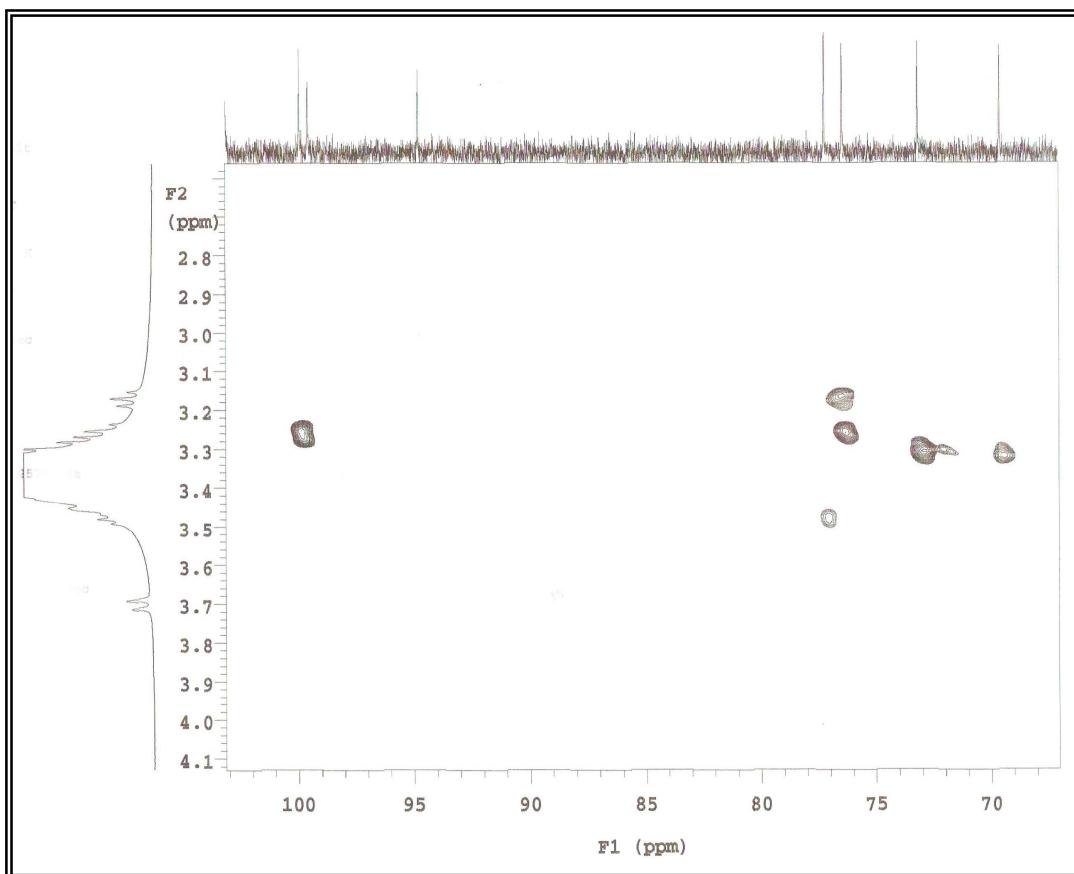
**Figura 181** – Espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Wp-4*



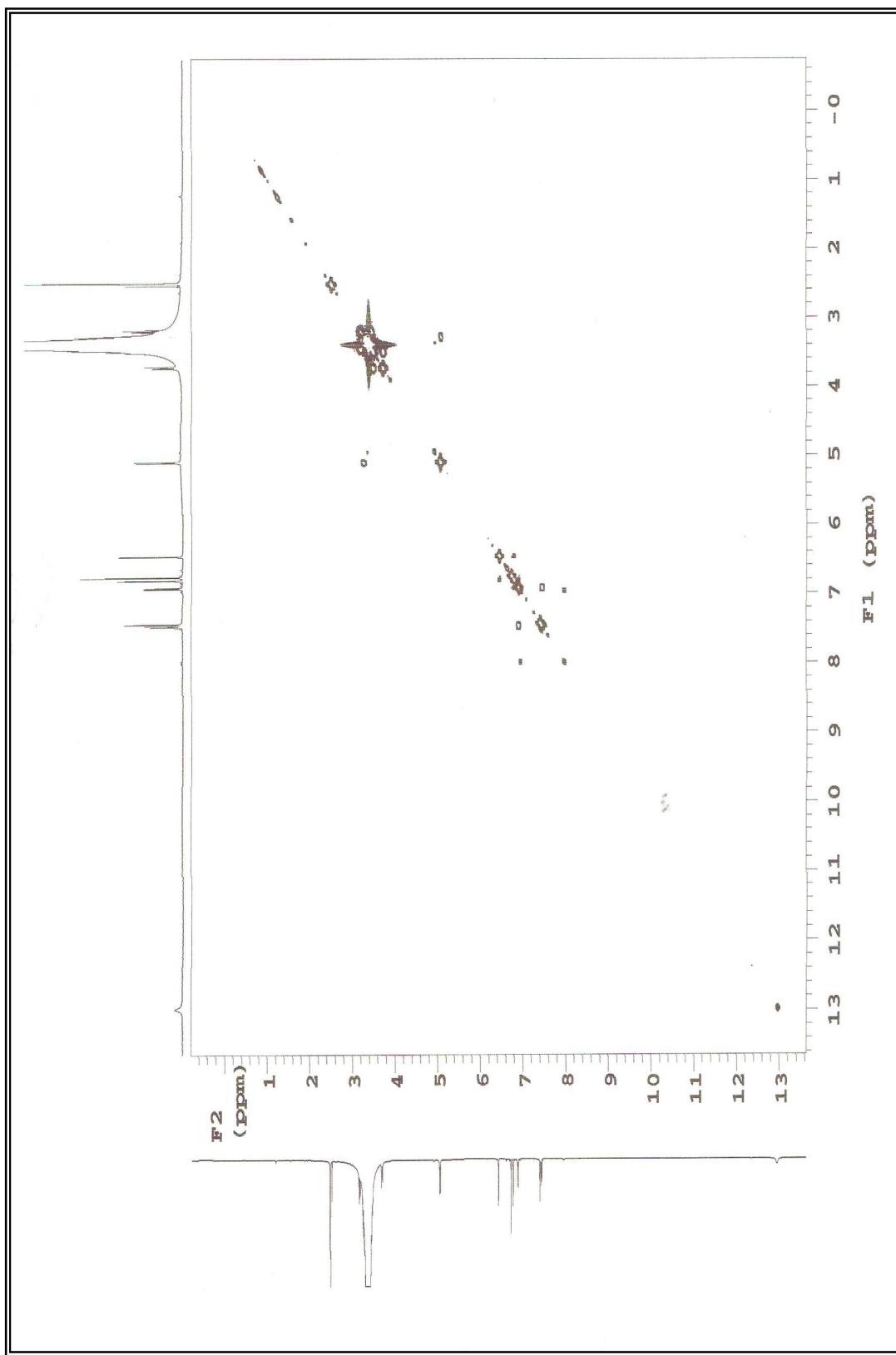
**Figura 182** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



