



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

DÉLCIO DIAS MARQUES

CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO QUÍMICO DA FLORA
ACREANA: *Protium hebetatum* Daly, *Protium heptaphyllum*
(Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly e *Protium heptaphyllum*
(Aublet) Marchand subsp. *heptaphyllum*

FORTALEZA

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

DÉLCIO DIAS MARQUES

CONTRIBUIÇÃO AO CONHECIMENTO QUÍMICO DA FLORA
ACREANA: *Protium hebetatum* Daly, *Protium heptaphyllum*
(Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly e *Protium heptaphyllum*
(Aublet) Marchand subsp. *heptaphyllum*

Tese submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Química
Orgânica, da Universidade Federal do
Ceará, como requisitos parcial para
obtenção do grau de Doutor em
Química Orgânica. Área de
concentração fitoquímica.

Orientador: Prof. Dr. Francisco José Queiroz Monte

Co-Orientadora: Profa. Dra. Telma Leda Gomes de Lemos

FORTALEZA

2010

M316c Marques, Delcio Dias

Contribuição ao conhecimento químico da flora acreana: *Protium hebetatum* Daly, *Protium heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly e *Protium heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *heptaphyllym* / Délcio Dias Marques, 2010.

56f; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Francisco José Queiroz Monte

Co-orientadora: Profa. Dra. Telma Leda Gomes de Lemos

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências. Depto. de Química, Fortaleza, 2010.

1. *Protium hebetatum* 2. *Protium heptaphyllum* 3. Burserácea 4. Óleos essenciais I. Monte, Francisco José Queiroz (orient.) II. Lemos, Telma Leda Gomes de III. Universidade Federal do Ceará – Pós-Graduação em Química IV. Título

CDD 540

Esta Tese foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química Orgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UPC encontra-se à disposição dos interessados.


Dênis Marques

TESE APROVADA EM: 04/03/2010

EXAMINADORES:


Prof. Dr. Francisco José Quirino Monte (orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC


Profa. Dra. Angela Mística Campos Araújo
Universidade Federal do Ceará - UFC


Prof. Dr. Marcos Carlos de Mattos
Universidade Federal do Ceará - UFC


Profa. Dra. Agostina Maria das Graças Lopes Cid
Universidade Federal do Piauí - UFPI


Profa. Dra. Maria Lúcia Belém Pinheiro
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

À Gizelda N. Marques, minha esposa e aos
nossos filhos Tiago N. Marques e Davi N.
Marques, com grande afeto e ao neto Daniel
Matheus P. Marques

Ao meu pai e a memória de minha mãe, Maria
F. Dias, a quem devo toda a minha formação

Aos meus irmãos: José Antonio, Francisca de
Maria, Francisco das Chagas, Ivete, Ivone,
Edna, Núbia, João Bosco, Henrique e Katia

AGRADECIMENTOS

À minha família, esposa e filhos, pela paciência que tiveram em suportar a minha ausência, e a Deus pelo seu grande amor à minha família.

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco José Queiroz Monte, pela amizade, orientação e dedicação ao trabalho acadêmico.

A minha co-orientadora Profa. Dra. Telma Leda Gomes de Lemos, pela sua amizade, pelos momentos de descontração e por ter permitido trabalhar no Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais (LBPN).

A Universidade Federal do Acre, pela minha liberação de minhas atividades de sala de aula.

Aos meus colegas de profissão Profs. Barroso, Magnésio, Anélise Rogério, Ilmar, Rosélia pelo apoio, incentivo e encorajamento imprescindíveis para o meu aperfeiçoamento e qualificação profissional.

A minha grande amiga Luciana Lucas Machado, o meu muito obrigado, por ter me ajudado no passado, no presente e no futuro certamente continuará.

A todos os professores do curso de Pós-Graduação em Química, pelos ensinamentos que foram imprescindíveis para o meu aperfeiçoamento e qualificação profissional.

Aos amigos conquistados durante o curso, Sammy Nery, Glauber, Noberto, Aluísio, Hélcio, Mozarina, Luciana Bertini, agradeço pelo carinho, amizade e laser proporcionado.

Ao amigo João Carlos, pela paciência em me ensinar a trabalhar no espectrômetro de massa.

A família LBPN por todos os momentos vividos durante os quatro anos de muitas conquistas, agradece a todos, pela amizade e por terem transformados os dias de trabalho mais agradáveis.

A Universidade Federal do Ceará e ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica pela estrutura concedida.

A ciência é uma mescla de dúvida e certeza. O bom cientista é arrogantemente humilde, o que não se reduz a um mero jogo de palavras: arrogante em relação ao método e humilde quanto à fé no seu conhecimento.

Bachrach

RESUMO

Este trabalho relata o estudo fitoquímico de três espécies de plantas da família Burseraceae: *Protium hebetatum* Daly (PHB), *Protium heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly (PHU) e o *Protium heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *heptaphyllum* (PHH), conhecidas, aleatoriamente, como breu, breu-branco ou almécega. As espécies foram coletadas no município de Cruzeiro do Sul, Acre, Brasil. Da resina do PHB, foram obtidos três misturas binárias de triterpenos pentacíclicos das séries oleanano/ursano: 3-oxoolean-12-eno e 3-oxours-12-eno; 3 β -hidroxiolean-12-eno e 3 β -hidroxiurs-12-eno; 3 β ,16 β -di-hidroxiolean-12-eno e 3 β ,16 β -di-hidroxiurs-12-eno; e quatro triterpenos tetracíclicos da série tirucalano: ácido 3-oxotirucala-8,24-dien-21-óico, ácido 3a-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico, ácido 3a-acetoxitirucala-8,24-dien-21-óico e o ácido 3a-hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico. Da cera epicuticular das folhas do PHB foram obtidos misturas de três hidrocarbonetos lineares, heptacosano, hentriacontano e tritriacontano, e mistura de ésteres etílicos, tendo como constituinte principal o hexadecanoato de etila. Da resina do PHU foram obtidas duas misturas binárias de triterpenos pentacíclicos das séries oleanano/ursano: 3-oxoolean-12-eno e 3-oxours-12-eno; 3 β -hidroxiolean-12-eno e 3a-hidroxiurs-12-eno; três triterpenos tetracíclicos da série tirucalano: ácido 3-oxotirucala-8,24-dien-21-óico, ácido 3a-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico e ácido 3a-hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico, e um triterpeno pentacíclico da série friedelano, D:A-friedoolean-3-ona. Do óleo essencial do PHU foram isolados dois monoterpenos: o terpinoleno e o p-cimen-8-ol. O óleo essencial das resinas do PHB, PHU e PHH, apresentaram como constituintes principais, a-pineno (21,28%), terpinoleno (42,31%) e p-cimeno (31,50%), respectivamente. Esses óleos mostraram atividade biológica frente aos microorganismos *Bacillus subtilis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Nycobacterium phlei*. Especificamente, o óleo essencial do PHB apresentou atividade contra larvas do mosquito *Aedes aegypti*, apresentado CL₅₀ = 270,32 ppm, considerado insuficiente. Algumas reações de derivatização foram realizadas com o intuito de comprovação estrutural, como também, para destacar, em parte, a química propriamente dita. Finalmente, foi verificada a possibilidade de utilização das enzimas imobilizadas da resina do PHB como biocatalisador, em reação de acetilação.

ABSTRACT

This work presents study phytochemistry of three species of plants of the family Burseraceae: *Protium hebetatum* Daly (PHB), *Protium heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly (PHU) and the *Protium heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *heptaphyllum* (PHH), known, at random, as pitch, pitch-white and almécego. The species were collected in the municipal district of Cruzeiro do Sul, Acre, Brazil. Of the resin of PHB, were obtained three binary mixtures of triterpenes pentacyclics of the series oleanane/ursane: 3-oxoolean-12-ene and 3-oxours-12-ene; 3 β -hydroxyolean-12-ene and 3 β -hydroxyurs-12-ene; 3 β ,16 β -dihydroxyolean-12-ene and 3 β ,16 β -dihydroxyurs-12-ene; and four triterpenes tetracyclic of the series tirucallane: 3-oxotirucalla-8,24-dien-21-oic acid, 3 α -hydroxytirucalla-8,24-dien-21-oic acid, 3 α -acetoxytirucalla-8,24-dien-21-oic acid and the 3 α -hydroxytirucalla-7,24-dien-21-oic acid. Of the epicuticular wax of the leaves of PHB were extracted mixtures of three hydrocarbons: heptacosane, hentriacontane and tritriacontane, and mixture of ethyl ester, as main constituent, the ethyl hexadecanoate. Of the resin of PHU were obtained two binary mixtures of triterpenes pentacyclics of the series oleanane/ursane: 3-oxoolean-12-ene and 3-oxours-12-ene; 3 β -hydroxyolean-12-ene and 3 α -hydroxyurs-12-ene; three triterpenes tetracyclics of the series tirucallane: 3-oxotirucalla-8,24-dien-21-oic acid, 3 α -hydroxytirucalla-8,24-dien-21-oic acid and the 3 α -hydroxytirucalla-7,24-dien-21-oic acid and one triterpene pentacyclic of the series friedelane: D:A-friedoolean-3-one. From the essential oil of PHU, were isolated two monoterpenes: the terpinolene and the p-cymen-8-ol. The essential oil of the resins of PHB, PHU and PHH, presented as main constituent α -pinene (21.28%), terpinolene (42.31%) e p-cymene (31.50%), respectively. Those oils showed biological activity to the microorganism: *Bacillus subtilis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Nycobacterium phlei*. Specifically, the essential oil of PHB was analyzed his activity against larva of the mosquito *Aedes aegypti*, presenting $CL_{50} = 270.32$ ppm, considered don't activate. Some reactions were performed with the intention of structural proof, as well as, to detach, in part, the chemistry. Finally, was verified the possibility of using the immobilized enzymes of the resin of PHB as biocatalyst, in acetylation reaction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Mapa mundial em meados do Eoceno representando a rota de expansão da família Burseraceae (WEEKS <i>et. al.</i> , 2005)-----	4
Quadro 2.1	Tribos, subtribos e gêneros da família Burseraceae, com o número de espécies e suas ocorrências geográficas-----	5
Figura 2.2	Morfologia das folhas, inflorescências e frutos da família Burseraceae-----	7
Figura 2.3	Características morfológicas das espécies <i>Protium hebetatum</i> , <i>P. heptaphyllum</i> subsp. <i>heptaphyllum</i> e do <i>P. heptaphyllum</i> subsp. <i>ulei</i> -----	8
Figura 3.4	Primeiros triterpenos acíclico, monocíclico, dicíclico e tricíclico---	10
Figura 3.5	Tipos de triterpenos isolados de espécies da família Burseraceae---	11
Tabela 3.1	Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl ₃)-----	13
Gráfico 3.1	Distribuição dos triterpenos em seus respectivos esqueletos carbônico isolados de Burserácea no período de 1980 a 2008-----	15
Esquema 4.1	Via biossintética do ácido mevalônico-----	33
Esquema 4.2	Via biossintética do 3,3 – dimetilalilapirofosfato (DMAP)-----	34
Esquema 4.3	Biossíntese do IPP e DMAP via malonato-independente (MEP)----	35
Esquema 4.4	Rota biossintética do (2S)-2,3-óxidoesqualeno-----	36
Esquema 4.5	Rotas biossintéticas dos cátions dammarenila e Protosterila-----	37
Esquema 4.6	Rota biossintética do esqueleto lanostano e cicloartano-----	38
Esquema 4.7	Rota biossintética do esqueleto lupano-----	39
Esquema 4.8	Rota biossintética dos esqueletos ursano e oleanano-----	40
Esquema 4.9	Rota biossintética dos esqueletos dammarano, eufano e tirucalano-	41
Esquema 4.10	Rota biogenética do esqueleto octanordammarano-----	41
Esquema 4.11	Rota biossintética do esqueleto hopano-----	42
Esquema 4.12	Rota biossintética dos esqueletos taraxastano, friedelano e friedoursano-----	43
Tabela 5.2	Rendimento do óleo essencial obtido das espécies de <i>Protium</i> -----	48
Figura 5.6	Cromatograma do óleo essencial da resina do <i>P. hebetatum</i> Daly, (PHB-ROE)-----	49

Figura 5.7	Cromatograma do óleo essencial da casca do <i>P. hebetatum</i> Daly (PHB-COE)-----	50
Tabela 5.3	Constituintes identificados no óleo essencial de PHB-EHCOE, não registrados na literatura especializada Adams (2007)-----	51
Figura 5.8	Cromatograma do óleo essencial obtido do extrato hexânico da casca do <i>P. hebetatum</i> Daly (PHB-EHCOE)-----	51
Figura 5.9	Cromatograma do óleo essencial da resina do <i>P. heptaphyllum</i> subsp. <i>ulei</i> (PHU-ROE)-----	52
Figura 5.10	Cromatograma do óleo essencial da resina do <i>P. heptaphyllum</i> subsp. <i>heptaphyllum</i> (PHH-ROE)-----	53
Tabela 5.4	Teor dos constituintes voláteis das espécies de Protium-----	54
Figura 5.11	Espectro de massa do metilciclo-hexano (199)-----	56
Figura 5.12	Espectro de massa do etilciclo-hexano (200)-----	56
Figura 5.13	Espectro de massa do 4-metiloctano (201)-----	56
Figura 5.14	Espectro de massa do 1,3-dimetilbenzeno (202)-----	56
Figura 5.15	Espectro de massa do 3-metiloctano (203)-----	57
Figura 5.16	Espectro de massa do ciclo-hexanona (204)-----	57
Figura 5.17	Espectro de massa do 1,2-dimetilbenzeno (205)-----	57
Figura 5.18	Espectro de massa do n-nonano (206)-----	57
Figura 5.19	Espectro de massa do n-propilciclo-hexano (207)-----	58
Figura 5.20	Espectro de massa do α -tujeno (208)-----	58
Figura 5.21	Espectro de massa do α - pineno (194)-----	58
Figura 5.22	Espectro de massa do α -fencheno (209)-----	58
Figura 5.23	Espectro de massa do o-etiltolueno (210)-----	59
Figura 5.24	Espectro de massa do cumeno (211)-----	59
Figura 5.25	Espectro de massa do sabineno (212)-----	59
Figura 5.26	Espectro de massa do β -pineno (195)-----	59
Figura 5.27	Espectro de massa do cis-pineno (213)-----	60
Figura 5.28	Espectro de massa do p-menta-3-eno (214)-----	60
Figura 5.29	Espectro de massa do mesitileno (215)-----	60
Figura 5.30	Espectro de massa do n-decano (216)-----	60
Figura 5.31	Espectro de massa do α -felandreno (217)-----	61
Figura 5.32	Espectro de massa do α -terpineno (218)-----	61

Figura 5.33	Espectro de massa do 2,3-dimetilnonano (219)-----	61
Figura 5.34	Espectro de massa do p-cimeno (220)-----	61
Figura 5.35	Espectro de massa do pseudocimeno (221)-----	62
Figura 5.36	Espectro de massa do deshidro-4-careno (222)-----	62
Figura 5.37	Espectro de massa do β -felandreno (223)-----	62
Figura 5.38	Espectro de massa do 1,8- cineol (193)-----	62
Figura 5.39	Espectro de massa do limoneno (197)-----	63
Figura 5.40	Espectro de massa do γ -terpineno (224)-----	63
Figura 5.41	Espectro de massa do p-menta-2-4(8)-dieno (225)-----	63
Figura 5.42	Espectro de massa do n-undecano (226)-----	63
Figura 5.43	Espectro de massa do terpinoleno (227)-----	64
Figura 5.44	Espectro de massa do deshidro cis-terpineol (228)-----	64
Figura 5.45	Espectro de massa do p-menta-1,3,8-trieno (229)-----	64
Figura 5.46	Espectro de massa do terpinen-4-ol (230)-----	64
Figura 5.47	Espectro de massa do n-dodecano (231)-----	65
Figura 5.48	Espectro de massa do p-cimen-8-ol (232)-----	65
Figura 5.49	Espectro de massa do α -terpineol (233)-----	65
Figura 5.50	Espectro de massa da verbenona (234)-----	65
Figura 5.51	Espectro de massa do crisantenil acetato (235)-----	66
Figura 5.52	Espectro de massa do n-tridecano (236)-----	66
Figura 5.53	Espectro de massa do d-elemeno (237)-----	66
Figura 5.54	Espectro de massa do α -cubebeno (238)-----	66
Figura 5.55	Espectro de massa do α -ylangeno (239)-----	67
Figura 5.56	Espectro de massa do α -copaeno (240)-----	67
Figura 5.57	Espectro de massa do β -elemeno (241)-----	67
Figura 5.58	Espectro de massa do metil eugenol (242)-----	67
Figura 5.59	Espectro de massa do n-tetradecano (243)-----	68
Figura 5.60	Espectro de massa do <i>cis</i> - α -bergamoteno (244)-----	68
Figura 5.61	Espectro de massa do β -cariofileno (245)-----	68
Figura 5.62	Espectro de massa do <i>trans</i> - α -bergamoteno (246)-----	68
Figura 5.63	Espectro de massa do γ -elemeno (247)-----	69
Figura 5.64	Espectro de massa do α -humuleno (248)-----	69
Figura 5.65	Espectro de massa do α -aromadrendeno (249)-----	69

Figura 5.66	Espectro de massa do γ -muuroleno (250)-----	69
Figura 5.67	Espectro de massa do γ -gurjuneno (251)-----	70
Figura 5.68	Espectro de massa do β -(<i>cis</i>)-guaieno (252)-----	70
Figura 5.69	Espectro de massa do α -amorfenno (253)-----	70
Figura 5.70	Espectro de massa do germacreno – D (254)-----	70
Figura 5.71	Espectro de massa do valenceno (255)-----	71
Figura 5.72	Espectro de massa do α -selineno (256)-----	71
Figura 5.73	Espectro de massa do α -muuroleno (257)-----	71
Figura 5.74	Espectro de massa do n-pentadecano (258)-----	71
Figura 5.75	Espectro de massa do β -bisaboleno (259)-----	72
Figura 5.76	Espectro de massa do γ -cadineno (260)-----	72
Figura 5.77	Espectro de massa do d-cadineno (261)-----	72
Figura 5.78	Espectro de massa do <i>trans</i> -calameneno (262)-----	72
Figura 5.79	Espectro de massa do <i>trans</i> -cadina-1,4-dieno (263)-----	73
Figura 5.80	Espectro de massa do α -Z-bisaboleno (264)-----	73
Figura 5.81	Espectro de massa do α -calacoreno (265)-----	73
Figura 5.82	Espectro de massa do elemicin (266)-----	73
Figura 5.83	Espectro de massa do germacreno B (267)-----	74
Figura 5.84	Espectro de massa do óxido de cariofileno (268)-----	74
Figura 5.85	Espectro de massa do n-hexadecano (269)-----	74
Figura 5.86	Espectro de massa do ftalato de isobutila (270)-----	74
Figura 6.87	Cromatograma de F14-21 da fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	77
Figura 6.88	Espectro de massa (EMIE, 70 eV.) da fração F14-21, hentriacontano (C ₃₁)-----	77
Figura 6.89	Espectro de massa (EMIE, 70 eV.) da fração F14-21, tritriacontano (C ₃₃)-----	78
Figura 6.90	Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) da fração F14-21-----	78
Figura 6.91	Cromatograma de F22-26 da fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	79
Figura 6.92	Cromatograma de F32-36 da fração éter de petróleo do extrato hecxânico das folhas do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	79
Figura 6.93	Cromatograma de F52 da fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	80