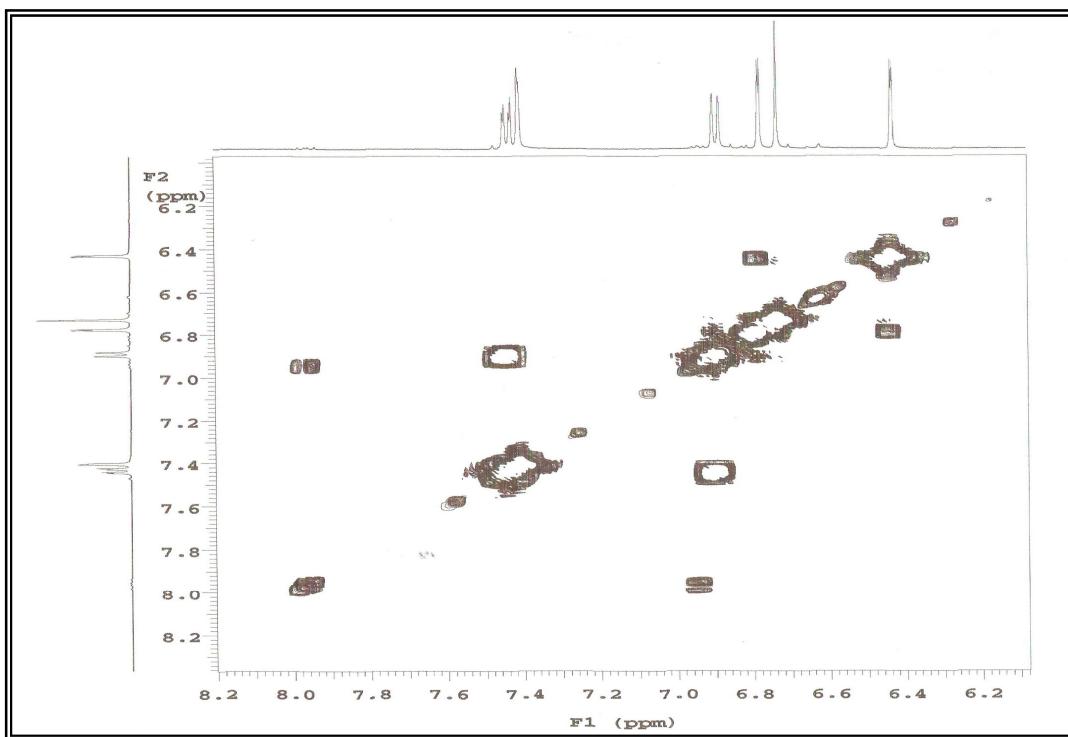
**Figura 183** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



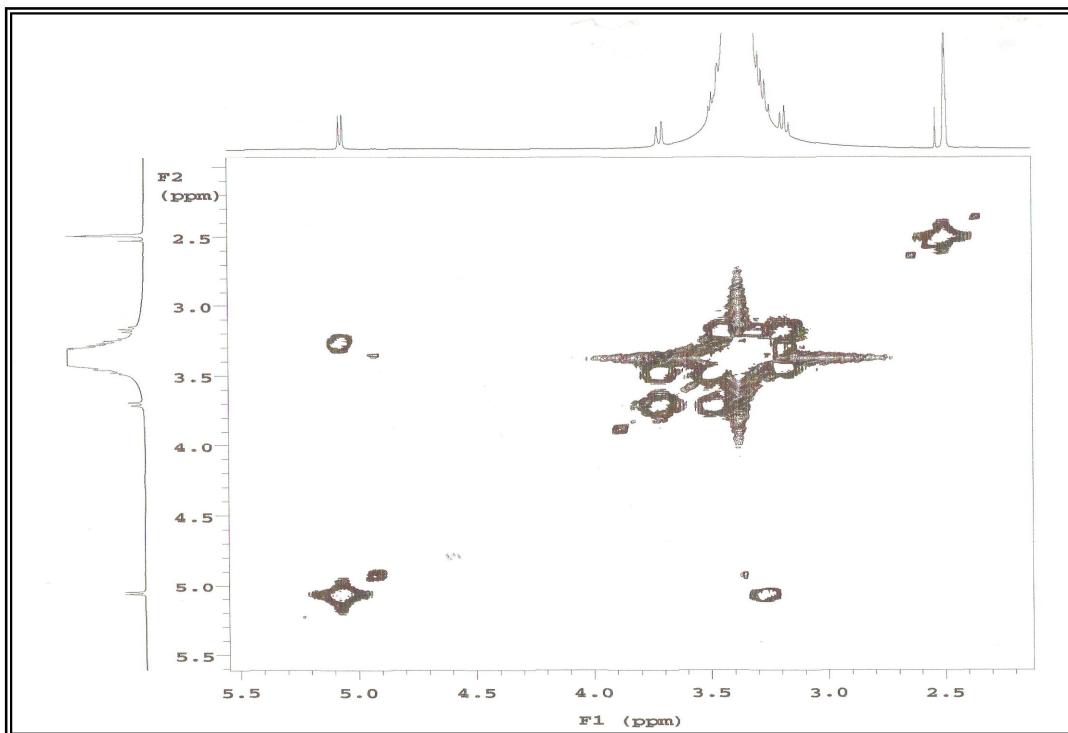
**Figura 184** – Expansão 3 do espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$  HMBC ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Wp-4*



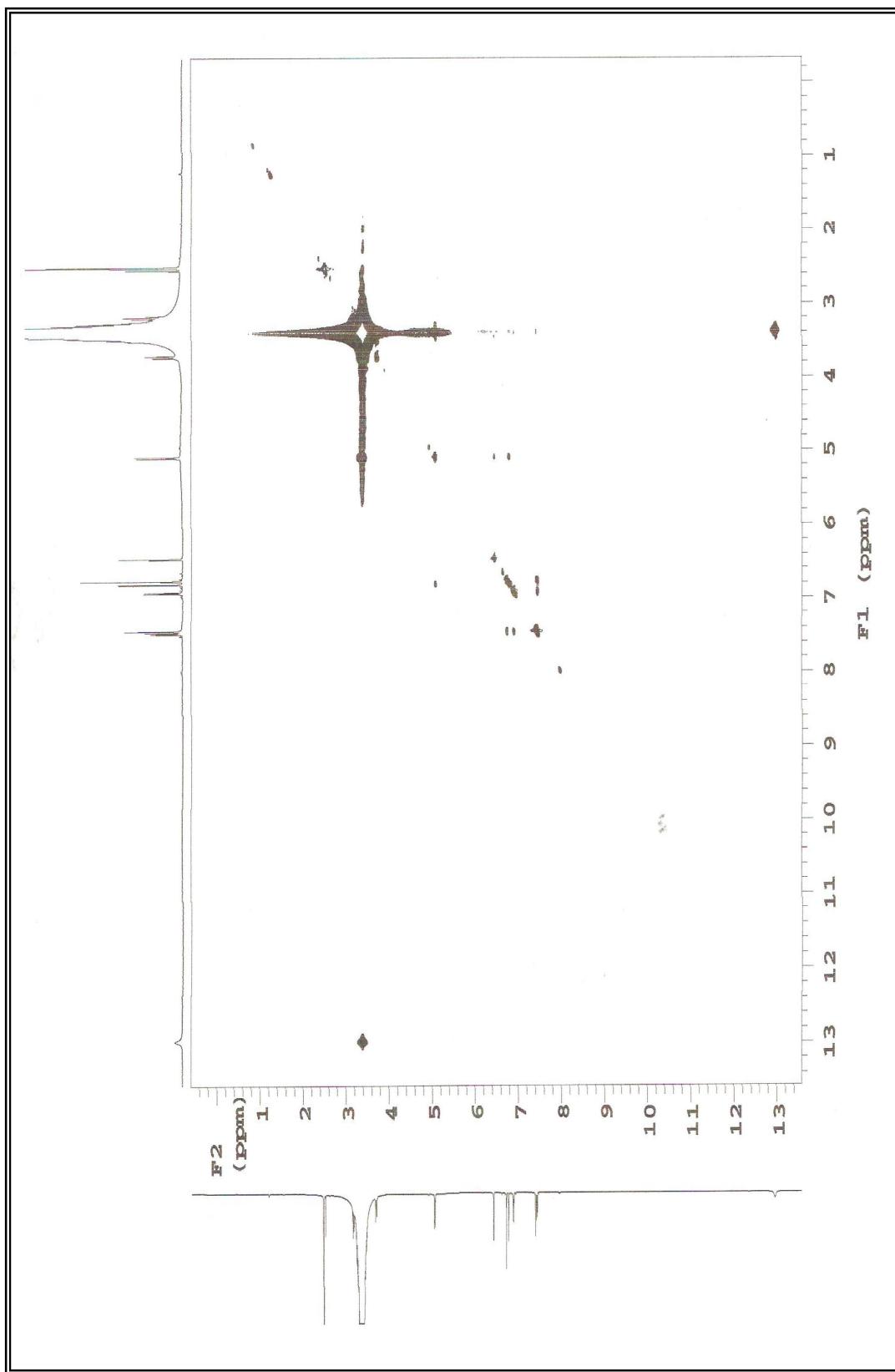
**Figura 185** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  COSY ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