Figura 6.94	Cromatograma de F62 da fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	80
Figura 6.95	Espectro na região do IV (NaCl) da fração F62-----	81
Figura 6.96	Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) da fração F62-----	81
Tabela 6.5	Teor dos constituintes químicos da fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	82
Figura 6.97	Espectro de massa do ciclohexilbenzeno (271)-----	83
Figura 6.98	Espectro de massa do 1-ciclohexil-3-metilbenzeno (272)-----	83
Figura 6.99	Espectro de massa do β-selineno (273)-----	83
Figura 6.100	Espectro de massa do dodecanoato de etila (274)-----	83
Figura 6.101	Espectro de massa do tetradecanoato de etila (275)-----	84
Figura 6.102	Espectro de massa do pentadecanoato de etila (276)-----	84
Figura 6.103	Espectro de massa do hexadecanoato de etila (277)-----	84
Figura 6.104	Espectro de massa do heptadecanoato de etila (278)-----	84
Figura 6.105	Espectro de massa do 9-hexadecenoato de etila (279)-----	85
Figura 6.106	Espectro de massa do octadecanoato de etila (280)-----	85
Figura 6.107	Espectro de massa do eicosonoato de etila (281)-----	85
Figura 6.108	Espectro de massa do heptacosano (282)-----	85
Figura 6.109	Espectro de massa do hentriacontano (283)-----	86
Figura 6.110	Espectro de massa do tritriacontano (284)-----	86
Figura 7.111	Espectro de massa (70 eV) de PHB-01a/PHB-01b-----	88
Figura 7.112	Espectro de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-01a/PHB-01b-----	89
Figura 7.113	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-01a/PHB-01b-----	89
Figura 7.114	Espectro na região do IV (NaCl) de PHB-01a/PHB-01b-----	90
Figura 7.115	Espectro de RMN ¹ H - ¹³ C HMBC (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-01a/PHB-01b -----	90
Figura 7.116	Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) de PHB-01a/PHB-01b---	91
Figura 7.117	Espectro de RMN ¹ H - ¹³ C HSQC (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-01a/PHB-01b -----	91
Figura 7.118	Estrutura molecular de PHB-01a e PHB-01b-----	92
Figura 7.119	Espectro de RMN ¹ H - ¹ H COSY (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-01a/PHB-01b -----	92

Figura 7.120	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-01a/PHB-01b -----	93
Figura 7.121	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-01a/PHB-01b -----	93
Figura 7.122	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-01a/PHB-01b -----	94
Tabela 7.6	Correlações $^{2,3}J_{\text{CH}}$ $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC de PHB-01a e PHB-01b-----	94
Tabela 7.7	Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-01a e PHB-01b-----	95
Figura 7.123	Espectro de massa (70 eV) de PHB-02a/PHB-02b-----	97
Figura 7.124	Espectro RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b-----	97
Figura 7.125	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b-----	98
Figura 7.126	Espectro na região do IV (NaCl) de PHB-02a/PHB-02b-----	98
Figura 7.127	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b -----	99
Figura 7.128	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b---	99
Figura 7.129	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b -----	100
Figura 7.130	Estrutura molecular de PHB-02a e PHB-02b-----	100
Figura 7.131	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b -----	101
Figura 7.132	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b -----	101
Figura 7.133	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b -----	102
Tabela 7.8	Correlações $^{2,3}J_{\text{CH}}$ $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC de PHB-02a e PHB-02b-----	102
Tabela 7.9	Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-02a e PHB-02b-----	103
Figura 7.134	Espectro de massa (70 eV) de PHB-07a/PHB-07b-----	105
Figura 7.135	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b--	106
Figura 7.136	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b-----	106
Figura 7.137	Espectro na região do IV (NaCl) de PHB-07a/PHB-07b-----	107
Figura 7.138	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b -----	107

Figura 7.139	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b---	108
Figura 7.140	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b-----	108
Figura 7.141	Estrutura molecular de PHB-07a e PHB-07b-----	109
Figura 7.142	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b-----	109
Figura 7.143	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b -----	110
Figura 7.144	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b.-----	110
Figura 7.145	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b -----	111
Figura 7.146	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b.-----	111
Tabela 7.10	Correlações $^{2,3}J_{\text{CH}} \text{ } ^1\text{H} \times ^{13}\text{C}$ HMBC de PHB-07a e PHB-07b.-----	112
Tabela 7.11	Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-07a e PHB-07b-----	113
Figura 7.147	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03 -----	116
Figura 7.148	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-03 -----	116
Figura 7.149	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03	117
Figura 7.150	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03 -	117
Figura 7.151	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03	118
Figura 7.152	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03-----	118
Figura 7.153	Espectro de massa (70 eV) de PHB-03-----	119
Figura 7.154	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03-	119
Figura 6.155	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03-	120
Figura 7.156	Estrutura molecular de PHB-03-----	120
Tabela 7.12	Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-03-----	121
Figura 7.157	Espectro de massa (70 eV) de PHB-05-----	123
Figura 7.158	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-05 -----	123
Figura 7.159	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHB-05 ----	124
Figura 7.160	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-05 -----	124
Figura 7.161	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-05	125
Figura 7.162	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-05-	125
Figura 7.163	Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-05-	126

Figura 7.164	Estrutura molecular de PHB-05-----	126
Tabela 7.13	Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-05-----	127
Figura 7.165	Espectro de massa (70 eV) de PHB-08-----	129
Figura 7.166	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-08 -----	129
Figura 7.167	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-08 -----	130
Figura 7.168	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHB-08 ----	130
Figura 7.169	Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-08-----	131
Figura 7.170	Estrutura molecular de PHB-08-----	131
Tabela 7.14	Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-08-----	132
Figura 7.171	Espectro de massa (70 eV) de PHB-06-----	133
Figura 7.172	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-06 -----	134
Figura 7.173	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHB-06 ----	134
Figura 7.174	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-06-----	135
Figura 7.175	Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-06-	135
Figura 7.176	Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-06-	136
Figura 7.177	Estrutura molecular de PHB-06-----	136
Tabela 7.15	Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-06-----	137
Figura 7.178	Espectro de massa (70 eV) de PHU-09-----	139
Figura 7.179	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHU-09-----	139
Figura 7.180	Espectro na região do IV (NaCl) de PHU-09-----	140
Figura 7.181	Espectro de RMN - DEPT 135° (125, MHz, CDCl_3) de PHU-09---	140
Figura 7.182	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHU-09-----	141
Figura 7.183	Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHU-09	141
Figura 7.184	Estrutura molecular de PHU-09-----	142
Tabela 7.16	Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHU-09-----	142
Figura 7.185	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHU-10-----	144
Figura 7.186	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHU-10----	144
Figura 7.187	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHU-10-----	145
Figura 7.188	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHU-11-----	146
Figura 7.189	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHU-11-----	146
Figura 7.190	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHU-11----	147
Figura 7.191	Estrutura molecular de PHB-10 e PHB-11-----	147
Tabela 7.17	Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-10 e PHB-11-----	148

Figura 7.192	Estrutura molecular de PHB-02aOAc e PHB-02bOAc-----	149
Figura 7.193	Espectro de massa (70 eV) de PHB-02aOAc/PHB-02bOAc-----	150
Figura 7.194	Espectro de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-02aOAc/PHB-02bOAc-----	150
Figura 7.195	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-02aOAc/PHB-02bOAc-----	151
Figura 7.196	Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) de PHB-02aOAc/PHB-02bOAc-----	151
Figura 7.197	Estrutura molecular de PHB-07aOAc e PHB-07bOAc-----	152
Figura 7.198	Espectro de massa (70 eV) de PHB-07aOAc/PHB-07bOAc-----	153
Figura 7.199	Espectro de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-07aOAc/PHB-07bOAc-----	153
Figura 7.200	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-07aOAc/PHB-07bOAc-----	154
Figura 7.201	Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) de PHB-07aOAc/PHB-07bOAc-----	154
Figura 7.202	Estrutura molecular de PHU-06OAc-----	155
Figura 7.203	Espectro de massa (70 eV) de PHU-06OAc-----	156
Figura 7.204	Espectro de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) de PHU-06OAc-----	156
Figura 7.205	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl ₃) de PHU-06OAc-----	157
Figura 7.206	Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) de PHU-06OAc-----	157
Figura 7.207	Estrutura molecular de PHB-02aOxi e PHB-02bOxi-----	158
Figura 7.208	Espectro de massa (70 eV) de PHB-02aOxi/PHB-02bOxi-----	159
Figura 7.209	Espectro de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-02aOxi/PHB-02bOxi-----	159
Figura 7.210	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-02aOxi/PHB-02bOxi-----	160
Figura 7.211	Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) de PHB-02aOxi/PHB-02bOxi-----	160
Figura 7.212	Estrutura molecular de PHB-02aOxima e PHB-02bOoxima-----	161
Figura 7.213	Espectro de massa (70 eV) de PHB-02aOxima/PHB-02bOxima---	162
Figura 7.214	Espectro de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-02aOxima /PHB-02bOxima-----	162

Figura 7.215	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-02aOxima/ PHB-02bOxima-----	163
Figura 7.216	Espectro de RMN ¹ H (500 MHz, CDCl ₃) de PHB-02aOxima/ PHB-02bOxima-----	163
Figura 7.217	Estrutura molecular de PHB-03Oxima-----	164
Figura 7.218	Espectro de massa (70 eV) de PHB-03Oxima-----	165
Figura 7.219	Espectro de RMN ¹³ C (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-03Oxima-----	165
Figura 7.220	Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl ₃) de PHB-03Oxima-----	166
Tabela 7.18	Dados de RMN ¹³ C dos derivados reacionais-----	167
Esquema 8.13	Esterificação enzimática da mistura β,a-amirina usando como biocatalisador o complexo enzimático imobilizado-----	168
Figura 8.221	Espectro de RMN ¹ H do produto da acetilação catalisado pelas enzimas imobilizadas do PHB à temperatura ambiente-----	169
Figura 8.222	Espectro de RMN ¹³ C do produto da acetilação catalisada pelas enzimas imobilizadas do PHB à temperatura ambiente-----	169
Tabela 9.19	Atividade antimicrobiana do óleo essencial do <i>P. hebetatum</i> (PHB), <i>P. heptaphyllum</i> subsp. <i>ulei</i> (PHU) e do <i>P. heptaphyllum</i> subsp. <i>heptaphyllum</i> (PHH) após 24 horas-----	170
Tabela 9.20	Atividade antimicrobiana do óleo essencial do <i>P. hebetatum</i> (PHB), <i>P. heptaphyllum</i> subsp. <i>ulei</i> (PHU) e do <i>P. heptaphyllum</i> subsp. <i>heptaphyllum</i> (PHH) após 48 horas-----	171
Tabela 9.21	Atividade larvicida do óleo essencial da resina do <i>P. hebetatum</i> (PHB) contra larvas do mosquito <i>Aedes aegypti</i> -----	171
Tabela 10.22	Coordenadas geográficas e número do registro do herbário (PZ) das espécies de Protium-----	174
Fluxograma 10.1	Obtenção dos extratos da resina do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	176
Fluxograma 10.2	Fracionamento do extrato éter de petróleo da resina do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	178
Fluxograma 10.3	Fracionamento da fração clorofórmica do extrato acetato de etila da resina do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	179
Fluxograma 10.4	Obtenção dos extratos e fracionamento do extrato hexânico da casca do lenho do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	181

Fluxograma 10.5	Obtenção dos extratos e fracionamento do extrato hexânicos das folhas do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	182
Fluxograma 10.6	Obtenção dos extratos e fracionamento dos extratos éter de petróleo e hexânico da resina do <i>P. Heptaphyllum</i> subsp. <i>ulei</i> -----	185

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO -----	1
2	CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS -----	4
2.1	Origem da família Burseraceae -----	4
2.2	Considerações botânicas sobre a família Burseraceae -----	4
2.3	Considerações botânicas sobre o gênero <i>Protium</i> -----	6
2.4	Considerações botânicas sobre a espécie <i>Protium hebetatum</i> Daly -----	6
2.5	Considerações botânicas sobre a espécie <i>Protium heptaphyllum</i> (Aublet) Marchand subsp. <i>Heptaphyllum</i> -----	8
2.6	Considerações botânicas sobre a espécie <i>Protium heptaphyllum</i> (Aublet) Marchand subsp. <i>ulei</i> (Swat) Daly -----	9
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	10
3.1	Tipos de esqueletos de triterpenos de Burseraceae e seus dados de RMN¹³C -----	10
4	BIOSSÍNTESE DE TRITERPENOS DE BURSERACEAE -----	32
4.1	Considerações gerais da biossíntese de triterpenos -----	32
4.1.1	Biossíntese do esqualeno e do (3S)-2,3-óxidoesqualeno-----	32
4.1.2	Biossíntese dos cátions dammarenila e protosterila-----	37
4.1.3	Biossíntese do esqueleto do tipo lanostano e cicloartano-----	38
4.1.4	Biossíntese do esqueleto do tipo lupano-----	39
4.1.5	Biossíntese do esqueleto do tipo ursano e oleanano-----	39
4.1.6	Biossíntese do esqueleto do tipo dammarano, eufano e tirucalano-----	40
4.1.7	Biogênese do esqueleto do tipo octanordammarano-----	41
4.1.8	Biossíntese do esqueleto do tipo hopano-----	42
4.1.9	Biossíntese do esqueleto do tipo taraxastano, friedelano e friedoursano-----	43
5	CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE TRÊS ESPÉCIES DO GÊNERO <i>PROTIUM</i> -----	44
5.1	Importância econômica dos óleos essenciais -----	45
5.2	Métodos de obtenção industrial dos óleos essenciais -----	46
5.3	Constituintes voláteis do gênero <i>Protium</i> -----	47
5.3.1	Rendimento dos óleos essenciais obtidos das espécies de <i>Protium</i> -----	48
5.3.2	Óleo essencial da resina do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	48

5.3.3	Óleo essencial da casca do lenho do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	49
5.3.4	Óleo essencial da resina do <i>P. heptaphyllum</i> (Aublet) Marchand subsp. <i>ulei</i> (Swat) Daly-----	52
5.3.5	Óleo essencial da resina do <i>P. heptaphyllum</i> (Aublet) Marchand subsp. <i>heptaphyllum</i> -----	52
6	CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA CERA EPICUTICULAR DAS FOLHAS -----	75
6.1	Extrato hexânico das folhas do <i>P. hebetatum</i> -----	75
7	DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL -----	87
7.1	Constituintes fixos da resina do <i>P. hebetatum</i> Daly -----	87
7.1.1	Triterpenos pentacíclicos-----	87
7.1.1.1	PHB-01a/PHB-01b-----	87
7.1.1.2	PHB-02a/PHB-02b-----	96
7.1.1.3	PHB-07a/PHB-07b -----	104
7.1.2	Triterpenos tetracíclicos-----	114
7.1.2.1	PHB-03-----	114
7.1.2.2	PHB-05-----	122
7.1.2.3	PHB-08-----	128
7.1.2.4	PHB-06-----	133
7.2	Constituintes fixos da resina <i>P. heptaphyllum</i> (Aublet) Marchand subsp. <i>ulei</i> (Swat) Daly -----	138
7.2.1	Determinação estrutural de PHU-09-----	138
7.3	Constituintes voláteis da resina <i>P. heptaphyllum</i> (Aublet) Marchand subsp. <i>ulei</i> (Swat) Daly -----	143
7.3.1	Determinação estrutural de PHU-10-----	143
7.3.2	Determinação estrutural de PHU-11-----	145
7.4	Derivados reacionais -----	149
7.4.1	PHB-02aOAc/PHB-02bOAc-----	149
7.4.2	PHB-07aOAc/PHB-07bOAc-----	152
7.4.3	PHU-06OAc-----	155
7.4.4	PHB-02aOxi/PHB-02bOxi-----	158
7.4.5	PHB-02aOxima/PHB-02bOxima-----	161
7.4.6	PHB-03Oxima-----	164
8	ACETILAÇÃO ENZIMÁTICA -----	168

8.1	Reação de acetilação via complexo enzimático do <i>P. hebetatum</i> Daly-----	168
9	ATIVIDADE BIOLÓGICA-----	170
9.1	Atividade antimicrobiana do óleo essencial-----	170
9.2	Atividade larvicida do óleo essencial-----	171
10	PARTE EXPERIMENTAL-----	172
10.1	Métodos cromatográficos-----	172
10.1.1	Cromatografia em coluna (CC)-----	172
10.1.2	Cromatografia em camada delgada (CCD)-----	172
10.2	Métodos físicos de análises-----	172
10.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho (IV)-----	172
10.2.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)-----	172
10.2.3	Espectrometria de massa (EM)-----	173
10.2.4	Cromatografia gasosa (CG)-----	173
10.2.5	Rotação ótica específica [a]-----	174
10.2.6	Ponto de fusão-----	174
10.3	Coletas das amostras botânicas-----	174
10.4	Obtenção dos constituintes voláteis-----	175
10.5	Isolamento dos constituintes fixos da resina do <i>P. hebetatum</i> Daly(PHB)-	175
10.5.1	Extrato éter de petróleo da resina-----	176
10.5.2	Extrato acetato de etila da resina-----	177
10.6	Isolamento dos constituintes fixos e voláteis da casca do lenho do <i>P. hebetatum</i> Daly (PHB)-----	180
10.6.1	Extrato hexânico da casca do lenho-----	180
10.7	Isolamento dos constituintes fixos das folhas do <i>P. hebetatum</i> Daly (PHB)-----	181
10.7.1	Extrato hexânico das folhas-----	182
10.8	Isolamento dos constituintes fixos da resina do <i>P. heptaphyllum</i> (Aublet) Marchand subsp. <i>ulei</i> (Swat) Daly (PHU)-----	183
10.8.1	Extrato éter de petróleo-----	183
10.8.2	Extrato hexânico-----	183
10.9	Isolamento dos monoterpenos do óleo essencial do <i>P. heptaphyllum</i> (Aublet) Marchand subsp. <i>ulei</i> Swat) Daly (PHU)-----	184
10.10	Derivados reacionais-----	184
10.10.1	PHB-02aOAc/PHB-02bOAc-----	184

10.10.2	PHB-07aOAc/PHB-07bOAc)-----	186
10.10.3	PHU-06OAc-----	186
10.10.4	PHB-02aOxi/PHB-02bOxi-----	186
10.10.5	PHB-02aOxima/PHB-02bOxima-----	187
10.10.6	PHB-03Oxima-----	187
10.11	Reação de acetilação via enzimática-----	187
10.12	Atividade biológica-----	188
10.12.1	Atividade antimicrobiana-----	188
10.12.2	Atividade larvicida contra <i>Aedes aegypti</i> -----	188
11	CONCLUSÕES-----	189
12	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DAS SUBSTÂNCIAS--	191
12.1	3-Oxoolean-12-eno ou β-amirenona (PHB-01a) e 3-Oxours-12-eno ou a- amirenona (PHB-01b)-----	191
12.2	3β-Hidroxiolean-12-eno ou β-amirina (PHB-02a) e 3β-Hidroxiurs-12- eno ou a-amirina (PHB-02b)-----	192
12.3	3β,16β-Di-hidroxiolean-12-eno ou maniladiol (PHB-07a) e 3β,16β-Di- hidroxiurs-12-eno ou breina (PHB-07b)-----	193
12.4	Ácido 3-oxotirucala-8,24-dien-21-óico (PHB-03)-----	194
12.5	Ácido 3a-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico (PHB-05)-----	194
12.6	Ácido 3a-acetoxitirucala-7,24-dien-21-óico (PHB-08)-----	195
12.7	Ácido 3a-hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico (PHB-06)-----	196
12.8	D:A-Friedoolean-3-ona ou friedelina (PHU-09)-----	197
12.9	1-Metil-4-(1-metiletilideno)ciclo-hex-1-eno ou Terpinoleno (PHU-10) e 1-Metil-4-(1-hidroxi-1-metiletil)benzeno ou p-Cimeno-8-ol (PHU-11)--	198
12.10	3β-Acetoxiolean-12-eno ou acetato de β-amirina (PHB-02aOAc) e 3β- Acetoxiurs-12-eno ou acetato de a-amirina (PHB-02bOAc)-----	199
12.11	3β,16β-Diacetoxiolean-12-eno ou acetato de maniladiol (PHB-07aOAc) e 3β,16β-Diacetoxiurs-12-eno ou acetato de breina (PHB-07bOAc)-----	200
12.12	Ácido 3a-acetoxitirucala-7,24-dien-21-óico (PHU-06OAc)-----	201
12.13	3-Oxoolean-12-eno ou β-amirenona (PHB-02aOxi) e 3-Oxours-12-eno ou a-amirenona (PHB-02bOxi)-----	201
12.14	3-(Hidroxi-imino)olean-12-eno ou oxima de β-amirina (PHB-02aOxima) e 3-(Hidroxi-imino)urs-12-eno ou oxima de a-amirina (PHB-2bOxima)-	202
12.15	Ácido 3-(hidroxi-imino)tirucala-8,24-dien-21-óico (PHB-03Oxima)-----	203



5th 5th 41

1. INTRODUÇÃO

Os recursos vegetais da Amazônia constituem uma grande atração para pesquisadores e estudiosos nas áreas da botânica, ecologia, farmacologia e fitoquímica interessados no seu conhecimento científico, assim como, no seu aproveitamento econômico de forma racional.

A Floresta Amazônica representa um extraordinário bioma, abriga uma das maiores diversidades biológicas do planeta. Geograficamente está situada em longitude da cidade Pongo Manseriche (Peru) até ao norte do Maranhão (Brasil) e em latitude do delta do Orinoco (Venezuela) ao norte do Mato Grosso (Brasil), recebendo a designação de Amazônia Continental (BOREM, 2004).

No território nacional, foram adotados os nomes Amazônia para a Floresta que ocupa os Estados do Amazonas, Pará, Amapá, Roraima, Acre e Rondônia, correspondendo a 42% do território nacional e, Amazônia Legal, criada pela lei nº. 5.806 de 06 de janeiro de 1953 que adicionou parte do Estado do Maranhão, norte do Mato Grosso e o Estado de Tocantins, totalizando 59,1% do território brasileiro (BOREM, 2004). O nome Amazônia Ocidental, criado pelo Decreto-Lei nº. 291 de 28 de fevereiro de 1967, foi usado para a flora dos Estados do Amazonas, Acre, Rondônia e Roraima. De fato essas terminologias foram estabelecidas para fins de planejamento econômico e execução de políticas públicas.

A Floresta Amazônica, onde predominam as grandes árvores características da floresta tropical úmida, por ser um grande celeiro de plantas medicinais e de espécies produtoras de óleos (essenciais e fixos), foi considerada a principal reserva florística do Brasil. Conseqüentemente, este grande laboratório natural, constitui também uma grande preocupação em relação à sua preservação (GOTTLIEB; KAPLAN, 1990).

O Estado do Acre, localizado no sudoeste da Amazônia brasileira, apresenta uma densa floresta com uma diversidade maior do que as demais regiões da Amazônia Continental. A flora acreana tem características que a diferenciaram de outras regiões da Amazônia, mostrando maiores afinidades florísticas com a Amazônia Peruana e a Boliviana do que com a própria Amazônia Legal - conforme mostraram os dados do Banco da Flora do Acre, projeto do Parque Zoobotânico (PZ) da Universidade Federal do Acre (UFAC). Os resultados desse trabalho, ainda não publicados, caracterizaram essa flora nacional como a mais importante biodiversidade nacional, fortalecendo e exigindo prioridade para sua conservação, principalmente, a área do Juruá-Envira, por apresentar uma das partes mais ricas em diversidade de espécies, com vários táxons botânicos.

A família Burseraceae representa um dos grandes táxons botânicos presente na Floresta Amazônica, sendo o gênero *Protium* o maior representante, com mais de 80% das espécies de Burseraceae (SIQUEIRA, 1991). Na região do Alto Juruá, município de Cruzeiro do Sul, Estado do Acre, foi registrado mais de 40 espécies do gênero *Protium*, conforme levantamento realizado pelo projeto do PZ da Flora do Acre.

As espécies do gênero *Protium*, na região do Alto Juruá, são conhecidas por vários nomes: breu, breu-branco, almecequeira, breu-verdadeiro. Apesar de alguns pesquisadores relacionarem os nomes almacegueira-vermelha (BANDEIRA *et al.*, 2002) e breu-vermelho (RUDIGER *et al.*, 2007) ao gênero *Protium*, nessa região, esses nomes estão relacionados ao gênero *Tetragastis* (Burseraceae). As espécies do gênero *Tetragastis* exsudam uma resina vermelha, sendo, portanto conhecidas como breu-vermelho ou almacegueira-vermelha.

A resina exsudada pelas espécies do gênero *Protium* é utilizada na medicina popular como um importante agente terapêutico, tendo propriedades anti-inflamatórias, analgésicas, expectorantes e cicatrizantes. Também é utilizada na indústria artesanal de verniz, na calafetagem de pequenas embarcações e queimada como incenso em rituais religiosos (RIBEIRO *et al.*, 1999).

Estudos farmacológicos realizados com o óleo essencial obtido das resinas de várias espécies do gênero *Protium* mostraram atividades anti-inflamatórias e antinociceptivas (SIANI *et al.*, 1999). Assim os óleos essenciais das espécies *Protium heptaphyllum*, *P. strumosum* e *P. lewellyni* revelaram ação anti-inflamatória, ao passo que, os óleos essenciais do *P. heptaphyllum* e do *P. lewellyni* apresentaram atividades nociceptivas antagônicas. O *P. heptaphyllum* reduziu de forma significativa o número de contrações abdominais induzidas por ácido acético em ratos (74%), enquanto o óleo do *P. lewellyni* produziu aumento nas contrações abdominais (14%). Estudos da atividade anti-inflamatória foram também comprovados com a resina do *P. heptaphyllum* (OLIVEIRA *et al.*, 2004) e do *P. kleinii* (OTUKI *et al.*, 2005).

A resina do *P. heptaphyllum* apresentou também atividade gastroprotetiva contra úlceras gástricas. Contudo, conforme os estudos realizados, no uso de quantidades maiores que 400 mg/kg poderá ocorrer ação antagônica (OLIVEIRA *et al.*, 2004). A resina dessa espécie foi também avaliada sua ação antidepressiva, mostrando significativo efeito sedativo (ARAGÃO *et al.*, 2006).

Outras atividades biológicas foram descritas tais como efeito antimalárico da casca do *P. glabrescens* (DEHARO *et al.*, 2001) e atividade antiprotozeário do fruto do *P. amplum* (WENIGER *et al.*, 2001).

Apesar da grande quantidade de trabalhos publicados na literatura relacionada às atividades biológicas de espécies do gênero *Protium*, poucos foram os estudos fitoquímicos. Conforme registro, foram analisadas 26 espécies, sendo treze (13) no tocante a análise do óleo essencial; dez (10) referente ao estudo fitoquímico da resina (óleo essencial e constituinte fixos) e três (03), envolvendo o estudo da resina, folhas, frutos e lenho (BANDEIRA, 2002, RUDIGER *et al.*, 2007).

Essas observações induziram a seleção do gênero *Protium* para investigação científica, tendo como principais objetivos, o isolamento e a identificação de metabólitos secundários, assim como, a análise dos constituintes voláteis. Os estudos fitoquímicos foram realizados com a resina, folhas e cascas do lenho da espécie *P. hebetatum* Daly (PHB) e da resina do *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly (PHU). Com relação ao estudo do óleo essencial, foi avaliada a composição química de três espécies: *P. hebetatum* Daly (PHB), *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly (PHU) e do *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *heptaphyllum* (PHH).

Alguns derivados reacionais foram obtidos com o intuito de comprovação e destacar, em parte, a química propriamente dita.

Finalmente, foi realizado testes antimicrobianos dos óleos essenciais da resina do PHB, PHU e PHH em cepas do *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Nycobacterium phlei* do laboratório de microbiologia da Universidade Federal do Acre e, analisado a atividade larvicida do óleo da resina do PHB, em larvas do mosquito *Aedes aegypti*.

CAPÍTULO 2.

CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS

2 CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS

2.1 Origem da família Burseraceae

A utilização de material fóssil, a sua datação e a utilização dos recursos da filogenia molecular possibilitaram esclarecer as origens da família Burseraceae. Os estudos da filogenia molecular mostraram que a família Burseraceae tem características muito próximas da família Anacardiaceae, sendo considerada como parente próximo (irmã). No período geológico Eoceno, por volta de 60 mil anos atrás, a família Anacardiaceae divergiu originando na América do Norte a família Burseraceae. Nesse período ocorreu a migração para as regiões tropicais e subtropicais do globo terrestre (Fig. 2.1). Com relação à tribo Protieae, existem fortes evidências de que foi originada na América do Sul (WEEKS *et.al.*, 2005).

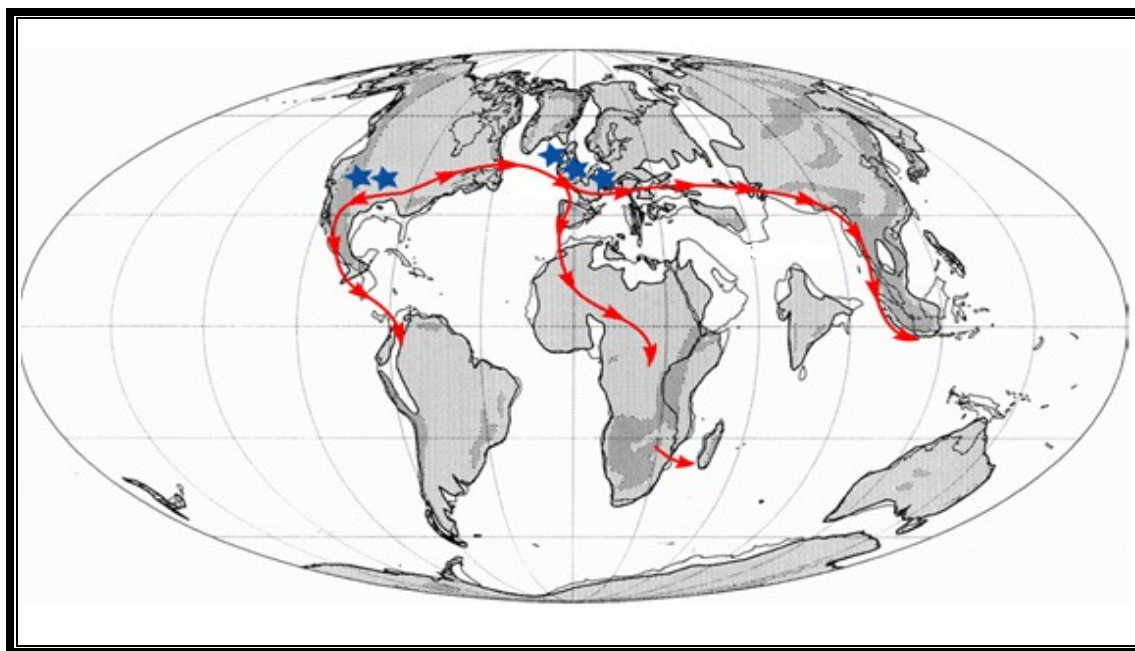


Figura 2.1 - Mapa mundial em meados do Eoceno representando a rota da expansão da família Burseraceae (WEEKS *et. al.*, 2005).

2.2 Considerações botânicas sobre a família Burseraceae

Até recentemente a família Burseraceae foi considerada como pertencente à Ordem Rutales e dividida em 21 gêneros com três tribos: Protieae com quatro gêneros, Boswellieae com oito gêneros e Canarieae com nove gêneros e aproximadamente 600 espécies (KHALID, 1983, apud SIANI *et al.*, 2004). Baseado em dados da sequência de DNA, a família Burseraceae foi reclassificada na Ordem Sapindales, classe dicotiledônea e subclasse Rosidae. A família foi dividida em 18 gêneros e aproximadamente, 700 espécies, distribuídas em três tribos: Bursereae com sete gêneros; Canarieae com oito gêneros e Protieae com três gêneros.

A tribo Bursereae foi dividida em duas subtribos: a Burserinae com dois gêneros e a Boswelliinae com cinco gêneros (Quad. 2.1). Todas as tribos têm representantes nas regiões dos trópicos e subtropicais dos continentes americano, africano e indo-asiático (WEEKS *et al.*, 2005).

Tribo Bursereae	Localização Geográfica
Subtribo Burserinae	
Gêneros <i>Bursera</i> Jacq. (100 spp)	Caribe, México e América do Sul e Central
<i>Commiphora</i> Jacq. (190 spp)	África, Índia e América do Sul
Subtribo Boswelliinae	
Gêneros <i>Aucoumea</i> Pierre. (1 sp.)	África
<i>Beiselia</i> Forman (1 sp.)	México
<i>Boswellia</i> Roxb. (30 spp.)	África, Arábia e Índia
<i>Triamma</i> Hook (1 sp.)	Malásia
<i>Garuga</i> Roxb. (4 spp.)	Índia e Ásia
Tribo Canarieae	
Gêneros <i>Canarium</i> L. (105 spp.)	Ásia, Malásia e África
<i>Dacryodes</i> Vahl. (66 spp.)	Caribe, México, América do Sul e Central, Ásia e África
<i>Haplolobus</i> H. J. Lam. (22 spp.)	Malásia
<i>Pseudodacryodes</i> R. Pierre (1 sp.)	África Central
<i>Rosselia</i> Forman (1 sp.)	Islândia e Nova Guiné
<i>Santiria</i> Blume (24 spp.)	Malásia, Filipinas, Nova Guiné, Ilhas Molucas e África
<i>Scutinanthe</i> Thwaites (2 spp.)	Síria, Malaia, Sumatra, Bósnia, Malaia e Mianmar
<i>Trattinnickia</i> Willd. (13 spp.)	América Central e do Sul
Tribo Protieae	
Gêneros <i>Crepidospermum</i> Hook. f. (6 spp)	América do Sul
<i>Protium</i> Burm. f. (150 spp.)	México, América Central e do Sul, África, Ásia
<i>Tetragastris</i> Gaertn. (9 spp.)	América Central e do Sul

Quadro 2.1 - Tribos, subtribos e gêneros da família Burseraceae, com o número de espécies e suas ocorrências geográficas (WEEKS *et al.*, 2005).

A família Burseraceae é constituída de árvore de pequeno porte, como arbustos, mas algumas espécies podem atingir o pico de cobertura da floresta. Quase todos os gêneros apresentam uma resina aromática, constituída principalmente de óleo essencial (BANDEIRA *et al.*, 2001; CRUZ-CANIZARES *et al.*, 2005) e triterpenos (MAIA *et al.*, 2000; SUSUNAGA *et al.*, 2001; LIMA *et al.*, 2005; RUDIGER *et al.*, 2007). As folhas (Fig. 2.2, p. 7) são alternas (A, uma folha por nó) ou raramente opostas (B, duas folhas por nó), compostas imparipenadas (C, folha formada pela união de folíolos com número ímpar).

Os folíolos, muitas vezes, têm pulvínulo (intumescimento na base do folíolo de uma folha composta) e margem inteira (D, lisa sem recorte) ou serrilhada (E, com dentes agudos inclinados para o ápice).

As inflorescências podem ocorrer como racemos (F), panículas (G) ou pseudoespigas (H). As flores são unissexuadas e muito pequenas, nunca passando de 5 mm, de cor creme, amarelada ou esverdeada, raramente avermelhada (I). As flores têm 3 a 5 sépalas, normalmente unidas e 3 a 5 pétalas, livres ou unidas. Um disco está sempre presente com 6 a 10 estames. Os frutos são drupáceos; às vezes, capsulares; muitas vezes, oblíquos. O pirênio (endocarpo com a semente) está envolto por polpa de cor branca, que se destaca devido à cor vistosa das válvulas ou columela (RIBEIRO *et al.*, 1999).

2.3 Considerações botânicas sobre o gênero *Protium*

São árvores ou arbustos com canais produtores de resina aromática (breu). As folhas (Fig. 2.2, p. 7) são alternas (A), compostas imparipinadas (C), com pulvínulos e pulvino na base dos folíolos e dos pecíolos (haste que liga a folha ao caule), respectivamente, normalmente flexionados. As folhas e ramos glabros, (inteiramente lisos e desprovidos de pelos). Em geral têm raiz escova ou com a base reta, sapopema ou raízes superficiais (RIBEIRO *et al.*, 1999). Os frutos são drupáceos (semelhantes à drupa, tipo de fruto carnoso com uma semente), deiscentes (frutos que se abrem quando secos) com 4 ou 5 lóculos (cavidade onde se encontra a semente), sendo de 1 a 3 desenvolvidos, globosos, ovóides, elipsóides ou oblongos, geralmente vermelhos quando maduros e raramente verde ou vináceo, com superfície lisa ou rugosa; brilhante ou opaco. As valvas (cada uma das peças em que se abrem longitudinalmente, como as vagens e outros frutos deiscentes) podem ser internamente brancas, rosadas ou avermelhadas (MELO *et al.*, 2007).

2.4 Considerações botânicas sobre a espécie *Protium hebetatum* Daly

São árvores de 40 a 50 m de altura, com caule e ramos resinosos, raiz sapopema (J) (Fig. 2.3, p. 8), hábitat de solo argiloso. Os frutos são de globosos a ovados com ápice obtuso (K), deiscentes, abrindo-se geralmente por 3 ou 4 valvas, internamente brancas, 3 ou 4 lóculos, sendo de 1 a 3 desenvolvidos. Exocarpo é liso, brilhante, verde e glabro. O mesocarpo é delgado, verde-claro, arilóide carnoso, esbranquiçado envolvendo totalmente o pirênio. O pirênio amplamente obovado com ápice (mesma forma da ovada, mas, neste caso, a parte mais larga é próxima ao ápice). O endocarpo é fino e quebradiço, de coloração vinhaça

ou quase enegrecido. Folha composta imparipinada (L), acuminada, com margens ondulantes e muitas texturas (M), apresentando vários folíolos.