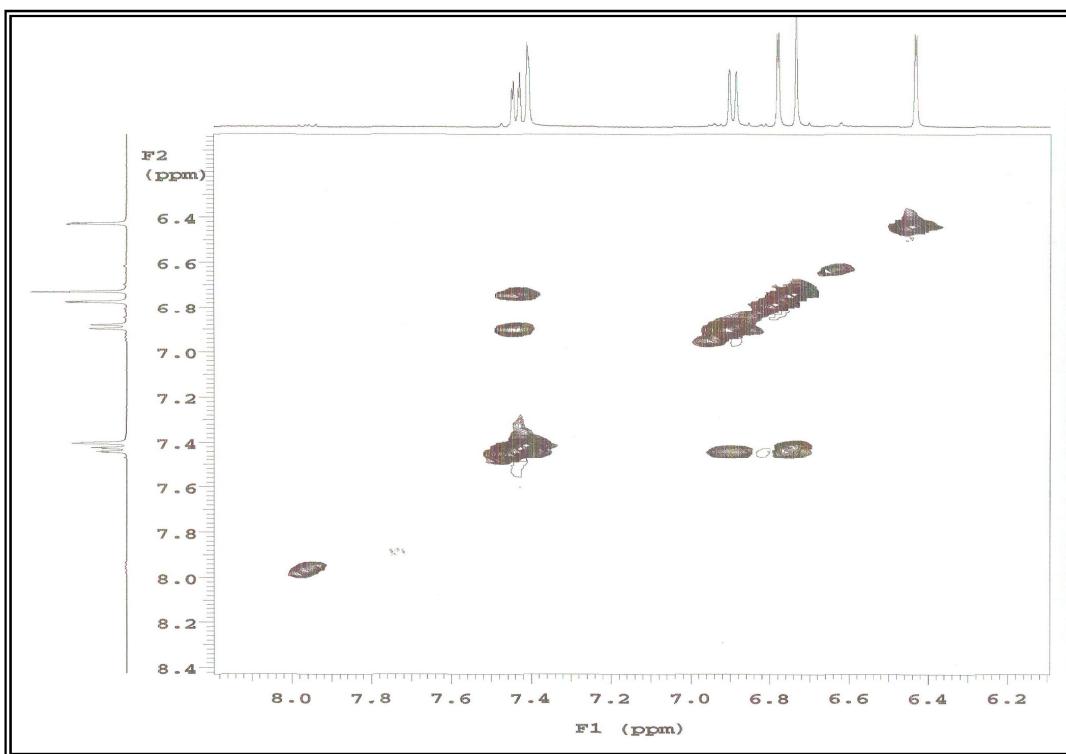
**Figura 186** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  COSY ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



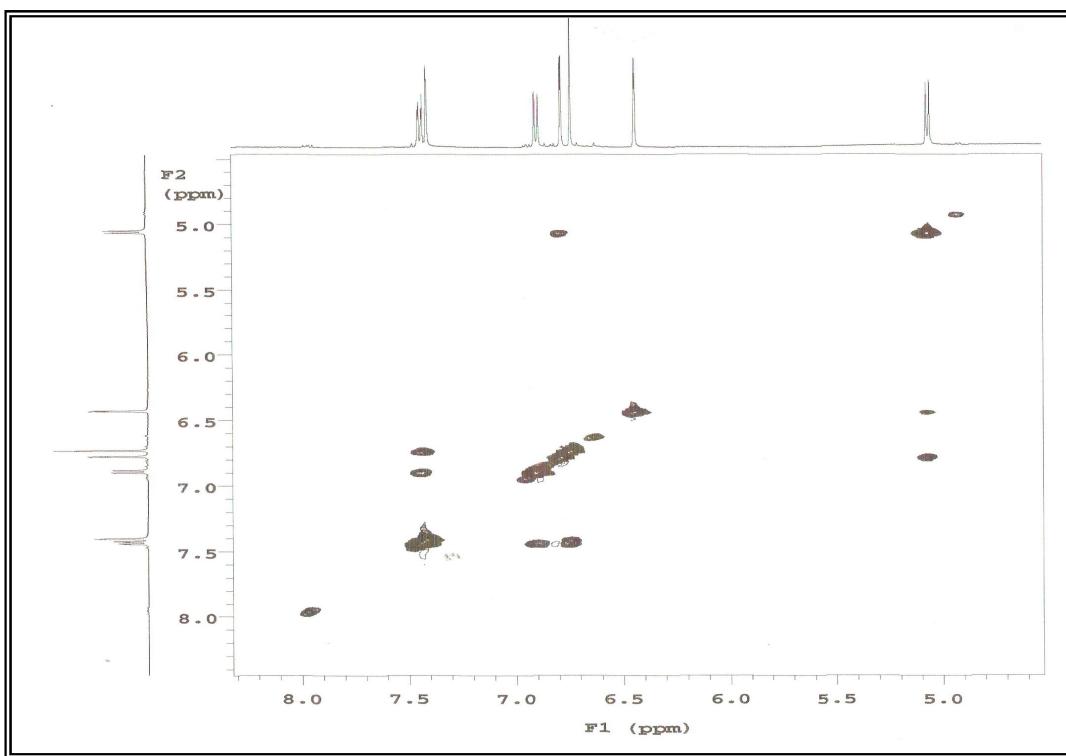
**Figura 187** – Expansão do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  COSY ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



**Figura 188** – Espectro de RMN  $^1\text{H} \times ^1\text{H}$  NOESY ( $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) de *Wp-4*



**Figura 189** – Expansão 1 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  NOESY ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Wp-4*



**Figura 190** – Expansão 2 do espectro de RMN  $^1\text{H}$  x  $^1\text{H}$  NOESY ( $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 500 MHz) de *Wp-4*

# *Conclusões*

---

## 5. CONCLUSÕES

- Através de métodos cromatográficos usuais e técnicas espectroscópicas de IV, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  uni e bidimensionais em conjunto com os dados da literatura foi possível isolar e identificar 13 constituintes químicos de *Sidastrum micranthum* (A. St.-Hil.) Fryxell:  $\beta$ -isoarborinol; Uma mistura de sitosterol e estigmasterol; Feofitina a; 13<sup>2</sup>-hidroxi-(13<sup>2</sup>-S)-feofitina a; *m*-metoxi-*p*-hidroxi-benzaldeido; sitosterol-3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosídeo; ácido *orto*-hidroxibenzoico; 3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavonol; 5,7-diidroxi-4'-metoxi-flavona; 5,4'-diidroxi-7-metoxi-flavona; 5,8-diidroxi-7,4'-dimetoxiflavona; canferol 3-*O*- $\beta$ -D-(6''-E-*p*-coumaroil) glicosídeo. Todas as agliconas, com exceção da 3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavonol, são inéditas na família Malvaceae;
- O estudo fitoquímico de *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl. Levou ao isolamento de 5 substâncias: Uma mistura de sitosterol-3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosídeo e estigmasterol-3-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosídeo; 5,7-diidroxi-4'-metoxi-flavona; 5,8-diidroxi-7,4'-dimetoxi-flavona; luteolina 7-*O*- $\beta$ -D-glicopiranosídeo, todas as substâncias inéditas no gênero *Wissadula*;
- Testes farmacológicos em parceria com a equipe do Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> José Pinto de Siqueira Jr., do laboratório de biologia molecular, demonstrou que os flavonoides 5,7-dihidroxi-4'-methoxi-flavona (Acacetina) e 5,8-dihidroxi-7,4'-dimetoxiflavona (7,4'-Di-O-Metilisoescutelareina) modularam a atividade de antibióticos frente à inibição de bomba de efluxo bacteriana;