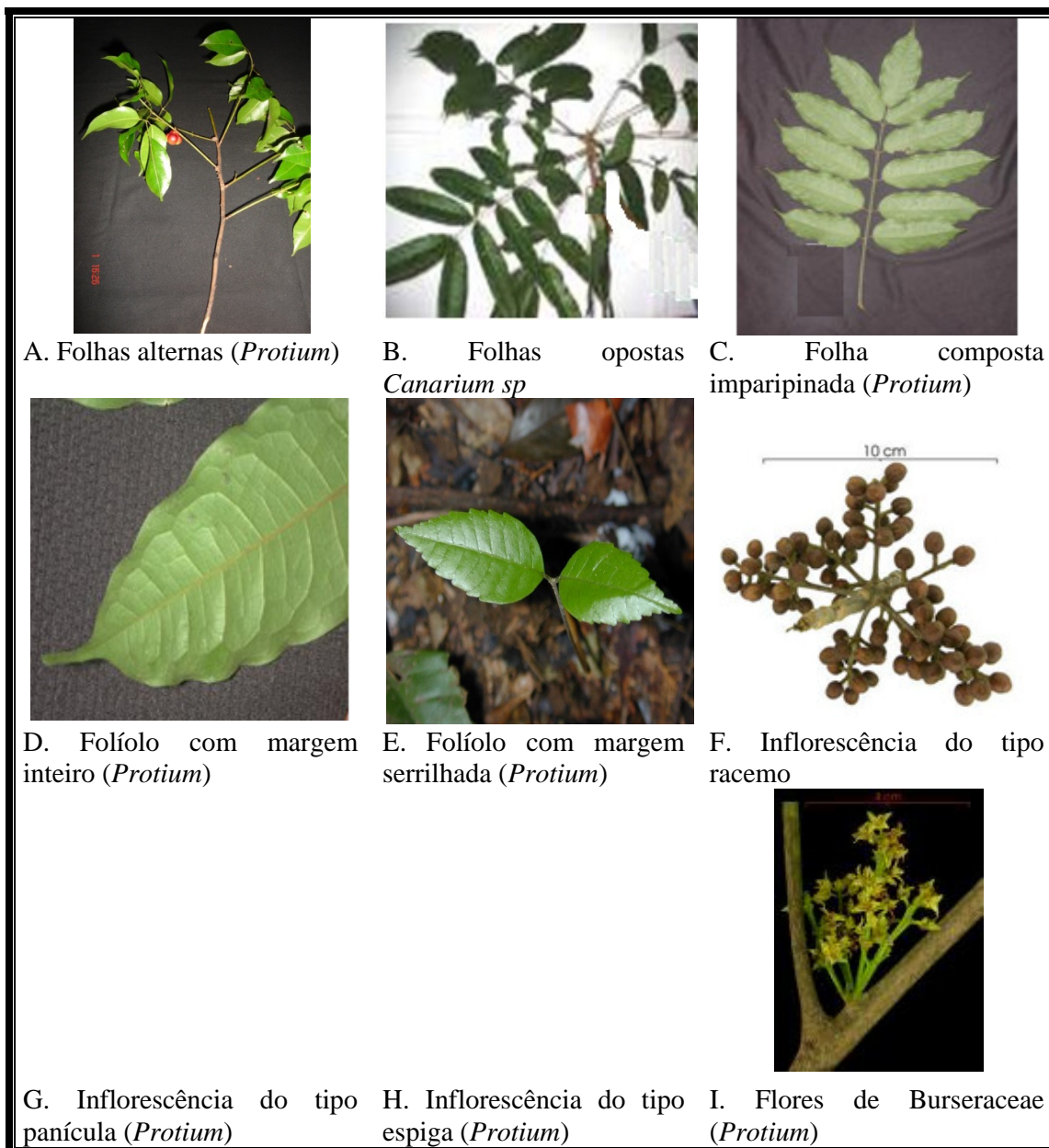


Figura 2.2 - Morfologia das folhas, inflorescências e frutos da família Burseraceae. (Fotos obtidas da internet)

Foto B <http://www.vinv.ucr.ac.cr/herbario/Vertodaslasplantas_1_2.html> em 20/10/2010

Foto C/D <<http://www.discoverlife.org/mp/20o?search=Burseraceae>> em 20/02/2010

Foto E- <http://www.msu.edu/~vriesend/all_seedlings.htm> em 20/02/2010

Foto F- <http://www.discoverlife.org/mp/20p?see=I_sp466&res=640> em 25/02/20010

Foto I- <http://striweb.si.edu/esp/tesp/plant_images_p.htm> em 20/10/2010

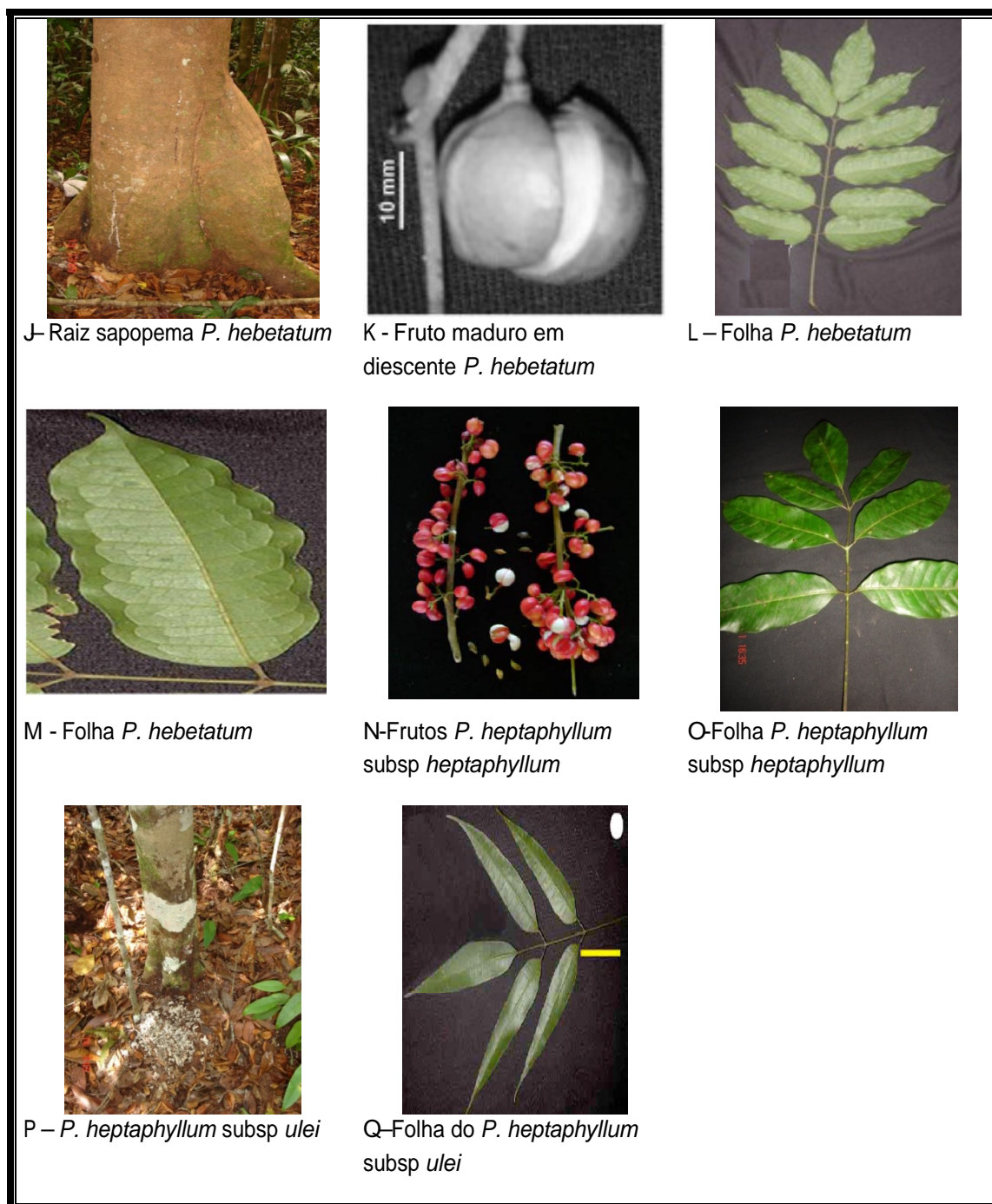


Figura 2.3 - Características morfológicas das espécies *Protium hebetatum*, *P. heptaphyllum* subsp. *heptaphyllum* e do *P. heptaphyllum* subsp. *ulei*. (Foto K, MELO *et al.*, 2007)

Fotos L, M, O e Q - <<http://www.discoverlife.org/mp/20o?search=Burseraceae>> em 20/02/2010
Foto N- <[HTTP://frutasraras.sites.uol.com.br/protiumhept.htm](http://frutasraras.sites.uol.com.br/protiumhept.htm)> em 20/02/2010

2.5 Considerações botânicas sobre a espécie *Protium heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *heptaphyllum*

São árvores de 20 a 30 m de altura com caule e ramos resinosos, hábitat de floresta densa e raiz com base reta. Flores esverdeadas com anteras amarelas, pequenas, abundantes, dispostas em panículas. Fruto de 2,3 cm de comprimento, deiscente assimetricamente ovado, glabro, de coloração verde, quando imaturo, e vermelha, quando maduro (N) (Fig. 2.3, p. 8). Sementes pretas envoltas por arilo branco. As folhas compostas imparipinadas (O), de 5 a 7 folíolos, margem inteira, apresentando os folíolos levemente discolor (duas cores diferentes), com a face adaxial (superior) mais escura, aculeado.

2.6 Considerações botânicas sobre a espécie *Protium heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly

São arbustos de 5 a 10 m de altura, com caule e com ramos resinosos, raízes com base reta (P), hábitat de floresta de campina de solo arenoso (Fig. 2.3, p. 8). Folha lanceolada (Q), glabro com a face abaxial (inferior) que reflete a luz, composta imparipinada, com poucos pares de folíolos 3, no máximo 4, verde escuro na face adaxial (superior) e verde pálido abaxial (inferior), margem inteira, apresentando pequenas ou poucas nervuras. Flores pendiceladas, odoríferas, sépalas e pétalas creme-esverdeadas ou vináceas, estames amarelos. Fruto imaturo verde, tornando-se roxo quando maduro, contém de 1 a 3 sementes cobertas com polpa branca.



1-10:57

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tipos de esqueletos de triterpenos de Burseraceae e seus dados de RMN¹³C

Os triterpenóides são metabólitos secundários de origem da flora e da fauna terrestre e marinha, de ocorrência livre, assim como na forma de éter, éster e glicosídeos. São compostos isoprenóides com trinta átomos de carbono, que podem apresentar o esqueleto de carbono acíclico, mono, di, tri, tetra ou pentacíclico. Os pentacíclicos são os constituintes dominantes seguidos dos tetracíclicos, e que têm sido amplamente investigados (MAHATO; KUNDU, 1994).

Os primeiros triterpenos acíclico e dicíclico foram isolados da flora e da fauna marinha, respectivamente. Da alga *Botryococcus braunii* (MAXELL *et al.*, 1968), foi isolado o triterpeno acíclico 10-etil-2,6,10,13,17,21-hexametildocosano ou C₃₀-Botriococcano (**1**), pertencente ao esqueleto do tipo botriococcano (Fig. 3.4). Do molusco *Collisella limatula*, muito comum nos mares da Califórnia, foi isolado a limatulona (**2**), o primeiro triterpeno dicíclico (PAWLIK *et al.*, 1986).

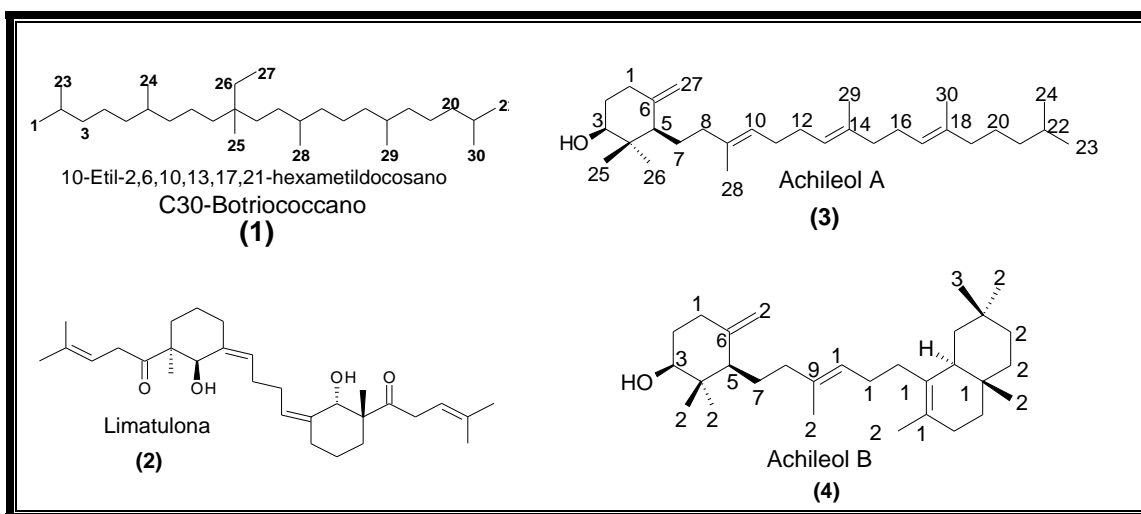


Figura 3.4 - Primeiros triterpenos acíclico, monocíclico, dicíclico e tricíclico

Da flora terrestre, a partir da espécie *Achillea odorata* (Compositae), foi isolado o Achilleol A (**3**), como primeiro triterpeno monocíclico (BARRERO *et al.*, 1989). No ano seguinte, foi isolado da mesma espécie o triterpeno tricíclico Achileol B (**4**) (BARRERO *et al.*, 1990).

Centenas de outros triterpenóides foram isoladas de espécies vegetais e animais, sendo distribuídos em, aproximadamente, 200 diferentes tipos de esqueletos de carbono, principalmente tetracíclicos e pentacíclicos (WU *et al.*, 2008).

Uma pesquisa realizada no período de 1980 a 2008, nos bancos de dados do Scielo, SciFinder, Science Direct, consultados por meio da palavra Burseraceae, revelou que os triterpenos isolados desta família foram distribuídos em treze diferentes tipos com esqueletos tetracíclicos e pentacíclicos (Fig. 3.5).

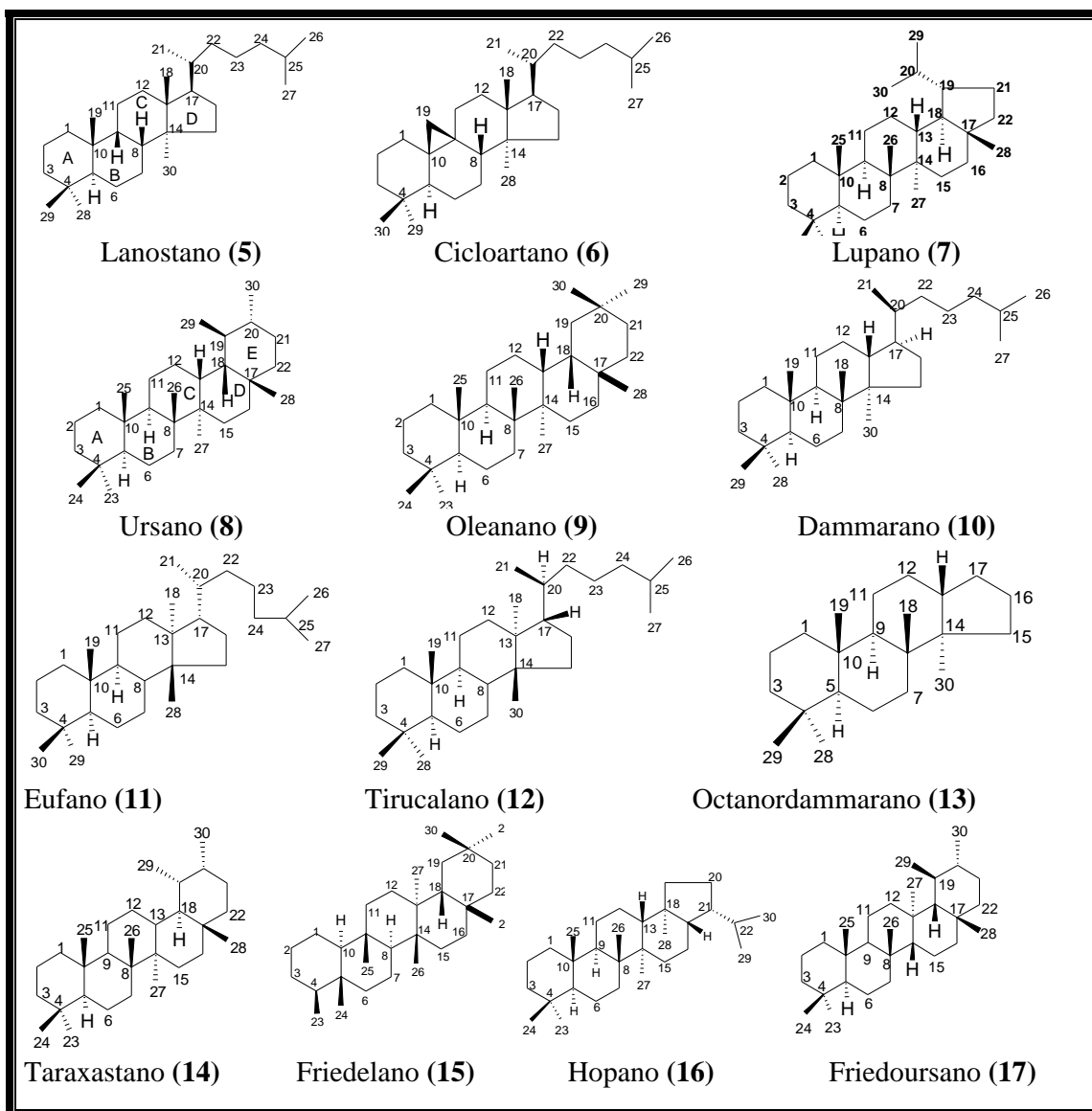


Figura 3.5 - Tipos de triterpenos isolados de espécies da família Burseraceae.

Usando as mesmas fontes de pesquisa foi realizado um levantamento bibliográfico, tendo como objetivo catalogar os dados espectrais de RMN ^{13}C dos triterpenos tetracíclicos e pentacíclicos isolados e derivados das espécies da família Burseraceae, considerando o período de 1980 a 2008 (Tab. 3.1, p. 16). Nesta tabela consta também o nome dos triterpenos isolados, derivados e a citação bibliográfica dos respectivos dados de RMN ^{13}C .

A investigação revelou que 36 espécies de Burseraceae permitiram o isolamento de triterpenos, totalizando 140 compostos. Deste total, 25 não foram registrados os dados de RMN ^{13}C . Os compostos β -amirina e α -amirina foram os triterpenos encontrados com maior frequência, estando presentes em 22 espécies. A série ursano apresentou o maior número de compostos (33), seguido dos oleananos (20), dammaranos (18), octanordammaranos (12), tirucalanos (11), cicloartano (9), lupano (8). Friedoursano foi à série que apresentou à menor frequência, com apenas um composto isolado da espécie *Canarium zeylanicu* (LEE *et al.*, 2004), conforme mostra o gráfico 3.1.

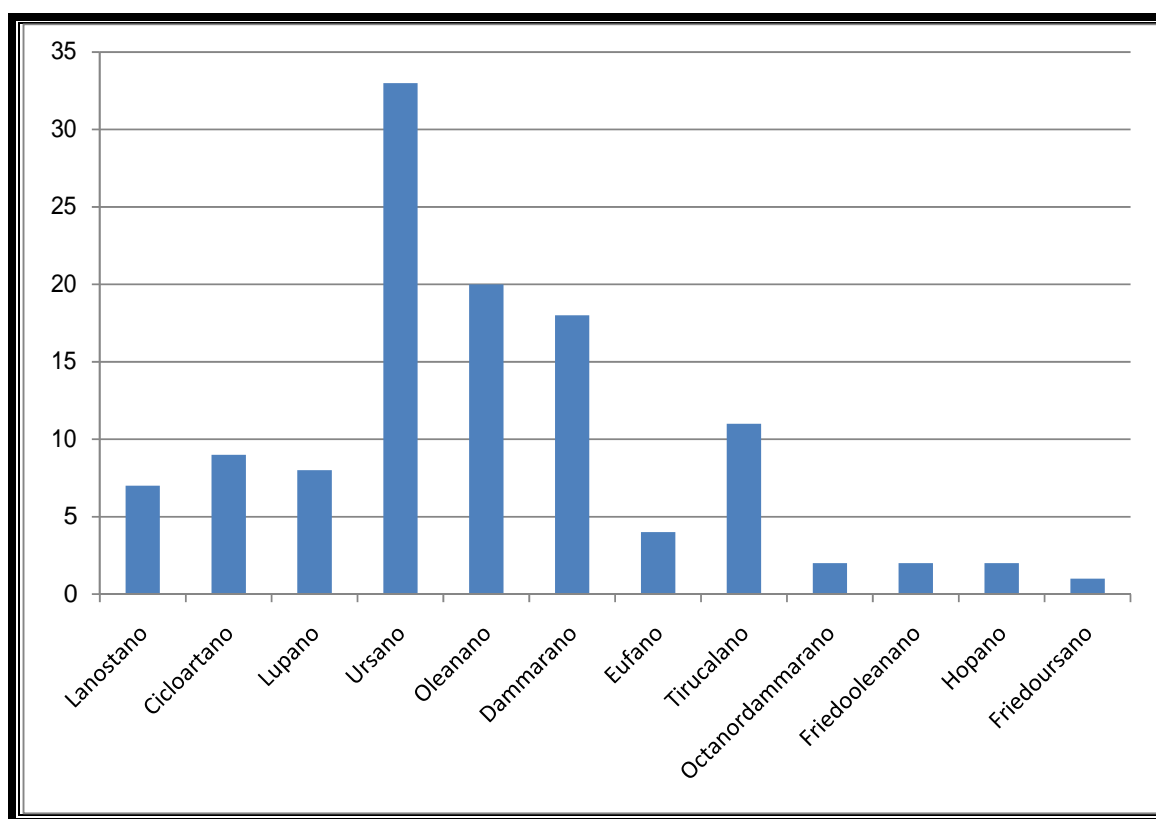
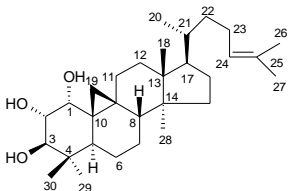
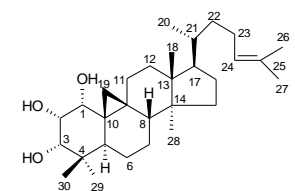
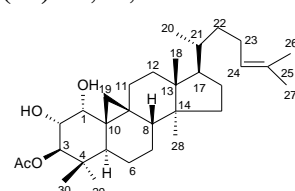
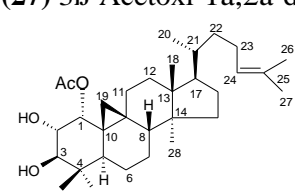
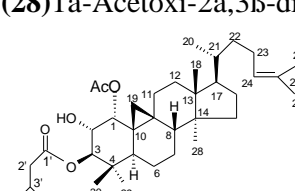
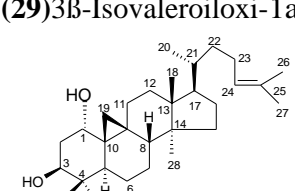
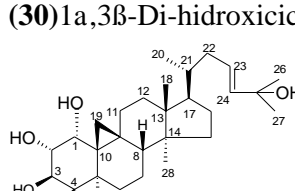


Gráfico 3.1- Distribuição dos triterpenos em seus respectivos esqueletos carbônicos isolados de Burserácea no período de 1980 a 2008.

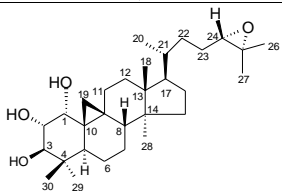
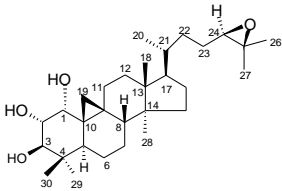
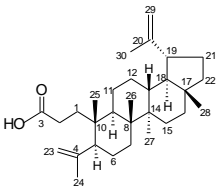
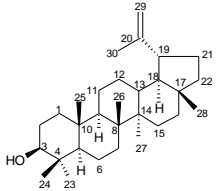
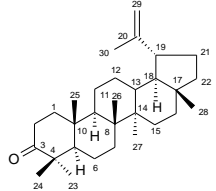
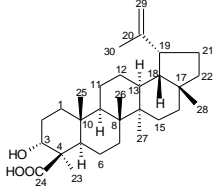
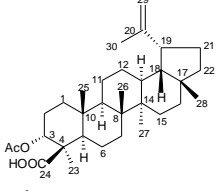
Tabela 3.1 - Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃).

	C	(18)	(19)*	(20)	(21)*	(22)*	(23)*	(24)
	1	34,2	34,3	33,5	30,1	73,4	71,9	73,5
	2	34,3	34,1	33,5	20,4	75,5	75,0	76,6
	3	218,9	218,6	218,5	85,9	73,9	74,1	74,8
	4	46,9	46,9	47,0	37,6	35,4	35,3	36,1
	5	45,4	45,4	42,3	42,9	39,1	40,6	39,7
(18) Ácido 20(R)24(E)-3-oxo-9β-lanosta-7,24-dien-26-óico						SILVA <i>et al.</i> , 1990		
	6	22,9	23,1	67,8	23,1	19,9	19,9	20,0
	7	121,4	121,6	120,3	121,6	27,9	27,9	28,0
	8	148,6	148,4	152,5	148,4	130,0	129,9	130,2
	9	52,9	52,4	53,5	48,6	138,4	137,6	138,4
	10	35,7	35,8	33,4	35,7	42,2	41,6	42,1
	11	20,7	20,8	19,0	22,9	21,3	21,1	21,4
(19) 20(R)24(E)-3,23-Dioxo-9β-lanosta-7,24-dien-26-oato de metila*						SILVA <i>et al.</i> , 1990		
	12	33,0	33,1	32,9	33,3	24,7	24,8	24,8
	13	43,9	44,1	43,9	43,7	44,5	44,4	44,5
	14	51,8	51,9	51,1	52,9	50,1	50,0	50,1
	15	34,0	34,1	34,0	35,4	30,7	30,8	30,9
	16	28,2	28,4	27,8	28,7	30,7	30,6	30,7
	17	52,3	51,9	52,4	54,0	50,3	50,3	50,3
(20) Ácido 20(R)24(E)-6β-acetoxi-3-oxo-9β-lanosta-7,24-dien-26-óico						SILVA <i>et al.</i> , 1990		
	18	22,3	22,4	21,3	23,8	15,6	15,7	15,6
	19	23,0	23,1	24,6	24,5	24,8	24,6	24,9
	20	36,0	33,3	35,8	33,5	36,1	36,1	36,5
	21	18,1	19,4	18,1	18,4	18,6	18,5	18,6
	22	34,5	53,0	34,4	40,5	36,2	36,2	36,3
	23	25,9	202,1	25,8	79,0	25,5	25,7	25,6
(21) 20(R)24(E)-3a-Metoxi-9β-lanosta-7,24-dieno-23,26-óxido-26-ona*						SILVA <i>et al.</i> , 1990		
	24	145,6	132,8	145,3	149,7	125,1	125,1	125,1
	25	126,6	140,0	126,7	129,4	130,8	130,7	130,8
	26	173,3	168,1	173,1	174,4	25,5	25,5	25,6
	27	11,8	14,3	11,8	10,6	17,5	17,5	17,5
	28	27,9	27,9	29,2	28,7	18,3	18,3	18,5
	29	21,2	21,3	20,5	23,8			
(22) 2a,3β-Diacetoxi-1a-hidroxi-29-norlanosta-8,24-dieno*						PROVAN; WATERMAN, 1988		
	30	27,3	27,3	25,5	30,9	14,7	14,7	14,9
	MeO		52,5		56,8			
	C=O			170,6		170,5	170,4	
	C=O					170,2	170,4	
	C=O						170,2	
	MeC			20,9		20,9	20,7	
(23) 1a,2a,3β-Triacetoxi-29-norlanosta-8,24-dieno*						PROVAN; WATERMAN, 1988		
	Me					20,8	20,7	
	MeC						20,7	
(24) 1a,2a,3β-Tri-hidroxi-29-norlanosta-8,24-dieno						PROVAN; WATERMAN, 1988		

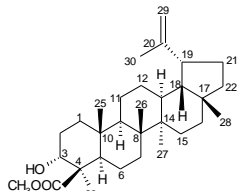
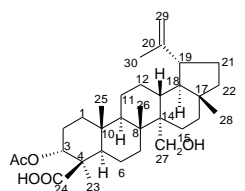
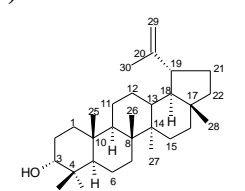
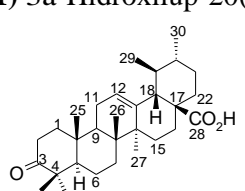
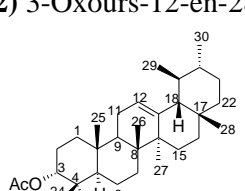
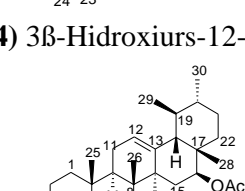
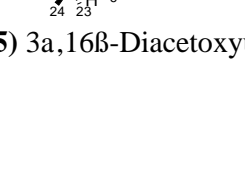
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(25)	(26)	(27)	(28) ^a	(29)	(30)	(31) ^b
	1	75,3	77,9	75,8	77,8	75,8	73,7	76,0
	2	72,5	67,9	71,6	71,9	71,6	36,6	73,1
	3	78,1	81,9	80,5	77,8	80,2	73,8	77,7
	4	40,1	39,7	40,0	40,8	40,0	40,5	40,8
	5	39,3	33,4	38,9	41,5	38,9	39,5	39,8
(25) 1a,2a,3β-Tri-hydroxicicloartan-24-eno						SHEN <i>et al.</i> , 2007		
	6	20,6	20,5	20,6	21,4	20,6	20,8	21,1
	7	25,6	25,4	25,5	25,9	25,4	25,8	25,9
	8	47,9	47,6	47,9	47,5	47,9	48,0	48,0
	9	20,3	20,4	20,4	21,2	20,3	20,8	20,0
	10	29,0	29,6	29,4	30,3	28,7	30,3	30,0
	11	26,1	26,0	26,1	27,3	26,0	26,1	26,1
(26) 1a,2a,3a-Tri-hydroxicicloartan-24-eno						SHEN <i>et al.</i> , 2008		
	12	32,7	32,7	32,7	33,7	32,6	32,8	32,9
	13	45,1	45,1	45,2	45,9	45,1	45,1	45,4
	14	48,8	48,8	48,8	49,8	48,7	48,7	49,1
	15	35,7	35,6	35,7	36,2	35,7	35,7	35,8
	16	28,1	28,1	28,1	28,7	28,1	28,1	28,2
	17	52,2	52,2	52,3	53,0	52,2	52,3	52,3
	(27) 3β-Acetoxy-1a,2a-di-hydroxicicloartan-24-eno						SHEN <i>et al.</i> , 2008	
	18	18,1	18,0	18,1	18,3	18,1	18,2	18,3
	19	29,4	29,1	29,7	28,5	29,4	30,0	29,3
	20	35,9	35,9	35,9	36,7	35,8	35,9	36,7
	21	18,2	18,2	18,2	18,6	18,2	18,2	18,5
	22	36,3	36,3	36,3	37,1	36,3	36,3	39,7
	23	24,9	24,9	24,9	25,5	24,9	24,9	128,5
	(28) 1a-Acetoxy-2a,3β-di-hydroxicicloartan-24-eno						SHEN <i>et al.</i> , 2008	
	24	125,2	125,2	125,2	126,0	125,2	125,2	137,1
	25	131,0	130,9	130,9	131,3	130,9	131,0	81,1
	26	17,7	17,6	17,7	17,7	17,6	17,6	25,1
	27	25,7	25,7	25,7	25,9	25,7	25,7	25,3
	28	19,4	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4
	29	25,6	26,0	25,6	26,3	25,5	25,1	26,5
	(29) 3β-Isovaleroiloxi-1a,2a-di-hydroxicicloartan-24-eno						SHEN <i>et al.</i> , 2008	
	30	14,2	20,3	15,3	14,9	15,4	13,0	15,1
	C=O				172,8	170,2		
	C=O							
	MeC				21,2	21,3		
	MeC							
(30) 1a,3β-Di-hydroxicicloartan-24-eno						SHEN <i>et al.</i> , 2008		
	1'					175,0		
	2'					43,8		
	3'					29,7		
	4'					22,4		
	5'					22,5		
(31) 1a,2a,3β,25-Tetra-hydroxicicloartan-24-eno						SHEN <i>et al.</i> , 2007		

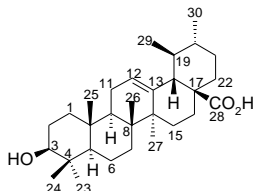
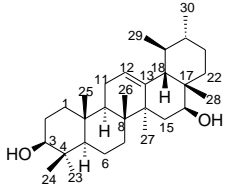
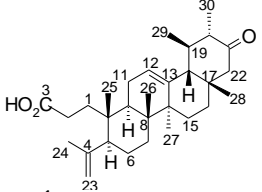
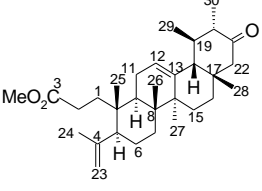
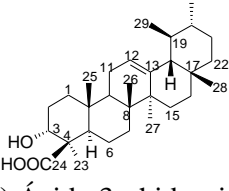
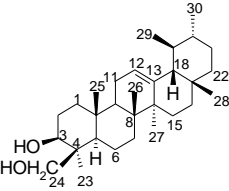
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)*
	1	75,3	75,3	35,4	38,6	39,6	33,8	34,5
	2	72,5	72,5	29,7	27,3	34,1	26,3	23,8
	3	77,2	77,2	181,0	78,9	217,9	71,0	77,2
	4	40,1	40,1	149,1	38,8	47,3	47,5	46,0
	5	39,0	39,0	51,9	55,2	55,0	49,0	49,6
(32) 24S,25-Epoxi-1a,2a,3β, tri-hidroxicicloartano							SHEN <i>et al.</i> , 2007	
	6	20,6	20,6	26,2	18,2	19,6	19,6	19,6
	7	25,5	25,5	34,3	34,2	33,6	34,1	34,1
	8	47,9	47,9	42,1	40,7	40,9	40,8	40,8
	9	19,9	19,9	42,3	50,3	49,8	49,7	50,5
	10	28,7	28,7	40,7	37,1	36,9	37,8	37,7
	11	25,7	25,7	23,0	20,8	21,5	21,1	21,0
(33) 24R,25-Epoxi-1a,2a,3β, tri-hidroxicicloartano							SHEN <i>et al.</i> , 2007	
	12	32,6	32,6	26,6	25,0	25,2	25,2	25,2
	13	45,0	45,0	39,7	38,0	38,2	38,0	38,8
	14	48,6	48,6	44,8	42,7	42,9	42,9	42,9
	15	35,5	35,5	29,0	27,4	27,4	27,4	27,4
	16	27,9	27,9	37,0	35,5	35,6	35,5	35,6
	17	52,0	52,1	44,5	42,9	42,9	43,0	43,0
(34) 3,4-Secolup-4(23),20(29)-dien-3-óico							ALBURQUERQUE <i>et al.</i> , 2007	
	18	18,0	18,0	49,8	48,2	48,3	48,2	48,2
	19	29,3	29,3	49,5	47,9	47,9	48,0	47,9
	20	35,6	35,8	152,4	150,8	150,7	151,0	150,9
	21	18,1	18,0	31,4	29,8	29,9	29,8	30,0
	22	32,4	32,6	41,5	39,9	40,0	40,0	40,0
	23	25,4	25,5	114,9	27,9	26,6	24,1	23,8
(35) 3β-Hidroxilup-20(29)-eno ou Lupeol							REYNOLDS <i>et al.</i> , 1986	
	24	68,6	64,8	21,6	15,3	21,0	183,0	182,9
	25	58,3	58,0	24,8	16,0	15,8	13,4	12,4
	26	18,5	18,4	17,5	15,9	15,9	15,9	15,9
	27	24,7	24,7	16,0	14,5	14,4	14,5	14,1
	28	19,2	19,2	19,5	17,9	18,0	18,0	18,0
	29	25,5	25,5	111,0	109,3	109,2	109,3	109,3
(36) 3-Oxolup-20(29)-eno ou Lupenona							AHMAD; RAHMAN, 1994	
	30	14,2	14,2	20,8	19,2	19,3	19,3	19,3
	C=O							170,5
	C=O							21,4
	MeC							
	MeC							
	MeC							
(37) Ácido 3a-hidroxilup-20(29)-en-24-óico							CULIOLI <i>et al.</i> , 2003	
	1'							
	2'							
	3'							
	4'							
	5'							
	6'							
(38) Ácido 3a-Acetoxilup-20(29)-en-24-óico*							CULIOLI <i>et al.</i> , 2003	

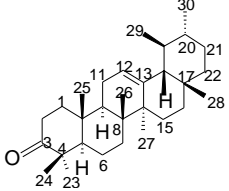
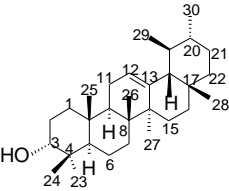
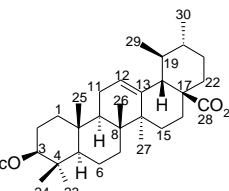
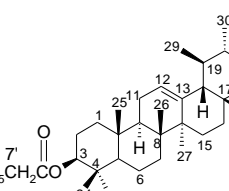
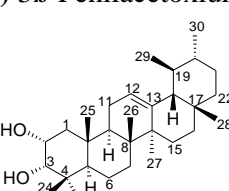
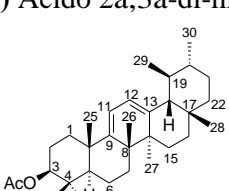
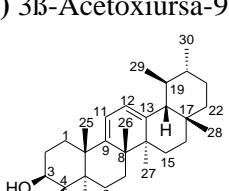
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(39)*	(40) ^c	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)*	
 <p>(39) 3a-Hidroxilup-20(29)-en-24-oato de metila *</p>	1	33,9	33,6	32,5	39,6	34,5	38,7	32,6	
	2	26,4	25,7	25,3	34,7	23,6	27,2	22,7	
	3	71,1	73,9	76,4	216,6	73,4	78,3	78,1	
	4	47,6	37,3	37,6	47,4	46,7	38,7	36,3	
	5	48,9	47,5	48,2	55,6	50,6	55,2	49,2	
CULIOLI <i>et al.</i> , 2003									
 <p>(40) Ácido 3a-acetoxi-27-hidroxilup-20(29)-eno-24-óico</p>	6	19,8	19,3	18,4	20,1	19,6	18,3	18,1	
	7	34,1	33,8	34,4	33,2	33,1	32,9	32,3	
	8	40,8	42,5	41,1	39,7	40,0	40,0	40,2	
	9	49,7	49,4	50,4	47,4	46,8	47,7	46,6	
	10	37,6	40,6	37,3	37,1	37,4	36,9	36,8	
	11	21,1	20,7	21,2	24,0	23,4	23,3	23,2	
RAHMAN <i>et al.</i> , 2005									
 <p>(41) 3a-Hidroxilup-20(29)-eno ou Epilupeol</p>	12	25,2	26,7	25,3	125,7	124,5	124,3	125,3	
	13	38,1	37,0	38,0	139,6	139,5	139,3	137,5	
	14	42,9	46,3	43,0	42,9	42,3	42,0	43,9	
	15	27,4	29,4	27,6	28,9	26,5	28,7	33,8	
	16	35,6	34,2	35,8	25,2	28,1	26,6	70,8	
	17	43,0	46,3	43,2	47,7	33,8	33,7	37,6	
	SOUZA <i>et al.</i> , 2001								
 <p>(42) 3-Oxours-12-en-28-óico ou Ácido ursônico</p>	18	48,2	50,1	48,2	53,9	59,2	58,9	60,8	
	19	48,0	48,9	48,2	40,1	39,6	39,6	39,5	
	20	151,0	150,3	151,2	39,8	39,7	39,6	39,4	
	21	29,9	28,9	29,9	31,4	31,2	31,2	30,5	
	22	40,0	37,0	40,2	37,7	41,5	41,5	35,4	
	23	24,0	23,4	28,2	27,0	23,6	28,1	27,8	
	IBRAHIM <i>et al.</i> , 2008								
	 <p>(43) Ácido 3a-acetoxiurs-12-en-24-óico</p>	24	177,7	178,5	22,4	21,7	182,3	15,6	22,6
25		13,3	14,5	16,4	15,4	13,3	15,6	15,5	
26		15,9	15,5	16,2	17,6	16,9	16,8	16,8	
27		14,5	59,6	14,7	24,1	23,2	23,3	24,4	
28		18,0	13,0	18,2	180,3	28,2	28,1	21,4	
29		109,3	109,2	109,6	17,8	17,4	17,4	17,6	
BELSNER <i>et al.</i> , 2000									
30		19,3	18,7	19,5	21,9	21,3	21,3	21,3	
MeO		51,1							
C=O			170,9				170,3		170,9
MeC		21,0				21,3		21,2	
LIMA <i>et al.</i> , 2004									
 <p>(44) 3β-Hidroxieurs-12-eno ou a-Amirina</p>	LIMA <i>et al.</i> , 2004								
	LIMA <i>et al.</i> , 2004								
 <p>(45) 3a,16β-Diacetoxiurs-12-eno*</p>	LIMA <i>et al.</i> , 2004								
	LIMA <i>et al.</i> , 2004								