- Ensaios de atividade antimicrobiana, realizados em parceria com a equipe da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Edeltrudes de Oliveira Lima, demonstraram que a feofitina a, isolada de *Sidastrum micranthum*, foi capaz de inibir o crescimento de 20 cepas testadas nas seguintes concentrações: *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) (CIM 75 µg/mL), *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) (CIM 75 µg/mL), *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 12228) (CIM 75 µg/mL), *B. subtilis* (ATCC 6633) (CIM 75 µg/mL), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 25853) (CIM 150 µg/mL), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027) (CIM 150 µg/mL), *Escherichia coli* (Classic C) (CIM 75 µg/mL), *Escherichia coli* (ATCC 18739) (CIM 75 µg/mL), *Escherichia coli* (ATCC 8733) (CIM 75 µg/mL), *Salmonella flexineri* (LM 412) (CIM 75 µg/mL), *Candida albicans* (ATCC 90028) (CIM 36 µg/mL), *Candida albicans* (ATCC 76615) (CIM 36 µg/mL), *Candida albicans* (LM 142 V) (CIM 75 µg/mL), *Candida albicans* (ICB 12) (CIM 150 µg/mL), *Candida tropicalis* (ATCC 13803) (CIM 75 µg/mL), *Candida tropicalis* (LM 028) (CIM 75 µg/mL), *Candida krusei* (ATCC 6258) (CIM 75 µg/mL), *Candida krusei* (LM 12) (CIM 75 µg/mL), *Candida gulliermondii* (LM 2101) (CIM 75 µg/mL), *Candida guilliermondii* (LM 011) (CIM 75 µg/mL).
- O composto canferol 3-O-β-D-(6''-E-p-coumaroil) glicosídeo (Tilirosídeo) demonstrou atividade vasorelaxante em artéria mesentérica de rato. Este teste farmacológico foi realizado em parceria com a equipe da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Virgínia Soares Lemos (UFMG).
- O extrato etanólico e suas respectivas fases, das espécies estudadas, demonstraram atividade antirradicalar, em um estudo feito pela equipe da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Temilce Simões de Assis.
- Estudos farmacológicos comportamentais estão sendo realizados com o extrato etanólico bruto de *Sidastrum micranthum* pela equipe da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Liana Clébia Soares Lima, tais estudos estão demonstrando alterações comportamentais semelhantes às drogas depressoras do Sistema nervoso central.

# Referência Bibliográfica

---

## 6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ADVENIER, C; BRIOUDE, R; GIUDICELLI, J. F; BOISSIER, R. Ephedrine effects on airway resistance in the guinea pig. **Journal de Pharmacologie.** v. 3, n.4, p. 393-402, 1972.
- AGRAWAL, P. K. **Carbon-13 NMR of Flavonoids: Studies in Organic Chemistry** 39. Lucknow, Índia: Elsevier, 1989.
- AGRICULTURAL RESEARCH SERVICES. **Phytochemical and Ethnobotanical databases.** Disponível em: <http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/duke/chemical.pl?STIGMASTEROL> Acesso em 15 de dezembro de 2009.
- AHMED, Z.; KAZMI, S. N. H.; WALIK, A. A new pentacyclic triterpene from *Abutilon pakistanicum*. **Journal of Natural Products**, v. 53, n. 5, p. 1342-1344, 1990.
- AHMED, Z.; KAZMI, S. N. H. & MALIK, A. Phytochemical Investigation of *Abutilon pakistanicum*. **Fitoterapia**, v. 62, n. 4, p. 349-352, 1991.
- AHMED, W.; AHMAD, Z.; MALIK, A. Stigmasteryl galactoside from *Rhynchosia minima*. **Phytochemistry**, v. 31, n. 11, p. 4038-4039, 1992.
- ALÍA, M; MATEOS, R.; RAMOS, S.; LECUMBERRI, E.; BRAVO, L.; GOYA, L. Influence of quercetin and rutin on growth and antioxidant defense system of a human hepatoma cell line (HepG2). **European Journal of Nutrition**. v. 45, n. 1, p. 19-28, 2006.
- ALMEIDA, E. R. **Plantas medicinais brasileiras**. 1<sup>a</sup> Ed. São Paulo: Editora Hemus, 1993.
- ALARCON-AGUILAR, F. J.; ZAMILPA, A.; PEREZ-GARCIA, M. D.; ALMANZA-PEREZ, J. C.; ROMERO-NUÑEZ, E.; CAMPOS-SEPULVEDA, E. A.; VAZQUEZ-CARRILLO, L. I.; ROMAN-RAMOS, R. Effect of *Hibiscus sabdariffa* on obesity in MSG mice. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 114, n. 1, p. 66-71, 2007.
- AMES, J. M.; MACLEOD, G. Volatile Components of Okra. **Phytochemistry**, v. 29, n. 4, p.1201-1207, 1990.
- AQUINO, R.; DE SIMONE, F.; PIZZA, C.; CERRI, R.; MELOO, J. F.; Quinovic acid glycosides from *Guettarda platypoda*. **Phytochemistry**, v. 27, n. 9, p. 2927-2930, 1988.
- AQUINO, R. Plant metabolites. New compounds and anti-inflammatory activity of *Uncaria tomentosa*, **Journal of Natural Products**, n. 54, p. 453-59, 1991.
- ARIZA, S.Y.; RUEDA, D.C.; RINCÓN V, J. ; LINARES, E.L.; GUERRERO, M. F. Efectos farmacológicos sobre el sistema nervioso central inducidos por cumarina, aislada de *Hygrophila Tyttha* Leonard. Vitae, **Revista de la Facultad de Química Farmacéutica**, v.14, n.2, 2007.

- AWAD, A. B.; BURR, A. T.; FINK., C. S. Effect of resveratrol and  $\beta$ -sitosterol in combination on reactive oxygen species and prostaglandin release by PC-3 cells. **Prostaglandins, Leucotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 72, p. 219-226, 2005.
- BANDYUKOVA, V. A & LIGAI, L. V. Study of the Kinetics of the Extraction of Flavonoids from Plant Raw Material I. Extraction of Rutin from *Sida hermaphrodita*. **Chemicals Naturals Compounds**, v. 23, n. 5, p. 551-553, 1988.
- BARNARD, C. & FINNERMORE, H. Drug Plant Investigations. I. Progress report. **Aust Counc. Sci Ind Res**. p. 277-285, 1945.
- BARROSO, G. M.; PEIXOTO, A L.; ICHASO, C. L. F.; COSTA, C. G.; GUIMARÃES, E. F.; LIMA, A. C. **Sistemática de Angiospermas no Brasil 2**. Viçosa: Imprensa Universitária, 1991.
- BASILE, A.; GIORDANO, S.; LOPEZ-SAEZ, J. A.; COBIANCHI, R. C. Antibacterial activity of pure flavonoids isolated from mosses. **Phytochemistry**, v. 52 ,n.8, p. 1479-82, 1999.
- BIERER, D. E.; DUBENKO, L. G.; ZHANG, P.; LU, QING.; IMBACH, P. A.; GAROFALO, A. W.; PHUAN, P.; FORT, D. M.; LITVAK, J.; GERBER, R. E.; SLOAN, B.; LUO, J.; COOPER, R.; REAVEN, G. M. Antihyperglycemic Activities of Cryptolepine Analogs: An Ethnobotanical Lead Structure Isolated from *Cryptolepis sanguinolenta*. **Journal of Medicinal Chemistry**, v.41, n.15, p.2754-2764, 1998.
- BILLETER, M.; MEIER, B. & STICHER, O. 8-hydroxyflavonoid Glucuronides From *Malva sylvestris*. **Phytochemistry**, v. 30, n. 3, p. 987-990, 1991.
- BOURICHE, H.; MILES, E. A.; SELLOUM, L.; CALDER, P. C. Effect of *Cleome arabica* leaf extract, rutin and quercetin on soybean lipoxygenase activity and on generation of inflammatory eicosanoids by human neutrophils, **Prostaglandins, Leucotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 72, p. 195-201, 2005.
- BOVINI, M. G.; CARVALHO-OKANO, R. M.; VIEIRA, M. F. Malvaceae A. Juss. No Parque Estadual do Rio Doce, Minas Gerais, Brasil. **Rodriguésia**, v. 52, n. 81, 17-47. 2001.
- BRANDÃO, H. N.; DAVID, J. P.; COUTO, R. D.; NASCIMENTO, J. A. P.; DAVID, J. M. Química e farmacologia de quimioterápicos antineoplásicos derivados de plantas. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1359-1369, 2010.
- BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4<sup>a</sup> ed, v. 1, Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2006.
- CAFFERTY, S.; GREENHAM, J.; WILLIAMS, C. A. Isolation of Mangiferin and Iso-mangiferin From Leaf Material of *Hibiscus liliastrum* (Malvaceae). **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 24, n. 2, p. 173-174, 1996.

CARLTON, R.R.; GRAY, A.I.; LAVAUD, C.; MASSIOT, G.; WATERMAN, P. G. Kaempferol-3-(2,3-diacetoxy-*p*- coumaroyl)rhamnoside from leaves of *Myrica gale*. **Phytochemistry**, v. 29, n. 7, p. 2369-2371, 1990.

CARVALHO, P. R. C.; AGUIAR, J. S.; MATIAS, W. N.; GOMES, R. A.; TELES, Y. C. F.; SOUZA, M. F. V.; MEDEIROS, P. L.; SILVA, E. C.; GONÇALVES-SILVA, T.; NASCIMENTO, S. C. In vitro and in vivo antitumor effects of the flavonol glycosides isolated of *Herissantia crispa* (L.) Brizick. Estudo da atividade antitumoral do glicosídeo canferol 3-O-B-D-6''-E-P- cumaroil (tilirosídeo) obtido de *Herissantia crispa* L. (Brizicky). **Latin american journal of pharmacy**, v. 30, n.1, p. 253-257, 2011.

CARRILLO, L. I.; ROMAN-RAMOS, R. Effect of *Hibiscus sabdariffa* on obesity in MSG mice. **Journal of Ethnopharmacology**, v 114, n. 1, p. 66-71, 2007.

CAVALCANTE, J. M. S.; NOGUEIRA, T. B. S. S.; TOMAS, A. C. A.; SILVA, D. A.; AGRA, M. F.; CARVALHO, P. R. C.; RAMOS, S. R.; NASCIMENTO, S. C.; GONÇALVES-SILVA, T.; SOUZA, M. F. V. Steroidal and phenolic compounds from *Sidastrum paniculatum* (L.) FRYXELL and evaluation of cytotoxic and anti-inflammatory activities. **Química Nova**, Vol. 33, n. 4, 846-849, 2010.

CAZAROLLI, L. H. **Estudo da atividade de flavonóides e de complexos de vanádio na glicemia de ratos diabéticos induzidos com aloxana**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. Disponível em:  
<http://www.tede.ufsc.br/teses/PCCF0060.pdf>.

CHATTERJEE, T. K. New anti-asthmatic drug (Asmakure) from indigenous herbs to cure the disease asthma. **PCT Int. Appl.** p.13. 2003.

CHEN, J.; MONTANARI, A. M.; WIDMER, W. W. Two new polymethoxylated flavones, a class of compounds with potential anticancer activity isolated from cold pressed dancy tangerine peel oil solids. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 45, p. 364-368, 1997.

CHICARO, P.; PINTO, E.; COLEPICOLO, P.; LOPES, J. L. C.; LOPES, N. P. Flavonoids from *Lychnophora passeriana* (Asteraceae): potential antioxidants and UV-protectants, **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 32, p. 239-243, 2004.

COSTA, A. F. **Farmacognosia**. Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian. 1986.

COSTA, D. A. ; SILVA, D. A.; CAVALCANTE, J. M. S.; MEDEIROS, M. A. N. ; SILVA, J. T. ; SILVA, B. A.; AGRA, M. F.; SOUZA, M. F. V. . Chemical constituents from Bakeridesia pickelli (H. Monteiro) (Malvaceae) and the relaxant activity of kaempferol-3-O- β-D-(6''-E-p-coumaroyl) glucopyranoside on guinea-pig ileum, **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 901-903, 2007.

COSTA, F. J.; BANDEIRA, P. N.; ALBUQUERQUE, M. R. J. R.; PESSOA, O. D. L.; SILVEIRA, E. R.; BRAZ-FILHO, R. Constituintes químicos de *Vernonia chalybaea* MART. **Química Nova**, v. 31, n. 7, 1691-1695, 2008.

COSTA, D.A.; MATIAS, W.M.; LIMA, I.O.; XAVIER, A.L.; COSTA, V.B.M.; DINIZ, M.F.F.M.; AGRA, M.F.; BATISTA, L.M.; SOUZA, M.F.V.; SILVA, D.A. First secondary metabolites from *Herissantia crispa* L (Brizicky) and the toxicity activity against *Artemia salina* Leach. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 48-50, 2009.

CUTILLO, F.; D'ABROSCA, B.; DELLAGREGA, M.; DI MARINO, C.; GOLINO, A.; PREVITERA, L.; ZARELLI, A. Cinamic acid from *Chenopodium álbum*: effects on seeds germination and plant growth. **Phytochemistry**, v.64, p. 1381-1387, 2003.

DEWICK, P. M. **Medicinal natural products: a biosynthetic approach**, 2 ed., John Wiley & Sons: New York, p. 50, 2002.

DI CARLO, G.; MASCOLO, N.; IZZO, A. A.; CAPASSO, F. Minireview flavonoids: old and new aspects of a class of natural therapeutic drugs. **Life Sciences**, v. 65, n. 4, p. 337-353, 1999.

DIAS FILHO, B. P.; NAKAMURA, C. V.; CORTEZ, D. A. C.; SANCHES, N. R.; PESSIONI, G. L.; HOLETZ, F. B. Screening of some plants used in the Brazilian folk medicine for the treatment of infectious diseases, **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, v.97, n.7, p.1027-1031, 2002.

DIAZ, J. L. Ethnopharmacology of Sacred Psychoactive Plants Used by the Indians of Mexico. **Ann Rev. Pharmacol Toxicol**, v. 17, p. 647, 1977.

DIMAS, K.; DEMETZOS, C.; MITAKU, S.; MARSELOS, M.; TZAVARAS, T.; KOKKINOPOULOS, D. Citotoxic activity of kaempferol glycosides against human leukaemic cells lines in vitro, **Pharmacology Research**, v. 41, p.85-88, 2000.

ELDIN, S.; DUNFORD, A. **Fitoterapia na Atenção Primária a Saúde**. 1<sup>a</sup> Ed. São Paulo: Editora Manole, 2001.

FALCÃO-SILVA, V.S.; SILVA, D.A.; SOUZA, M. F. V.; SIQUEIRA-JÚNIOR, J.P. Modulation of drug resistance in *Staphylococcus aureus* by a Kaempferol Glycoside from *Herissantia tiubae* (Malvaceae). **Phytotherapy Research**, v. 23, p. 1367–1370, 2009.

FERREIRA, V. F., PINTO, A. C. A. Fitoterapia no Mundo Atual. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1829, 2010.

FLORA BRASILIENSIS. Vol. XII, Part III, Fasc. 109 Prancha 77 Publicado em 15-Jul-1891.

FRANÇA, V. C. **Estudo Fitoquímico de duas espécies de Aristolochiaceae: *A. birostris* Duchtr. e *A. papillaris* Mast..** Tese (Doutorado em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2002.

FRIES, R. E. Entwurfeiner Monographie der gattungen *Wissadula* und *Pseudabutilon*. **Kungl. Svensk Vet. Ak. Handl.** v. 43, n. 4, p. 88-149, 1908.

FRYXELL, P. A. The American genera of Malvaceae-II. **Brittonia**, v. 49, n. 2, p. 204-269, 1997.

FRYXELL, P. A. Neotropical segregates from *Sida* L. (Malvaceae). **Brittonia**, v. 30, p. 447-462, 1978.

FURTADO, R. F.; LIMA, M. G. A.; BEZERRA, J. N. S.; ANDRADE NETO, M.; SILVA, M. G. V. Atividade larvicida de óleos essenciais sobre o *Aedes aegypti* Linnaeus (Diptera: Culicidae), **Neotropical Entomology**, v. 34, n. 5, p. 843-847, 2005.

GALOTTA, A. L. Q. A.; BOAVENTURA, M. A. D. Constituintes químicos da raiz e do talo da folha do açaí (*Euterpe precatoria* Mont., Arecaceae). **Química Nova**, v. 28, n. 4, Jul/Aug., 2005.

GOHARA, A. A.; ELMAZAR, M. M. A. Isolation of hypotensive flavonoids from *Chenopodium* species growing in Egypt. **Phytotherapy Research**, v. 11, n. 8, p. 564-567, 1998.

GOMES, A. Y. S.; SOUZA, M. F. V.; CORTES, S. F.; LEMOS, V. S. Mechanism Involved in the Spasmolytic Effects of a mixture of Two Triterpenes, cycloartenol and cycloecalenol, Isolated from *Herissantia tiubae* in the Guinea-Pig Ileum. **Planta Medica**, Italia, v. 71, p. 1025-1029, 2005.