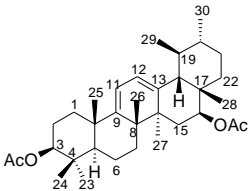
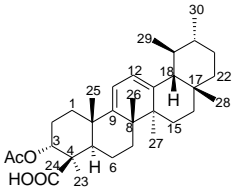
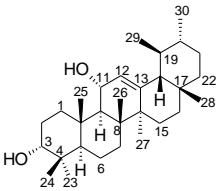
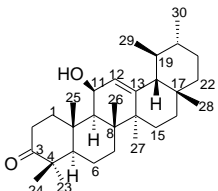
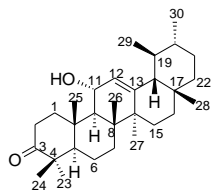
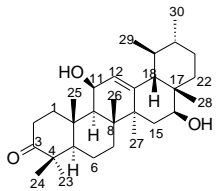
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(46)	(47)	(48)	(49)*	(50)	(51)	(52)	
	1	38,7	38,8	33,8	34,0	33,9	33,3	38,5	
	2	23,5	27,2	28,4	28,5	26,2	25,2	27,7	
	3	79,0	79,0	179,5	174,5	70,8	76,1	80,9	
	4	39,6	38,8	147,2	147,2	47,4	37,4	42,0	
	5	52,7	55,2	50,5	50,4	49,1	48,9	55,8	
(46) Ácido 3β-hidroxiurs-12-en-28-óico ou Ácido ursólico					AHMAD; RAHMAN, 1994				
	6	18,3	18,3	24,3	24,3	19,7	18,3	18,6	
	7	33,0	32,9	31,5	31,5	33,1	32,8	33,1	
	8	39,1	40,1	39,7	39,7	40,0	40,2	40,0	
	9	47,6	47,0	37,8	37,7	46,8	46,8	47,7	
	10	36,7	36,8	39,1	39,1	37,5	36,9	36,6	
	11	23,7	23,4	23,7	23,7	23,4	23,3	23,6	
(47) 3β,16β-Di-hidroxiurs-12-eno ou Breina					LIMA <i>et al.</i> , 2005				
	12	125,8	125,1	126,0	126,1	124,5	125,2	124,2	
	13	138,0	138,0	138,5	138,4	139,6	137,9	139,6	
	14	42,0	44,0	42,4	42,4	42,3	44,2	42,7	
	15	29,4	36,0	26,6	26,6	26,5	35,9	28,0	
	16	23,3	67,0	29,6	29,6	28,1	67,0	26,6	
	17	47,9	38,5	39,5	39,5	33,8	38,6	33,7	
	(48) Ácido 21-oxo-3,4-secura-4(23),12-dien-3-óico					PARSONS <i>et al.</i> , 1991			
	18	55,3	60,7	58,6	58,6	59,2	60,8	59,0	
	19	30,6	39,6	41,8	41,8	39,7	39,6	39,5	
	20	30,4	39,5	51,1	51,1	39,6	39,5	39,6	
	21	27,3	30,5	213,0	212,9	31,3	30,5	31,2	
	22	37,0	35,2	55,5	55,5	41,5	35,2	41,5	
	23	23,4	28,1	113,7	113,7	24,2	28,3	22,4	
	(49) 21-Oxo-3,4-secura-4(23),12-dien-3-oato de metila*					PARSONS <i>et al.</i> , 1991			
	24	17,0	15,6	23,3	23,3	183,1	22,3	64,5	
	25	17,0	15,7	19,6	19,6	13,3	15,5	16,2	
	26	15,5	16,8	17,0	17,0	16,9	16,9	16,7	
	27	24,2	24,5	23,3	23,4	23,2	24,7	23,2	
	28	176,0	21,9	27,7	27,7	28,8	21,9	28,7	
	29	21,1	17,6	18,5	18,5	17,4	17,6	17,5	
	(50) Ácido 3α-hidroxiurs-12-en-24-óico ou Ácido β-boswelico					CULIOLI <i>et al.</i> , 2003			
	30	23,4	21,6	12,7	12,78	21,4	21,3	21,4	
	C=O								
MeC									
MeO				51,6					
(51) 3α,16β-Di-hidroxiurs-12-eno					LIMA <i>et al.</i> , 2004				
	(52) 3β,24-Di-hidroxiurs-12-eno				SUSUNAGA <i>et al.</i> , 2001				

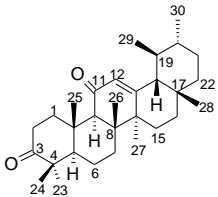
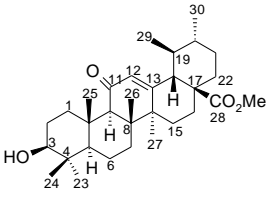
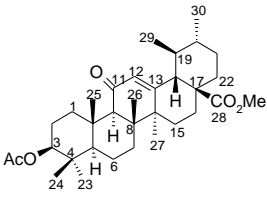
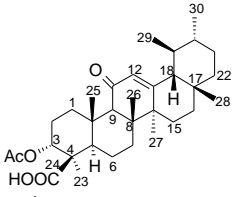
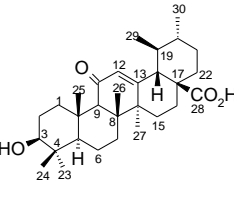
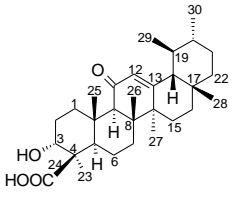
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl_3)

	C	(53)	(54)	(55)	(56)	(57)	(58)	(59)	
 (53) 3-Oxours-12-eno ou a-Amirenona	1	39,2	33,2	38,1	38,5	41,2	37,0	36,8	
	2	33,8	25,2	23,8	27,9	69,0	24,3	25,1	
	3	219,9	76,1	80,8	81,4	70,5	80,6	78,2	
	4	47,4	37,3	37,5	37,8	47,5	38,6	38,4	
	5	55,2	48,9	55,1	55,3	54,9	51,2	50,6	
CARVALHO <i>et al.</i> , 1998									
 (54) 3a-Hidroxiurs-12-eno ou 3-Epi-a-amirina	6	18,3	18,2	18,0	18,2		18,2	17,8	
	7	32,5	32,8	32,7	32,5	31,0	32,0	31,6	
	8	49,6	40,1	39,3	40,1	42,4	40,7	40,1	
	9	46,8	47,5	47,3	47,7	49,0	154,2	154,0	
	10	37,0	36,9	36,9	36,8	38,8	37,9	38,1	
	11	17,0	23,2	23,4	23,4	24,2	115,5	114,8	
TAMAI <i>et al.</i> , 1989									
 (55) Ácido 3β-acetoxiurs-12-en-28-óico	12	124,3	124,4	125,5	124,4	129,5	123,0	122,5	
	13	139,8	139,5	137,8	139,7	142,5	141,4	140,7	
	14	42,3	42,1	41,7	42,1	43,4	43,1	42,6	
	15	29,1	26,5	27,9	27,9	28,0	28,2	27,7	
	16	26,5	28,1	23,9	26,6	26,5	26,1	25,6	
	17	34,1	33,7	47,8	32,9	34,0	33,7	33,1	
	AHMAD; RAHMAN, 1994								
 (56) 3β-Fenilacetoxiurs-12-eno	18	59,1	59,0	52,3	59,1	58,5	57,3	56,8	
	19	39,6	39,6	38,8	39,7	37,0	39,0	38,5	
	20	39,4	39,6	38,7	39,6		39,5	38,9	
	21	31,2	31,2	30,4	31,3	29,0	31,2	30,7	
	22	42,0	41,5	36,5	41,6	39,5	41,4	40,9	
	23	28,0	28,2	27,9	28,1	14,0	28,2	28,1	
	LIMA <i>et al.</i> , 2004								
	 (57) Ácido 2a,3a-di-hidroxiurs-12-en-24-óico	24	15,5	22,3	16,9	15,7	181,6	17,4	16,8
25		16,0	15,4	15,3	16,8	21,5	17,6	17,1	
26		17,0	16,8	16,5	16,9	14,5	22,2	21,6	
27		23,5	23,3	23,4	23,3	23,0	25,5	24,9	
28		28,0	28,7	184,0	28,8	18,0	28,7	29,1	
29		21,5	17,4	16,8	17,5	23,5	16,8	17,1	
MAHAJAN <i>et al.</i> , 1995									
 (58) 3β-Acetoxiurs-9(11),12-dieno		30	23,6	21,3	21,0	21,4	17,0	21,5	20,9
		MeO							
	C=O			170,7	171,3		171,0		
	C=O								
	MeC			21,1			21,3		
LIMA <i>et al.</i> , 2004									
 (59) 3β-Hidroxiursa-9(11),12-dieno	1'				134,5				
	2'				129,3				
	3'				128,5				
	4'				126,9				
	5'				128,5				
	6'				129,3				
	7'				42,1				
	8'				171,3				
MAIA <i>et al.</i> , 2000									

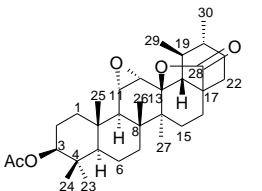
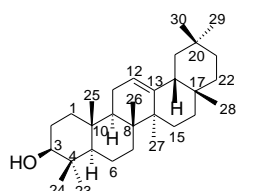
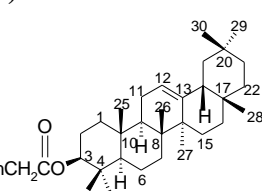
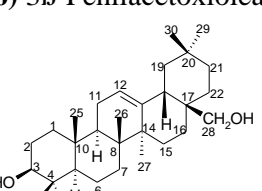
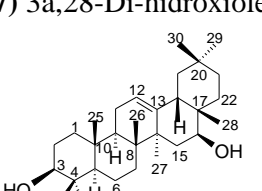
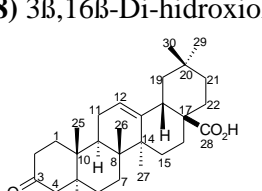
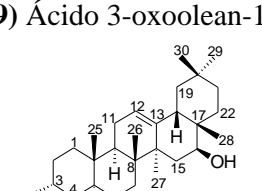
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(60)*	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	
	1	35,9	33,3	33,5	40,1	41,4	40,9	40,3	
	2	23,1	24,3	25,4	34,2	34,3	27,4	34,2	
	3	79,5	116,4	76,0	218,0	217,6	78,7	217,9	
	4	36,8	47,0	37,5	47,6	47,7	39,3	47,6	
	5	50,0	57,4	48,8	55,3	55,6	55,4	55,2	
(60) 3β,16β-Diacetoxiursa-9(11),12-dieno*								LIMA <i>et al.</i> , 2004	
	6	17,3	19,5	18,2	19,7	19,7	18,3	19,6	
	7	30,8	31,9	35,2	32,4	33,3	33,7	33,0	
	8	42,2	43,4	43,5	43,0	43,1	43,6	43,2	
	9	153,1	152,6	55,8	47,8	54,4	55,3	47,2	
	10	37,5	39,0	38,2	37,4	37,6	38,1	37,3	
	11	114,6	123,1	68,4	81,8	68,7	68,2	81,7	
(61) Ácido 3α-acetoxiursa-9(11),12-dien-24-óico								BELSNER <i>et al.</i> , 2000	
	12	122,1	141,5	128,7	124,8	129,0	129,2	125,4	
	13	137,7	141,5	142,9	146,1	142,8	141,3	144,2	
	14	41,8	40,5	42,2	42,0	42,5	44,3	44,2	
	15	30,7	26,2	27,9	27,9	28,0	36,0	35,8	
	16	69,9	28,3	27,7	26,3	26,6	66,7	66,7	
	17	36,3	33,7	33,6	33,8	33,8	38,5	38,5	
	(62) 3α,11α-Di-hidroxiursa-12-eno								LIMA <i>et al.</i> , 2004
	18	57,8	57,4	58,1	58,7	58,7	59,9	60,3	
	19	38,2	39,0	39,4	39,4	39,4	39,5	39,4	
	20	37,5	41,3	39,3	39,3	39,5	39,1	39,2	
	21	29,5	31,2	31,1	31,1	31,1	30,4	30,4	
	22	34,4	43,4	41,3	41,3	41,3	35,2	35,0	
	23	27,1	23,8	28,7	26,5	26,9	28,4	26,0	
	(63) 11β-Hidroxi-3-oxoursa-12-eno								LIMA <i>et al.</i> , 2005
	24	15,7	177,3	22,4	21,4	21,2	15,7	21,4	
	25	17,0	23,4	16,6	18,1	16,2	17,0	18,0	
	26	21,7	21,8	18,0	16,2	17,5	18,0	16,2	
	27	24,4	17,4	23,3	22,0	23,0	24,3	23,2	
	28	22,2	28,7	28,6	28,5	28,7	21,9	21,9	
	29	16,5	17,4	17,5	17,5	18,0	17,8	17,7	
	(64) 11α-Hidroxi-3-oxoursa-12-eno								LIMA <i>et al.</i> , 2005
	30	21,2	21,5	21,3	21,3	21,5	21,5	21,2	
	C=O	169,8	170,2						
C=O	170,0	21,2							
MeC	20,3								
MeC	20,3								
(65) 3β,16β,11α-Tri-hidroxiursa-12-eno								LIMA <i>et al.</i> , 2004	
	(66) 11β,16β-Di-hidroxi-3-oxoursa-12-eno							LIMA <i>et al.</i> , 2005	

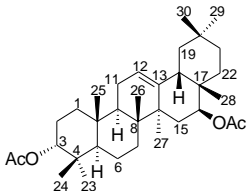
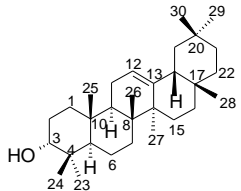
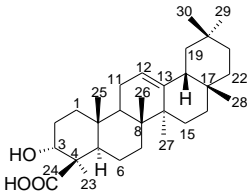
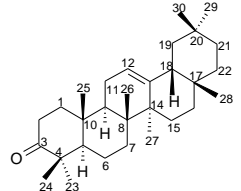
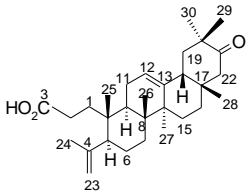
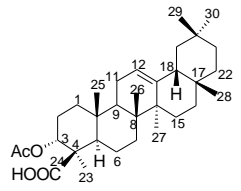
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	
	1	40,0	38,6	38,6	34,6	39,8	34,3	38,2	
	2	34,4	27,2	23,6	23,5	28,2	26,6	23,4	
	3		78,6	80,6	73,2	78,1	70,7	80,0	
	4	47,9	37,2	38,6	23,8	39,9	47,5	37,5	
	5	55,6	54,9	55,0	50,4	55,6	49,2	55,1	
(67) 3,11-Dioxours-12-eno ou Urs-12-en-3,11-diona						AHMAD; RAHMAN, 1994			
	6	19,0	17,5	18,8	18,7	18,0	19,0	17,2	
	7	32,4	33,1	33,0	32,8	33,6	31,3	33,9	
	8	43,9	43,7	43,7	43,0	45,1	44,1	42,2	
	9	60,9	61,4	61,4	60,3	62,0	60,8	49,0	
	10	36,8	37,2	37,0	37,4	37,8	37,7	36,9	
	11	199,2	199,8	199,6	199,2	199,6	199,8	29,0	
(68) 3β-Hidroxi-11-oxours-12-en-28-oato de metila						SYAMASUNDAR <i>et al.</i> , 1991			
	12	130,5	130,6	130,6	130,5	131,1	130,6	69,1	
	13	165,5	162,8	162,7	164,8	163,7	165,4	94,4	
	14	45,1	44,7	44,7	43,7	44,4	45,3	43,0	
	15	29,8	28,4	28,3	27,2	29,1	33,3	27,6	
	16	27,4	24,0	23,9	27,5	24,6	27,6	22,3	
	17	34,3	47,7	47,6	33,9	47,8	34,1	45,2	
	(69) 3β-Acetoxy-11-oxours-12-en-28-oato de metila						SYAMASUNDAR <i>et al.</i> , 1991		
	18	59,2	52,7	52,8	59,0	53,6	59,4	52,1	
	19	39,4	39,1	38,0	39,3	38,8	39,7	38,2	
	20	39,4	39,1	38,0	39,3	39,9	39,7	38,2	
	21	31,0	30,2	30,2	30,9	30,8	27,7	30,5	
	22	41,0	36,0	36,0	40,9	36,7	41,3	31,2	
	23	26,5	28,2	28,1	23,8	28,8	24,7	27,3	
	(70) Ácido 3α-acetoxy-11-oxours-12-en-24-óico						BELSNER <i>et al.</i> , 2000		
	24	21,6	15,7	16,6	181,2	16,5	182,9	16,5	
	25	15,9	16,2	16,2	13,2	16,7	13,6	16,5	
	26	18,5	18,9	20,9	18,4	19,4	18,7	18,3	
27	20,6	21,0	20,9	20,5	21,3	20,9	19,5		
28	29,0	177,2	177,0	28,8	179,3	21,5	178,9		
29	17,6	17,0	17,0	17,4	17,2	17,8	17,0		
(71) 11-Oxo-3β-hidroxiuors-12-en-28-óico						SEEBACHER <i>et al.</i> , 2003			
	30	21,3	21,0	21,2	21,1	21,1	29,3	19,5	
	MeO		51,8	51,7					
	C=O			170,8	170,2			170,8	
	MeC			21,2	21,3			21,4	
(72) 3α-Hidroxi-11-oxiurs-12-en-24-óico						BADRIA <i>et al.</i> , 2003			
	(73) 3β-Acetoxy-12β-hidroxiurs-28,13-olide					SYMASUNDAR; MALLAVARAPU, 1995			

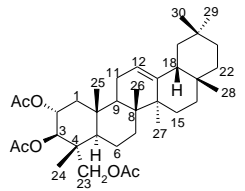
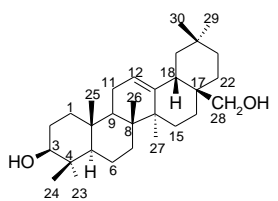
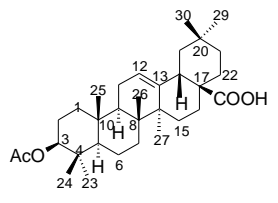
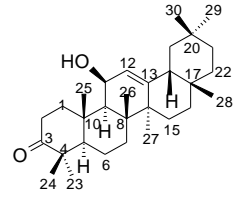
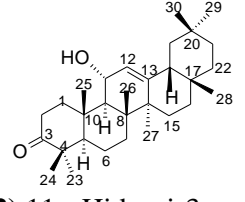
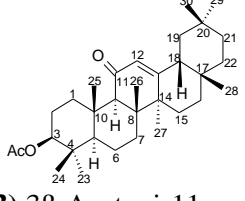
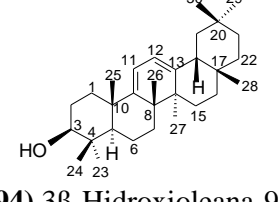
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(74)	(75)	(76)	(77)	(78)*	(79)	(80)
 <p>(74) 3β-Acetoxy-11a,12a-epoxyurs-28,13-olide</p>	1	37,5	38,2	38,4	38,6	38,1	39,3	33,1
	2	23,2	26,4	27,0	27,2	27,1	34,2	25,2
	3	80,4	78,5	81,4	79,0	78,8	217,0	76,1
	4	37,7	38,1	37,8	38,8	38,7	47,4	37,3
	5	54,5	54,7	55,3	55,2	55,1	55,3	48,9
		SYMASUNDAR; MALLAVARAPU, 1995						
 <p>(75) 3β-Hidroxiolean-12-eno ou β-Amirina</p>	6	17,3	17,9	18,2	18,4	18,2	19,5	18,3
	7	31,3	30,7	32,5	32,6	32,6	32,1	32,6
	8	41,2	39,3	40,1	39,8	39,8	39,1	40,1
	9	51,2	47,2	47,6	47,6	46,8	46,9	46,6
	10	36,3	36,4	36,8	36,9	37,2	36,8	36,9
	11	54,5	23,0	23,7	23,6	23,4	23,5	23,5
		MAIA <i>et al.</i> , 2000						
 <p>(76) 3β-Fenilacetoxiolean-12-eno</p>	12	56,1	121,2	121,7	122,3	122,2	122,4	122,4
	13	88,8	144,6	145,0	144,2	143,4	143,6	143,5
	14	41,2	41,6	41,8	41,7	43,7	41,7	43,9
	15	26,8	27,6	26,2	25,6	35,5	27,7	35,6
	16	22,6	26,1	25,9	22,0	65,9	22,9	66,1
	17	45,0	31,9	32,8	36,9	36,8	46,6	37,4
			LIMA <i>et al.</i> , 2004					
 <p>(77) 3a,28-Di-hidroxiolean-12-eno ou Eritrodiol</p>	18	60,5	45,1	47,3	42,3	49,0	41,0	49,1
	19	37,2	46,3	46,8	46,5	46,5	45,8	46,6
	20	40,2	30,5	31,1	31,0	30,8	30,7	30,9
	21	30,4	33,2	34,8	34,1	34,1	33,8	34,2
	22	31,3	36,6	37,3	31,0	30,5	32,4	30,6
	23	27,7	27,8	28,1	28,1	28,0	21,4	28,3
			AHMAD; RAHMAN, 1994					
 <p>(78) 3β,16β-Di-hidroxiolean-12-eno ou Maniladiol</p>	24	16,2	15,1	15,5	15,5	15,4	26,4	22,3
	25	16,2	15,1	16,6	15,5	15,3	15,0	15,3
	26	17,3	16,3	16,8	16,7	16,7	17,0	16,9
	27	20,2	25,5	25,9	25,9	27,0	25,8	27,3
	28	179,0	27,6	28,4	69,7	21,3	184,1	21,5
	29	17,3	32,8	33,8	33,2	33,1	33,1	33,3
			YI <i>et al.</i> , 1988					
 <p>(79) Ácido 3-oxoolean-12-en-28-óico ou Ácido oleanônico</p>	30	19,5	22,7	33,7	23,6	23,8	23,6	23,9
	C=O	170,6		171,3				
	MeC	21,2						
	1'			134,5				
	2'			129,3				
		ABRAS <i>et al.</i> , 2007						
 <p>(80) 3a,16β-Di-hidroxiolean-12-eno</p>	3'			128,5				
	4'			126,9				
	5'			128,5				
	6'			129,3				
	7'			42,1				
8'			171,3					
		LIMA <i>et al.</i> , 2004						

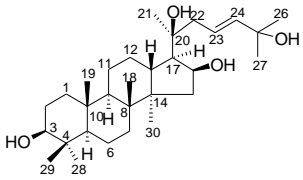
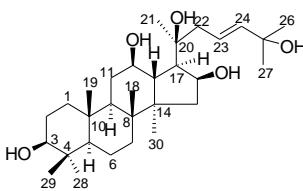
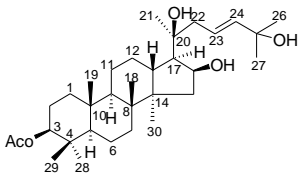
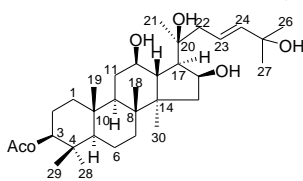
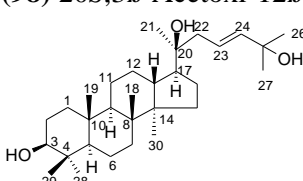
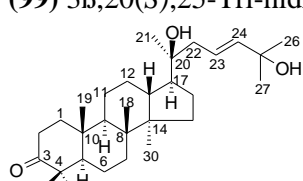
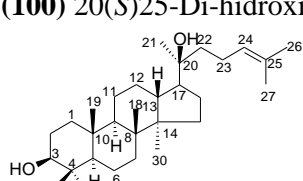
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(81)*	(82)	(83)	(84)	(85)*	(86)	(87)	
	1	32,4	33,0	33,6	39,2	33,8	38,2	34,3	
	2	22,7	25,2	26,2	33,8	28,3	26,6	23,6	
	3	78,1	76,1	70,8	219,9	179,5	80,9	73,6	
	4	36,3	37,3	47,4	47,4	147,2	37,7	46,7	
	5	49,2	48,9	49,1	55,2	50,4	55,2	50,6	
(81) 3a,16β-Diacetoxiolean-12-eno*								LIMA <i>et al.</i> , 2004	
	6	18,1	18,3	19,7	18,3	24,3	18,2	16,6	
	7	31,9	32,5	32,7	32,5	31,3	32,6	32,8	
	8	40,0	39,9	39,8	39,6	39,4	38,4	39,8	
	9	46,6	47,3	46,7	46,8	37,8	47,5	46,8	
	10	36,8	37,0	37,6	37,0	39,0	36,8	37,4	
	11	23,4	23,4	23,5	17,0	23,7	23,6	23,5	
(82) 3a-Hidroxiolean-12-eno ou 3-Epi-β-amirina								TAMAI <i>et al.</i> 1989	
	12	122,6	121,7	121,7	121,4	123,4	121,6	121,8	
	13	142,9	145,1	145,1	145,2	142,4	145,2	139,0	
	14	43,7	41,7	41,9	41,5	42,1	41,7	41,9	
	15	33,6	26,1	26,0	26,8	25,8	26,1	26,1	
	16	69,8	26,9	26,9	26,8	29,3	26,9	27,0	
	17	36,5	32,4	32,5	32,4	38,8	32,9	32,5	
	(83) 3a-Hidroxiolean-12-en-24-óico ou Ácido α-boswélico								CULIOLI <i>et al.</i> , 2003
	18	49,9	47,2	47,3	47,2	47,0	47,1	47,3	
	19	46,5	46,8	46,7	46,7	48,0	46,8	46,9	
	20	30,8	31,0	31,1	31,0	45,5	31,0	31,0	
	21	34,3	34,7	34,7	34,8	216,0	34,7	34,7	
	22	30,8	37,1	37,1	37,5	51,6	37,1	37,1	
	23	27,8	28,2	24,2	28,4	114,0	28,0	23,7	
	(84) 3-Oxoolean-12-eno ou β-Amirenona								CARVALHO <i>et al.</i> 1998
	24	22,6	22,3	183,2	16,0	23,3	15,5	182,2	
	25	15,3	15,2	13,1	15,7	19,5	15,7	13,2	
	26	16,8	16,8	16,7	16,1	16,9	16,8	16,8	
	27	27,0	26,0	25,9	26,3	25,6	25,9	25,9	
	28	21,9	28,4	28,4	28,7	27,7	28,3	28,4	
	29	33,0	33,3	33,3	33,5	24,5	33,3	23,6	
	(85) Ácido 21-oxo-3,4-secooleana-4(23),12-dien-3-óico								PARSONS <i>et al.</i> , 1991
	30	23,8	23,6	23,7	23,6	25,4	23,6	33,3	
	C=O	170,9					170,9		
MeC	21,2					38,4	21,3		
(86) 3β-Acetoxiolean-12-eno ou 3β-Acetoxi-β-amirina								BANDEIRA <i>et al.</i> , 2007	
									
	(87) 3a-Acetiloolean-12-en-24-óico								BELSNER <i>et al.</i> , 2000

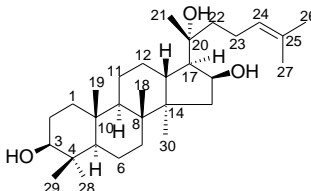
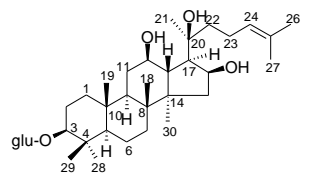
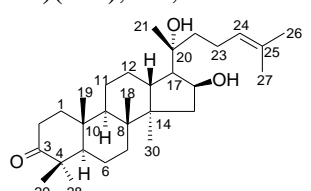
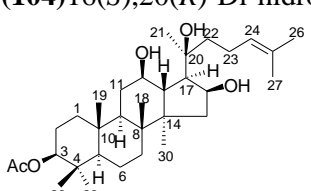
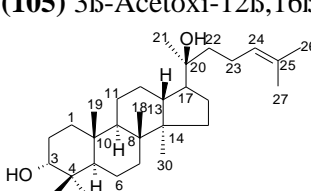
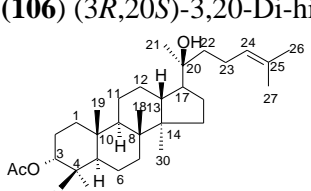
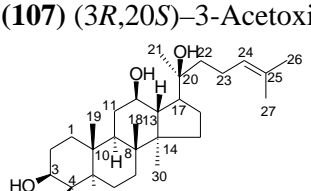
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(88)*	(89)	(90)	(91)	(92)	(93)	(94)
	1	37,9	38,5	38,0	40,3	41,1	38,7	36,6
	2	70,0	27,2	28,5	34,2	32,8	23,4	27,7
	3	78,7	79,0	80,8	217,8	217,4	80,5	78,2
	4	40,2	39,0	37,7	47,7	47,7	38,0	38,5
	5	47,8	55,1	55,2	55,3	54,9	54,9	50,6
FOURIE; SNYCKERS, 1989								
	6	18,1	18,3	18,1	19,7	19,7	18,4	17,8
	7	32,3	32,5	32,4	32,6	32,8	32,6	31,5
	8	39,7	39,3	39,2	43,2	41,9	43,3	37,0
	9	47,9	47,5	47,6	48,5	55,5	61,5	153,8
	10	33,8	36,9	36,9	37,5	37,6	36,9	40,1
	11	23,2	23,6	22,8	82,0	67,9	201,4	115,2
PAULETTI <i>et al.</i> , 2002								
	12	124,1	122,3	122,5	121,7	125,5	127,9	120,2
	13	145,4	144,2	143,5	152,8	149,0	170,2	146,5
	14	41,7	41,7	41,5	42,3	43,2	45,3	42,2
	15	28,2	25,5	27,6	27,9	26,4	26,4	25,1
	16	23,5	23,5	23,5	26,6	26,0	26,4	26,7
	17	47,4	36,9	46,5	33,1	32,3	32,3	31,5
	ASRES <i>et al.</i> , 1998							
	18	41,9	42,3	40,8	47,0	46,7	47,5	45,1
	19	44,2	46,4	45,4	46,7	46,3	45,0	46,4
	20	31,1	31,0	30,7	31,1	31,0	31,0	30,5
	21	31,3	34,1	33,7	34,6	34,6	34,4	34,1
	22	32,6	31,0	32,4	36,9	36,8	36,4	36,5
	23	65,5	28,1	28,0	26,9	26,7	28,0	28,2
	LIMA <i>et al.</i> , 2005							
	24	22,1	15,5	16,6	21,5	21,5	16,6	15,1
	25	17,2	15,5	17,2	18,0	16,2	15,7	19,5
	26	16,9	16,7	16,6	16,2	17,9	17,3	20,4
	27	25,8	25,9	25,9	24,7	26,1	23,5	24,9
	28	21,7	69,8	184,2	28,5	28,7	28,7	27,7
	29	23,6	33,2	33,6	33,2	33,0	33,0	23,2
	LIMA <i>et al.</i> , 2005							
	30	33,1	23,3	23,5	23,6	23,6	23,5	32,6
	C=O	170,6		170,9			170,6	
	C=O	170,3						
	C=O	170,2						
	MeC	20,6		21,3			21,2	
	MeC	20,7						
AHMAD; RAHMAN, 1994								
	Me	21,0						
	MAIA <i>et al.</i> , 2000							

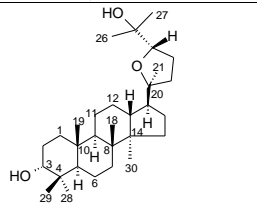
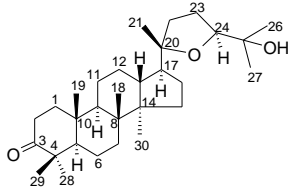
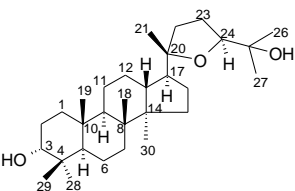
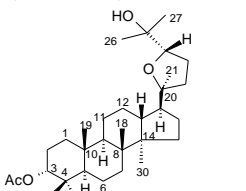
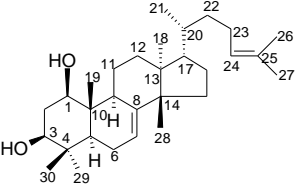
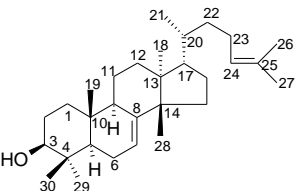
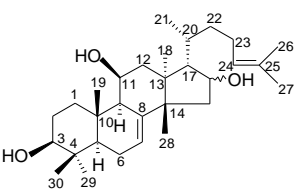
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(95)	(96)	(97)*	(98)	(99)	(100)	(101)
	1	38,2	38,5	39,1	39,1	39,0	39,8	39,8
	2	27,4	26,2	30,5	27,4	27,5	34,0	27,4
	3	75,0	77,2	76,4	74,5	79,0	217,7	78,9
	4	40,0	43,0	39,6	42,8	39,0	47,3	39,0
	5	55,3	55,3	56,0	54,7	55,9	55,3	55,4
(95) 3β,16β,20(S),25-Tetra-hydroxidammar-23-eno								MANGURO <i>et al.</i> , 2003a
	6	19,5	19,6	19,2	18,9	18,3	19,5	18,3
	7	35,3	35,3	34,7	34,5	35,2	34,4	35,3
	8	41,2	41,2	40,6	47,1	40,2	40,2	40,4
	9	51,3	50,4	50,5	49,8	50,6	49,9	50,7
	10	36,5	38,1	37,0	37,3	37,1	36,7	37,1
	11	22,0	21,9	21,6	22,3	21,5	21,9	21,6
(96) 20S,3β,12β,16β,25-Penta-hydroxidammar-23-eno								MANGURO <i>et al.</i> , 2003b
	12	27,1	76,4	26,8	76,3	24,9	27,4	25,4
	13	51,1	50,3	49,0	49,7	42,4	43,3	42,3
	14	52,0	47,1	50,3	46,8	50,3	50,1	50,3
	15	43,2	43,5	41,0	43,9	31,1	31,0	31,2
	16	74,6	74,7	74,4	73,2	27,4	27,4	27,6
	17	42,0	40,6	41,7	41,2	50,1	49,8	49,9
(97) 3β-Acetoxy,16β,20(S),25-tri-hydroxidammar-23-eno								MANGURO <i>et al.</i> , 2003a
	18	18,3	18,3	17,7	17,7	15,5	15,9	16,2
	19	16,0	15,6	15,8	15,7	16,2	15,1	15,5
	20	76,3	76,3	77,3	77,8	75,1	74,8	75,4
	21	25,9	25,9	26,3	25,7	25,7	25,7	24,9
	22	34,4	43,8	35,2	45,4	43,4	43,3	40,5
	23	127,5	129,3	127,6	128,1	122,4	122,2	22,6
(98) 20S,3β-Acetoxy-12β,16β,25-tetra-hydroxidammar-23-eno								MANGURO <i>et al.</i> , 2003b
	24	138,4	138,4	140,3	140,1	142,0	141,9	124,8
	25	81,6	82,6	81,3	81,2	70,8	70,6	131,5
	26	25,3	25,3	26,3	25,0	29,9	29,8	25,7
	27	25,0	25,5	24,8	25,1	29,9	29,8	17,7
	28	19,0	26,7	18,3	26,4	28,0	26,6	28,0
	29	22,2	20,3	21,5	20,7	15,4	20,9	15,4
(99) 3β,20(S),25-Tri-hydroxidammar-23-eno								PAKHATHIRATHIEN <i>et al.</i> , 2005
	30	14,0	15,9	15,2	16,2	16,4	16,2	16,5
	C=O			170,4	170,3			
	C=O							
	MeC			21,0	23,0			
	MeC							
	MeC							
(100) 20(S)25-Di-hydroxidammar-23-en-3-ona								WATERMAN; AMPOFO, 1985
	1'							
	2'							
	3'							
	4'							
	5'							
	6'							
(101) 3β,20(S)-Di-hydroxidammar-24-em ou Dammaranodio-II								ASAKAWA <i>et al.</i> , 1977