GOYAL, M. M.; RANI, K. K. *Sida veronicaefolia* Lam.: Chemical Components and Taxonomical Characteristics. **Pharmazie**, v. 44, n. 1, p.74, 1989.

GUANATILAKA, A. A. L.; SOTHEESWARAN, S.; BALASUBRAMANIAN, S.; CHANDRASEKARA, A. I.; BADRA SRIYANI, H. T. Studies on Medicinal Plants of Sri Lanka. III. Pharmacologically Important Alkaloids of *Sida* species. **Planta Médica**, v. 39, 66-72, 1980.

GÜRBÜZ, I., ÜSTÜN, O., YESILADA, E., SEZIK, E., KUTSAL, OSMAN. Anti-ulcerogenic Activity of Some Plants Used as Folk Remedy in Turkey. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 88, p. 93-97, 2003.

HARBORNE, J. B. The Flavonoids – **Advances in Research since 1986**. 1<sup>st</sup> ed., London, Cahpman & Hall., 1994.

HUANG, K. C. The pharmacology of chinese herbs. **Boca Raton**, CRC Press, Fl. 388 p. 1993.

JERZ, G.; Structural Chracterization of 132-hydroxy-(132-S)-phoephytin-A from leaves and stems of Amaranthus tricolor isolated by high- speed countercurrent chromatography. **Innovative Food Science & Emerging Tecnologies**, V.8, p. 413-418, 2007.

JU, W.; WANG, X.; SHI, H.; CHEN, W.; BELINSKY, S. A.; LIN, YONG. A critical role of luteolin-induced reactive oxygen species in blockage of tumor necrosis factor-

activated nuclear factor-B pathway and sensitization of apoptosis in lung cancer cells. **Molecular Pharmacology**, v. 71, n. 5, p. 1381-1388, 2007.

KASAI, R.; MATSUMOTO, K.; NIE, R. L.; MORITA, T.; AWAZU, A; ZHOU, J.; TANAKA, O. Sweet and bitter cucurbitane glycosides from *Hemsleya carnosiflora*. **Phytochemistry**, v. 26, n. 5, p. 1371-1376, 1987.

KIM, J. H.; NONAKA, G. I.; FUJIEDA, K.; UEMOTO, S. Anthocyanidin Malonylglycosides in Flowers of *Hibiscus syriacus*. **Phytochemistry**, v. 28, n. 5, p. 1503-1506, 1989.

KIM, N. M.; KIM, J.; CHUNG, H. Y.; CHOI, J. S Isolation of luteolin 7-O-rutinoside and esculetin with potential antioxidant activity from the aerial parts of *Artemisia Montana*, **Archives of pharmacal research**, v.23, n.3, p. 237-9, 2000.  
KIMATA, M.; INAGAKI, N.; NAGAI, H. Effects of luteolin and other flavonoids on IgE-mediated allergic reactions. **Planta médica**, v. 66, n.1, p. 25-9, 2000.

KRISANAPUN, C.; LEE, SEONG-HO, PEUNGVICHA, P.; TEMSIRIRIRKKUL, R.; BAEK, S. J. Antidiabetic Activities of *Abutilon indicum* (L.) Sweet are Mediated by Enhancement of Adipocyte Differentiation and Activation of the GLUT1 Promoter. **eCAM**, p. 1-9, 2010.

KOJIMA, H.; SATO, N.; HATANO, A.; OGURA, H.; Sterol glucosides from *Prunella vulgaris*. **Phytochemistry**, v. 29, n. 7, p. 2351-2355, 1990.

KONGDUANG, D.; WUNGSINTAWEEKUL, J.; DE-EKNAMKUL, W.; Biosynthesis of β-sitosterol and stigmasterol proceeds exclusively via the mevalonate pathway in cell suspension cultures of *Croton stellatopilosus*. **Tetrahedron Letters**, v. 49, p. 4067-4072, 2008.

KOTAN, R.; KORDOLI, S.; CAKIR A. Screening of antibacterial activities of twenty-one oxygenated monoterpenes. **Journal of Biosciences** v. 62, n.6, p. 507-513, 2007.

KUMAR, S.L; KUMAR, D. e PRAKASH, O. M. Evaluation of antioxidant potential, phenolic and flavonoid contents of hibiscus tiliaceus flowers. **EJEAFChe**, v. 7 n. 4, p. 2863-2871, 2008.

KURMA, S. R.; MISHRA, S. H. Screening of anti-inflammatory and hepatoprotective activities of alantolactone, isolated from the roots of *Inula racemosa*, **Indian Drugs**, v. 34, n.10, p. 571-575, 1997.

LEAL, R. S. Estudo etnofarmacológico e fitoquímico da espécies medicinais *Cleome spinosa* Jacq, *Pavonia varians* Moric e *Croton cajucara* Benth. Tese defendida e aprovada no Programa de Pós-Graduação em Química.Universidade Federal do Rio Grande do Norte – 2008.

LEE, M. W.; LEE, Y. A.; PARK, H. M.; TOH S, H.; LEE, E. J.; JANG, H. D.; KIM,Y. H. Antioxidative phenolic compounds from the roots of *Rhodiola sachalinensis* A. Bor, **Archives of pharmacal research**, v.23, n.5, p.455-8, 2000.

LIGAI, L. V.; BANDYUKOVA, V. A. Chemical study of *Sida hermaphrodita*. **Chem. Nat. Comp.**, v. 26, n. 2, p. 221-222, 1990.

LING, W. H.; JONES, P. J. H. Dietary phytosterols: a review of metabolism, benefits and side effects. **Life Sciences**, v. 57, p. 195-206, 1995.

LUO, W.; ZHAO, M.; YANG, B.; SHEN, G.; RAO, G. Identification of bioactive compounds in *Phyllanthus emblica* L. fruit and their free radical scavenging activities. **Food chemistry**, v. 114, p. 499-504, 2009.

MADAUS, G. **Lehrbuch der biologischen hitfmittel.** Georg Olms Verlag, Hildesheim. Madaus. v. 1-3, p. 2862, 1976.

MAHMOOD, N.; PIACENT, S.; PIZZA, C.; BURKE, A.; KIJAN, A. I.; HAY, A. J. The anti-HIV activity and mechanisms of action of pure compounds isolated from *Rosa damascene*. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 229, n. 1579, p. 73-79, 1996.

MARQUEZ, F.M.; NAVARRO, C.; MONTILLA, P.; GALINDO, P.; YUSLE, M.; SANCHEZ, M. Activity of the monoterpane derivatives carvacrol, linalool and  $\alpha$ -terpineol, obtained from aromatic plants, on Leishmania infantum. **Multidisciplinarity for Parasites, Vectors and Parasitic Diseases, Proceedings of the European Multicolloquium of Parasitology**, 9 ed, Valencia, Espanha, Publisher: Monduzzi Editore, Bologna, Itália, 2004

MARTINS, E. R.; CASTRO, D. M.; CASTELLANI, D. C.; DIAS, J. E. **Plantas medicinais.** 1<sup>a</sup> Ed. Viçosa: Editora UFV, 2000.

MASSON, N. C.; GIBOTTI, A.; CORTEZ, E. A.; KONDRAT, B. R.; BENVENUTI, F. F. Análise química e estudo in vitro da atividade antifúngica do óleo essencial de candeia (*E. erypappus*) sobre a micose (*T. pedis*). **29<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, São Paulo, 19 a 22 de maio de 2006.

MATSUDA, H.; NINOMIYA, K.; SHIMODA, H.; YOSHIKAWA, M. Hepatoprotective principles from the flowers of *Tilia argentea* (Linden): Structure requirements of tiliroside and mechanisms of action, **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 10, p. 707-712, 2002.

MARKHAM, K. R.; TERNAI, B.; STANLEY, R.; GEIGER, H.; MABRY, T. J. Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives. **Tetrahedron**, v. 34, n. 9, p. 1389-1397, 1978.

MATOS, F.J.A. **Introdução a Fitoquímica Experimental.** 2a ed. Edições UFC, 1997.

MCANUFF, M. A.; HARDING, W. W.; OMORUYI, F. O.; JACOBS, H.; MORRISON, E. Y.; ASEMOITA, H. N. Hypoglycemic effects of steroid sapogenins isolated from Jamaican bitter yam, *Dioscorea polygonoids*. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, p. 1667-1672, 2005.

MELOS, J. L. R.; SILVA, L. B.; PERES, M. T. L. P.; MAPELI, A. M.; FACCENDA, O.; ANJOS, H. H.; TORRES, T. G.; TIVIROLI, S. C.; BATISTA, A. L.; ALMEIDA, F. G. N.; FLAUZINO, N. S.; TIBANA, L. A.; HESS, S. C.; HONDA, N. K. Constituintes químicos e avaliação do potencial alelopático de *Adiantum tetraphyllum* HUMB. & BONPL. EX. WILLD (PTERIDACEAE). **Química Nova**, v. 30, n. 2, p.292-297, 2007.

MIGUEL, M. D.; MIGUEL, O. G. **Desenvolvimento de fitoterápicos**. São Paulo: Probe Editorial, 1999.

MING, D. S.; HILLHOUSE, B. J.; GUNS, E. S.; EBERDING, A.; XIE, S.; VIMALANATHAN, G. H.; TOWERS, N. Bioactive compounds from *Rhodiola rosea* (Crassulaceae), **Phytotherapy Research**. v. 19, n. 9, p. 740-743, 2005.

MIR-BABAEV, N. F.; SEREDA, N. P. Antioxidant activity of alantolactone and isoalantolactone. **Khimiya Prirodnykh Soedinenii**, v.5, p. 752-3, 1987.

MOGHADASIAN, M. H.; FROHLICH, J. I. Effects of dietary phytosterols on cholesterol metabolism and atherosclerosis: clinical and experimental evidence, **American Journal of Medicine**, 107: 588-594, 1999.

MOUNNISAMY, V. M.; GOPAL, V.; GUNASEGARAN, R.; SARASWATHY, A. Antiinflammatory activity of Gossypetin isolated from *Hibiscus sabdariffa*, **Indian Journal of Heterocyclic Chemistry**, 2002.

NAKATANI, M.; FUKUNAGA, Y.; HASE, T. Aliphatic compounds from *Hybiscus rosa-sinensis*. **Phytochemistry**, v. 25, n. 2, p. 449-452, 1986.

NAKATANI, M.; MATSUOKA, K.; UCHIO, Y.; HASE, T. Two Aliphatic Enone Ethers from *Hibiscus rosa-sinensis*. **Phytochemistry**, v. 35, n. 5, p. 1245-1247, 1994.

NASR, C.; GUTH, A.L.; BERRURIER, M.H.; ANTON, R. Quercetin coumaroyl glucorhamnoside from *Ginkgo biloba*. **Phytochemistry**, v. 26, n. 10, p.2869-2870, 1987.

NAVARRETE, A.; TREJO-MIRANDA, J. L.; REYES-TREJO, L. Principles of root bark of *Hippocrateae excelsa* (Hippocrataceae) with gastroprotective activity. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 79, p. 383-388, 2002.

NAWWAR, M. A. M., BUDDRUS, J. A Gossypetin Glucuronide Sulphate From the Leaves of *Malva sylvestris*. **Phytochemistry**, v. 20, n. 10, p. 2446-2448, 1981.

NAZ, S.; AHMAD, S.; RASOOL, S. A.; SAYEED, S. A.; SIDDIQI, R. Antibacterial activity-directed isolation of compounds from *Onosma hispidum*. **Microbiological Research**, p. 1-6, 2005.

NIELSEN, J. K.; NORBEK, R.; OLSEN, C. E. Kaempferol tetraglucosides from Cabbage leaves. **Phytochemistry**, v. 49, n. 7, p. 2171-2176, 1998.

NOGUEIRA, T.B.S.S. Primeiras substâncias de *Cordia exaltata* Lam. - uma contribuição para quimiotaxonomia da Família Boraginaceae. Dissertação defendida e aprovada no Programa de Pós-Graduação em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos. Laboratório de Tecnologia Farmacêutica “Prof. Delby Fernandes de Medeiros” /UFPB – 2009.

NORBAEK, R.; KONDO, T. Flavonol glycosides from flowers of *Crocus speciosus* and *C. antalyensis*. **Phytochemistry**, v. 51, p. 1113-1119, 1999.

OCHI, T.; TAKAISHI, Y.; SHIBATA, H.; HIGUTI, T.; KATAOKA, M.; Chemical Constituents of *Capsicum annum* L var. angulosum, and anti *Helicobacter pylori* activity. **Natural Medicines**, v. 59, n. 2, p. 76-84, 2005.

OLIVEIRA, T. T.; NAGEM, T.J.; PINTO, A. S.; MESSAGE, D.; TINOCO, A. L. <sup>a</sup>; MAGALHÃES, N. M.; SILVA, J. F.; HUERTAS, A. A. G.; PINTO, J. G.; PEZERICO, G. B. & TSIOMIS, A. C. Efeito de antocianina e própolis em diabetes induzida em coelhos. **Medicina**, Ribeirão Preto, 35: 464-469, out./dez. 2002.

ORIA, E.; JAUREGUI, A.; IRIARTE, A.; OLONDRIZ, J.; ANDERIZ, B.; PEREZ, J. A.; LAFITA, J.; CAMEO, M.V. Weight-loss drugs: composition of diet pills prescribed in Navarra. **Anales de Medicina Interna**. v. 14, n. 6, p. 271-274, 1997.

OTERO, R.; NÚÑEZ, V.; BARONA, J.; FONNEGRA, R.; JIMÉNEZ, S. L.; OSORIO, R. G.; SALDARRIAGA, M., DÍAZ, A. Snakebites and Ethnobotany in the Northwest Region of Colombia. Part III: Neutralization of the Haemorrhagic Effect of *Bothrops atrox* venom. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 73, p. 233-241, 2000.

PARANJAPE, A. N.; MEHTA A. A.; Investigation into the Mechanism of Action of *Abutilon indicum* in the Treatment of Bronchial Asthma. **Global Journal of Pharmacology**, v. 2, n. 2, p. 23-30, 2008.

PARK, C. H.; CHANG, J. Y.; HAHM, E. R.; PARK, S.; KIM, H. K.; YANG, C. H. Quercetin, a potent inhibitor against  $\beta$ -catenin/ Tcf signaling in SW480 cólon cancer cells, **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 328, p. 227-234, 2005.

PASTENE, E. R.; WILKOMIRSKY, T.; BOCAZ, G. et al. Uso de espectroscopia de RMN y MALDI-TOF en la elucidacion estructural de flavonoides antioxidantes provenientes de la planta medicinal chilena *Cheilanthes glauca* (Cav.) Mett. **Boletín de la Sociedad Chilena de Química**, v. 46, p. 449-457, 2001.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy – A guide for Students of Organic Chemistry**. 2<sup>nd</sup>, Saunders Golden Publishing, New York, 1996.

PEREIRA, M. M.; SOUZA JÚNIOR, S. N.; ALCÂNTARA, A. F. C.; PILÓ-VELOSO, D.; ALVES, R. B.; MACHADO, P. O.; AZEVEDO, A. O.; MOREIRA, F. H.; CASTRO, M. S. A.; RASLAN, D. S. Constituintes químicos e estudo biológico de

*Aspidosperma nitidum* (Apocynaceae), **Revista Brasileira de Plantas Medicinais.**  
Botucatu, v.8, n.3, p.1-8, 2006.

PIETTA, P. G. Flavonoids as antioxidants. **Journal of Natural Products**, v. 63, p. 1035-1042, 2000.

PRAKASH, A.; VARMA, R. K.; GHOSAL, S. Chemical Constituents of the Malvaceae. Part III. Alkaloidal Constituents of *Sida acuta*, *Sida humilis*, *Sida rhombifolia* and *Sida spinosa*. **Planta Médica**, v. 43, p. 384-388, 1981.

ROSENBOOM, R. A. **Compositions and methods for the treatment of leukemia.** U.S. Pat. Appl. Publ, 10pp, 2006.

SALA, A.; RECIO, M. C.; SCHINELLA, G. R.; MANEZ, S.; GINER, R. M.; CERDÁ-NICOLÁS, M.; RÍOS, J. L. Assement of the radical scanvenger activity of tiliroside. **European Journal of Pharmacology**, v. 461, p. 53-61, 2003.

SARTORI, L. R.; FERREIRA, M. S.; PERAZZO, F. F.; LIMA, L. M.; CARVALHO, J. C. T. Atividade antiinflamatória do granulado de *Calendula officinalis* L. e *Matricaria recutita*, **Revista Brasileira de Farmacognosia**, Brasil, v. 13, n. 1, p. 17-19, 2003.

SAWER, I. K.; BERRY, M. I.; FORD, J. L. The killing effect of cryptolepine on *Staphylococcus aureus*, **Letters in Applied Microbiology**, v. 40, n.1, p.24-29. 2005.  
SCHIMID, K. M. & PATTERSON, G. W. Distribution of Ciclopropenoid Fatty Acids in Malvaceous Plant Part. **Phytochemistry**, v.27, n.9, p. 2831-2834, 1988.

SCHULTZ, A.R. **Introdução ao Estudo da Botânica Sistemática.** 3.ed. Porto Alegre, Globo, 1968.

SEN, G.; MANDAL, S.; ROY, S. S.; MUKHOPADHYAY, S.; BISWAS, T. Therapeutic use of quercetin in the control of infection and anemia associated with visceral leishmaniasis, **Free Radical Biology & Medicine**, v. 38, p. 1257-1264, 2005.

SHARMA, P. V.; AHMAD, Z. A. Two Sesquiterpene Lactones From *Abutilon indicum*. **Phytochemistry**, v. 28, n. 12, p. 3525, 1989.

SHARMA, P. V.; AHMAD, Z. A. Two Sesquiterpene Lactones From *Abutilon indicum*. **Phytochemistry**, v. 28, n. 12, p. 3525, 1989.

SILVA, D. A. ; COSTA, D. A.; SILVA, D. F.; AGRA, M. F.; MEDEIROS, I. A.; BRAZ FILHO, R.; SOUZA, M. F. V. Flavonóides glicosilados de *Herissantia tiubae* (K. Schum) Brizicky (Malvaceae) e testes farmacológicos preliminares do canferol 3,7-di-O-a-L-ramnopiranosídeo. **Revista brasileira de farmacognosia**, v. 15, n. 1, p. 23-29, 2005.

SILVA, D. A.; CHAVES, M. C. O.; COSTA, D. A.; MORAIS, M. R. R.; NÓBREGA, F. B. P.; SOUZA, M. F. V. Flavonoids from *Herissantia tiubae*. **Pharmaceutical Biology**, v. 43, n. 3, p. 197-200, 2005 A.

SILVA, D. A.; SILVA, T. M. S.; CLAUDIO, A; COSTA, D. A.; CAVALCANTE, J. M. S.; MATIAS, W. N.; BRAZ FILHO, R.; SOUZA, M. F. V. Constituintes químicos e atividade anti-oxidante de *Sida galheirensis*. **Química Nova**, v. 29, p. 1250-1254, 2006.

SILVA, D.A.; FALCÃO-SIILVA, V. S.; GOMES, A.Y. S.; COSTA, D.A.; LEMOS, V.S.; AGRA, M.F.; BRAZ-FILHO, R.; SIQUEIRA-JUNIOR, J.P.; SOUZA, M.F.V. Triterpenes and phenolic compounds isolated from the aerial parts of *Herissantia tiubae* and evaluation of 5,4'9,-dihydroxy-3,6,7,8,3'-pentamethoxyflavone as a modulator of bacterial drug resistance . **Pharmaceutical Biology**, v. 47, n. 4, p. 279-284, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6<sup>a</sup> ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 2000.

SOLOMON, N. **O fruto tropical de 101 aplicações medicinais**. Direct Source Publishing, Vineyard, Utah, 1999.

SOUZA, D. P.; QUINTANS-JÚNIOR, L. J.; CRUZ, J. S.; ARAÚJO, D. A. M.; ALMEIDA, R. N.; GONCALVES, J. C. R. Study of anticonvulsant effect of citronellol, a monoterpane alcohol, in rodents, **Neuroscience Letters**, v. 401, n. 3, p. 231-235, 2006.

STEVENS, P. F. **Angiosperm Phylogeny Website**. Version 4, May 2003.

STIPANOVIC, R. D.; BELL, A. A.; O'BRIEN, D. Raimondal, a New Sesquiterpenoid from Pigment Glands of *Gossypium raimondii*. **Phytochemistry**, v. 19, p. 1735-1738, 1980.

SUN, X. B.; ZHAO, P. H.; XU, Y. J.; SUN, L. M.; CAO, M. A.; YUAN, C. S. Chemical constituents from the roots of *Polygonum bistorta*. Chemistry of Natural Compounds. V. 43, n. 5, p. 563-566, 2007.

TIWARI, K. P. & MINOCHA, P. K. Pavophylline, a New Saponin from the Stem of *Pavonia zeylanica*. **Phytochemistry**, v. 19, p. 701-704, 1980.

TOKER, G.; KUPELI, E.; MEMISOGLU, M.; YESILADA, E. Flavonoids with antinociceptive and anti-inflammatory activities from leaves of *Tilia argentea* (silver linden). **Journal of Ethnopharmacology**, v. 95, p. 393-397, 2004.

TOMAZZONI, M. I.; NEGRELLE, R. R. B.; CENTA, M. L. Fitoterapia Popular: A busca Instrumental Enquanto Prática Terapêutica. **Texto Contexto Enfermagem**, v. 15, n. 1, p. 115-121, 2006.

TRIANTIS, T.; STELAKIS, A.; DIMOTIKALI, D.; PAPADOPoulos, K. Investigations on the antioxidant activity of fruit and vegetable aqueous extracts on superoxide radical anion using chemiluminescence techniques, **Analytica Chimica Acta**, v. 536, p. 101-105, 2005.

TZORTZAKIS, C. D.; ECONOMAKIS, C. D.; Antifungal activity of lemongrass (*Cymbopogon citratus* L.) essential oil against key postharvest pathogens. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**. n. 8, p. 253–258, 2007.

VARANDA, E. A. Atividade mutagênica de plantas medicinais. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 27, n. 1, p. 1-7, 2006.

VASCONCELOS, S. M. L.; MOURA M. A. B. F.; GOULART, M.O.F. Avaliação do potencial antioxidante da mangiferina (*Mangifera Indica* L.) via eletroquímica em meio lipofílico. **Arquivo Brasileiro de Cardiologia**. v.85 suppl.4 São Paulo Sept. 2005.

VICKERY, J. R. The Fatty Acid Composition of Seed Oils From Ten Plant Families with Particular Reference to Cyclopreopene and Dihydrosterculic Acids. **JAOCs**, p. 87-91, february, 1980.

WAAGE, S. K. & HEDIN, P. A. Biologically-active Flavonoids From *Gossypium arboreum*. **Phytochemistry**, v. 23, n. 11, p. 2509-2511, 1984.

WANG, W.; VANALSTYNE, P. C.; IRONS, K. A.; CHEN, S.; STEWART, J. W.; BIRT, D. F. Individual and interactive effects of apigenin analogs on G2/M cell-cycle arrest in human colon carcinoma cell lines. **Nutrition and cancer**. v. 48, n. 1, p. 106-114, 2004.

WILLIAMS, H. J.; SATTLER, I.; MOYNA, G.; SCOTT, A. I.; BELL, A. A. and VINSON, S. B. Diversity in Cyclic Sesquiterpene Production by *Gossypium hirsutum*. **Phytochemistry**, v. 40, n. 6, p. 1633-1636, 1995.

WOLLENWEBER, E. AND DÖRR, M. Exudate Flavonoids From Aerial Parts of *Kitabelia vitifolia* (Malvaceae). **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 24, n. 7/8, p. 801, 1996.

YESILADA, E., GÜRBÜZ, I. A Compilations of the Studies on the Anti-ulcerogenic Effects of Medicinal Plants. Recent Progress in Medicinal Plants. Vol II. In: SINGH, S., SINGH, V. K., GOVIL, J. N. (Eds.), **Phytochemistry and Pharmacology**. SCI Tech Publishing LLC, Houston, Texas, pp. 111-174, 2002.

YUVARAJ, P; SUBRAMONIAM, A. Hepatoprotective property of *Thespesia populnea* against carbon tetrachloride induced liver damage in rats. **J Basic Clin Physiol Pharmacol.**:v. 20, n.2, p.159-68, 2009.