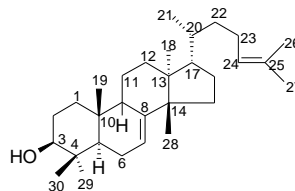
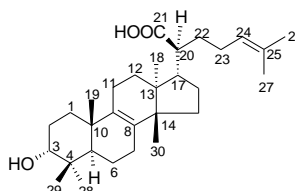
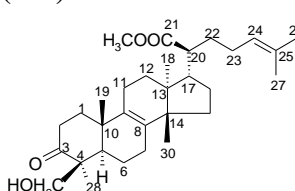
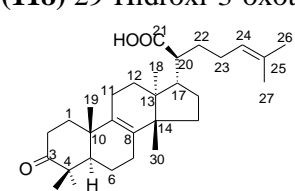
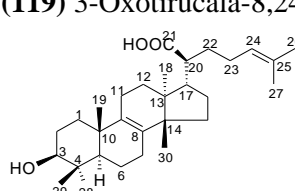
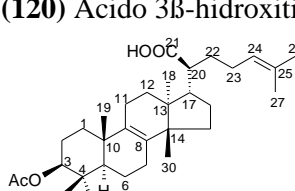
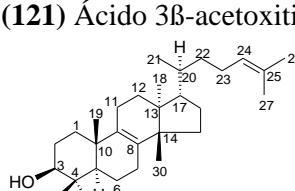
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(102)	(103)	(104)	(105)	(106)	(107)	(108)	
	1	38,6	38,7	39,7	38,4	33,7	34,6	39,0	
	2	34,5	25,5	34,0	26,3	24,8	23,2	27,4	
	3	73,4	73,8	217,6	74,2	76,4	78,7	78,8	
	4	40,1	42,5	47,3	42,4	37,7	37,5	39,0	
	5	55,5	55,1	55,3	53,3	50,5	50,7	56,0	
(102) (20 <i>R</i>),3 <i>B</i> ,16 <i>B</i> -Tri-hidroxi-dammar-24-eno								MANGURO <i>et al.</i> , 2003a	
	6	20,3	19,5	19,6	20,1	18,3	18,4	18,3	
	7	35,0	34,8	34,5	35,1	35,2	35,4	34,8	
	8	40,3	41,3	40,0	40,4	40,7	40,8	39,8	
	9	50,4	52,3	49,6	51,5	50,5	51,1	50,2	
	10	37,0	36,5	36,8	37,4	37,3	37,1	37,1	
	11	22,0	21,7	21,8	22,0	21,5	21,7	31,2	
(103) (20 <i>S</i>),12 <i>B</i> ,16 <i>B</i> -Tri-hidroxi-dammar-24-eno-3 <i>B</i> -								MANGURO <i>et al.</i> , 2003b	
	12	27,0	76,7	26,3	74,3	25,4	25,1	70,8	
	13	51,6	49,4	51,4	49,3	42,3	42,5	47,7	
	14	48,2	47,3	47,6	46,5	49,8	50,7	51,6	
	15	44,0	44,6	43,5	44,5	31,2	31,5	31,1	
	16	74,0	74,6	74,2	75,5	27,6	27,9	26,6	
	17	39,4	40,9	40,8	41,4	49,6	50,2	53,6	
	(104) 16(<i>S</i>),20(<i>R</i>)-Di-hidroxi-dammar-24-en-3-ona								PROVAN; WATERMAN, 1986
	18	18,3	17,8	17,9	18,1	16,6	15,8	16,2	
	19	16,3	15,5	15,6	16,3	16,1	16,3	15,7	
	20	76,0	75,7	75,5	76,1	75,5	75,8	74,0	
	21	26,0	27,3	25,9	26,1	25,4	25,7	26,8	
	22	43,5	43,7	43,2	44,6	40,6	40,9	34,8	
	23	22,7	22,7	22,4	21,3	22,6	22,9	22,4	
	(105) 3 <i>B</i> -Acetoxi-12 <i>B</i> ,16 <i>B</i> ,20 <i>S</i> -tri-hidroxi-dammar-24-eno								MANGURO <i>et al.</i> , 2003b
	24	124,6	125,7	124,5	128,3	124,8	125,1	125,2	
	25	131,6	132,4	131,6	138,4	131,6	131,9	131,4	
	26	25,8	25,8	25,6	25,7	25,8	26,1	25,8	
	27	18,3	17,9	17,6	18,1	47,8	18,1	17,8	
	28	18,9	27,3	26,6	26,6	28,4	28,2	28,1	
	29	19,7	21,3	20,9	19,4	22,2	22,1	15,5	
	(106) (3 <i>R</i> ,20 <i>S</i>)-3,20-Di-hidroxi-dammar-24-eno								DEKEDO <i>et al.</i> , 2002a
		30	15,8	15,8	15,7	16,6	15,6	16,9	16,9
		C=O				170,4		171,2	
MeC					24,7		21,7		
MeO									
MeO									
(107) (3 <i>R</i> ,20 <i>S</i>)-3-Acetoxi-20-hidroxi-dammar-24-eno								DEKEDO <i>et al.</i> , 2002a	
	1'		103,7						
	2'		75,5						
	3'		78,4						
	4'		71,5						
	5'		77,8						
	6'		62,6						
(108) 3 <i>B</i> ,12 <i>B</i> ,20(<i>S</i>)-Tri-hidroxi-dammar-24-eno								ASAKAWA <i>et al.</i> , 1977	

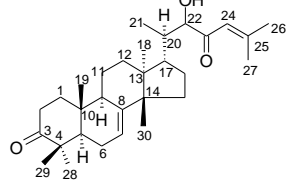
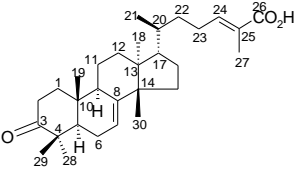
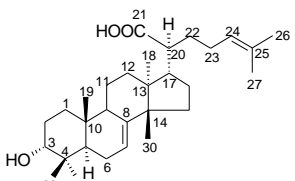
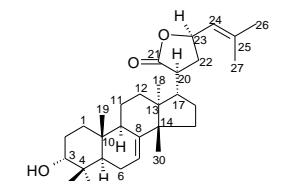
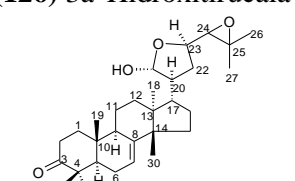
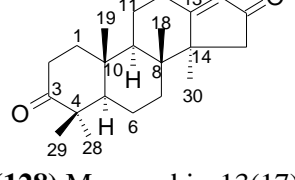
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(109)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)
	1	34,1	39,9	33,7	34,4	77,4	37,1	38,2
	2	25,8	34,1	25,8	23,0	37,8	27,6	28,2
	3	76,7	217,9	76,3	78,5	77,0	79,0	75,6
	4	38,0	47,4	37,6	36,9	38,9	38,8	40,1
	5	50,2	55,4	50,7	50,9	49,6	50,5	49,4
(109) (3R,20S,24S)-20,24-Epoxido-3,25-di-hidroxi-dammarano						DEKEDO <i>et al.</i> , 2002a		
	6	18,6	19,7	18,3	18,2	24,1	23,9	25,1
	7	35,2	34,6	34,9	35,2	117,6	117,3	119,9
	8	41,0	40,3	40,6	40,7	145,8	145,3	144,0
	9	51,0	50,2	49,8	50,7	49,1	48,9	58,3
	10	37,7	36,9	37,3	37,3	41,0	35,8	34,9
	11	22,1	23,3	21,7	21,8	27,0	27,2	65,7
(110) (20S,24S)-Óxido-25-hidroxi-dammar-3-ona						WATERMAN; AMPOFO, 1985		
	12	27,4	25,8	25,4	27,1	34,2	34,0	47,2
	13	43,2	43,3	42,8	42,9	42,9	43,4	43,3
	14	50,5	50,0	50,1	50,3	50,9	51,0	51,6
	15	31,8	31,4	31,4	31,6	34,0	33,8	44,5
	16	26,2	27,8	28,3	26,0	28,0	28,1	74,9
	17	49,9	49,8	49,6	49,9	52,9	52,8	53,4
(111) (20S,24S)-Óxido-3a,25-di-hidroxi-damarano						WATERMAN; AMPOFO, 1985		
	18	15,9	16,0	16,0	15,6	14,2	13,1	15,2
	19	16,5	15,2	15,5	16,2	7,4	18,1	10,0
	20	86,7	86,4	86,5	86,7	35,9	36,1	36,6
	21	27,5	24,1	24,1	27,3	18,2	18,1	18,6
	22	35,7	34,9	35,2	34,8	36,1	36,1	36,4
	23	26,7	27,0	27,8	26,5	24,9	25,0	25,5
(112) (3R,20S,24S)-3-Acetoxi-20,24-epoxido-25-hidroxi-dammarano						DEKEDO <i>et al.</i> , 2002a		
	24	86,9	86,5	86,3	86,5	125,1	124,7	125,8
	25	70,6	70,2	70,2	70,4	130,8	130,8	131,0
	26	28,2	26,4	26,4	27,9	25,6	25,6	25,9
	27	24,5	26,7	27,0	24,2	17,5	17,6	17,8
	28	28,7	27,1	27,0	28,0	21,7	21,8	21,5
	29	22,5	21,0	22,1	21,6	27,1	27,6	28,1
(113) 13a,14β,17a-Lanosta-7,24-dieno-1β,3β-diol						VENKATRAMAN <i>et al.</i> , 1993		
	30	16,9	16,3	16,5	16,7	21,3	14,3	27,1
	C=O					171,0		
	MeC					21,8		
	MeO							
	MeO							
(114) 13a,14β,17a-Lanosta-7,24-dieno-3β-ol						VENKATRAMAN <i>et al.</i> , 1993		
								
(115) 13a,14β,17a-Lanosta-7,24-dieno-3β,11β,16γ-triol						VENKATRAMAN <i>et al.</i> , 1994		

Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(116)	(117)	(118)	(119)	(120)	(121)*	(122)
	1	37,1	32,0	35,5	35,5	29,7	30,0	35,2
	2	27,6	26,6	34,5	34,5	26,8	24,3	27,6
	3	79,0	75,5	218,0	218,1	76,1	78,4	78,9
	4	38,8	37,1	47,3	47,3	37,2	34,7	38,9
	5	50,5	44,3	51,0	51,4	44,5	43,2	50,9
(116) 13α,14β,17α-Lanosta-7,24-dieno-3β-ol					VENKATRAMAN <i>et al.</i> , 1994			
	6	23,9	18,2	20,2	20,7	20,4	18,6	18,9
	7	117,3	28,4	21,2	21,4	21,3	21,6	27,9
	8	145,3	133,8	134,4	134,4	134,4	134,2	133,5
	9	48,9	132,4	132,8	132,6	132,9	132,9	134,0
	10	35,8	36,7	37,2	37,1	37,7	36,8	37,2
	11	27,2	21,0	26,8	26,8	26,0	26,0	21,4
(117) Ácido 3α-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico					MAIA <i>et al.</i> , 2000			
	12	34,0	26,3	28,6	28,6	28,7	28,8	28,0
	13	43,4	42,3	43,8	43,9	43,8	43,9	44,0
	14	51,0	50,5	49,6	49,6	49,6	49,7	49,9
	15	28,1	32,0	29,5	29,2	29,4	29,3	30,7
	16	33,8	28,8	17,4	17,4	17,7	17,6	
	17	52,8	46,5	47,8	47,6	47,7	47,6	49,0
	(118) 29-Hidroxi-3-oxotirucala-8,24-dieno-21-oato de metila					USUBILLAGA <i>et al.</i> , 2004		
	18	13,1	15,3	15,9	15,8	15,8	15,9	15,4
	19	18,1	19,3	21,8	19,6	19,6	19,8	20,1
	20	36,1	44,1	47,3	46,9	46,9	46,9	35,9
	21	18,1	181,1	176,8	183,1	182,4	182,6	18,6
	22	36,1	25,2	32,5	32,4	32,7	32,1	37,2
	23	25,0	24,4	25,8	25,9	25,8	25,9	24,9
	(119) 3-Oxotirucala-8,24-dieno-21-óico					USUBILLAGA <i>et al.</i> , 2004		
	24	124,7	26,3	123,7	123,5	123,7	123,6	125,2
	25	130,8	30,3	132,1	132,4	132,2	132,2	130,9
	26	25,6	23,1	17,9	17,6	17,6	17,6	17,6
	27	17,6	25,1	25,7	25,6	25,6	25,6	25,7
	28	21,8	23,9	26,6	26,5	26,8	26,6	24,3
	29	27,6	21,7	63,7	21,1	21,1	21,4	27,9
	(120) Ácido 3β-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico					USUBILLAGA <i>et al.</i> , 2004		
	30	14,3	27,5	24,2	24,3	24,2	24,4	15,5
	C=O						170,9	
	C=O							
	MeC						21,3	
	MeO				51,5			
(121) Ácido 3β-acetoxitirucala-8,24-dien-21-óico*					USUBILLAGA <i>et al.</i> , 2004			
	(122)							
(122) 3β-Hidroxitirucala-8,24-dieno ou Tirucalol					LIN <i>et al.</i> , 2000			

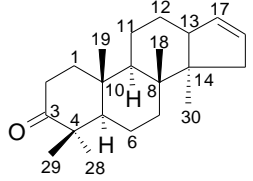
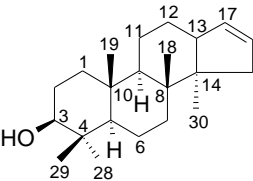
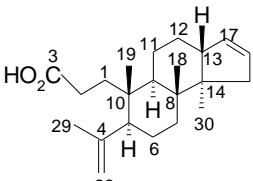
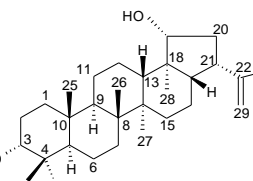
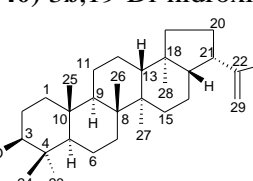
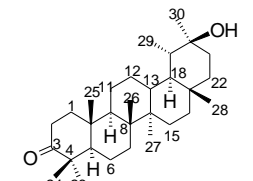
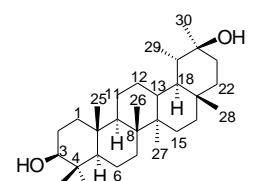
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(123)	(124)	(125)	(126)	(127)	(128)*	(129)	
	1	38,4	38,3	32,0	31,1	38,5	39,6	39,0	
	2	34,8	34,7	26,4	25,3	35,0	33,9	27,3	
	3	216,8	216,6	74,2	76,1	216,8	217,3	78,7	
	4	47,8	47,6	36,8	37,3	47,8	47,3	39,0	
	5	52,3	52,1	43,8	44,5	52,4	55,0	55,7	
(123) 22ξ-Hidroxitirucala-7,24-dien-3,23-diona							YI <i>et al.</i> , 1988		
	6	24,3	24,3	23,3	23,8	24,4	19,5	18,2	
	7	117,8	117,6	117,6	118,1	118,0	34,9	35,6	
	8	145,7	145,7	145,2	145,5	145,6	41,0	41,0	
	9	48,4	48,3	49,1	48,5	48,3	49,5	50,3	
	10	34,9	34,7	34,1	33,7	34,9	37,1	37,0	
	11	18,1	27,3	16,7	17,2	27,4	22,5	22,0	
(124) Ácido 3-oxotirucala-7,24-dien-26-óico							SILVA <i>et al.</i> , 1990		
	12	33,4	33,4	30,8	34,7	35,1	27,4	27,3	
	13	43,2	43,4	42,8	43,6	43,5	187,1	187,0	
	14	51,3	50,9	50,3	50,4	50,4	51,3	51,0	
	15	33,9	32,1	32,8	34,5	34,2	45,9	46,0	
	16	27,9	27,9	29,7	31,0	31,5	208,9	209,0	
	17	49,0	52,5	47,9	41,2	46,9	126,7	126,5	
	(125) Ácido 3a-hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico							YI <i>et al.</i> , 1988	
	18	12,7	20,3	12,3	12,8	12,7	15,7	16,3	
	19	21,5	18,3	21,0	21,6	17,7	16,2	16,0	
	20	39,4	35,8	47,5	46,7	33,8			
	21	11,9	18,3	177,2	178,5	101,7			
	22	78,6	35,4	25,6	23,6	24,9			
	23	201,2	26,9	25,4	75,0	78,4			
	(126) 3a-Hidroxitirucala-7,24-dien-21-ona-21,23-epóxido							YI <i>et al.</i> , 1988	
	24	119,1	146,6	123,8	123,1	67,4			
	25	159,4	125,9	130,6	139,3	57,9			
	26	24,4	173,0	24,6	25,6	24,9			
	27	21,3	12,6	16,6	18,3	19,2			
	28	28,0	21,3	27,5	27,3	22,5	26,9	28,0	
	29	21,8	24,3	21,8	23,3	24,4	21,0	15,5	
	(127) 21a-Hidroxí-3-oxotirucala-7-en-(21,23),(24-25)-dióxido							POLONSKY <i>et al.</i> , 1977	
	30	27,5	21,4	26,2	27,6	21,5	22,2	22,3	
		C=O							
	C=O								
	MeC								
	MeC								
	MeO								
(128) Mansumbin-13(17)-en-3,16-diona							PROVAN <i>et al.</i> , 1992		
	1'								
	2'								
	3'								
	4'								
	5'								
	6'								
(129) 3β-Hidroximansumbin-13(17)-en-16-ona							PROVAN <i>et al.</i> , 1992		

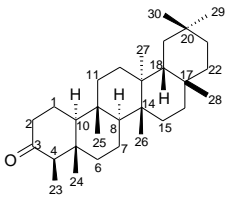
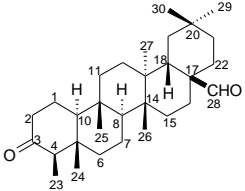
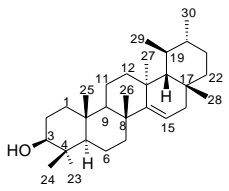
Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(130)*	(131)	(132)	(133)*	(134)*	(135)*	(136)
	1	34,3	39,0	39,7	39,7	39,6	40,0	38,6
	2	28,6	27,3	33,8	33,9	33,8	34,1	35,1
	3	174,4	78,8	- - -	217,3	217,3	218,0	215,0
	4	146,9	38,9	47,2	47,3	47,0	47,5	50,3
	5	50,5	55,7	55,1	55,4	54,4	55,3	48,7
(130) 3,4-Seco-16-oxomansumbin-4(28),13(17)-dien-3-oato de metila*						PROVAN <i>et al.</i> , 1992		
	6	24,2	18,1	19,5	19,4	19,5	19,6	19,6
	7	34,1	35,5	34,8	34,5	33,3	35,7	35,5
	8	40,8	39,7	40,3	39,3	42,0	40,4	40,3
	9	40,7	50,7	49,9	49,5	49,9	50,5	50,3
	10	39,6	37,4	37,0	36,9	37,0	37,1	36,8
	11	22,5	21,5	22,0	21,8	20,6	22,3	22,2
(131) 16-hidroperoxinansumbin-13(17)-en-3β-ol						PROVAN <i>et al.</i> , 1992		
	12	27,3	25,6	25,7	23,0	25,9	24,4	24,3
	13	187,4	157,0	156,4	45,7	47,9	46,2	46,2
	14	51,7	54,7	54,6	59,1	43,5	58,7	58,7
	15	46,0	38,7	38,6	36,2	40,3	79,1	79,0
	16	209,2	89,7	89,6	60,4		133,9	133,9
	17	126,9	117,8	118,3	61,4	175,0	134,6	134,6
	(132) 16-Hidroperoximansumbin-13(17)-en-3-ona						PROVAN <i>et al.</i> , 1992	
	18	16,0	17,6	17,4	19,4	16,2	17,9	18,0
	19	20,2	16,3	16,2	15,8	15,7	16,1	15,9
	20							
	21							
	22							
	23							
	(133) 3-Oxomansumbin-16,17-epóxido*						PROVAN; WATERMAN, 1986	
	24							
	25							
	26							
	27							
	28	114,3	28,0	26,9	26,6	26,8	26,8	67,7
29	23,2	15,4	21,0	20,9	20,8	21,0	17,3	
(134) 15,17-Seco-3-oxomansumbin-16,17-dicarboxilato de metal*						PROVAN; WATERMAN, 1986		
	30	22,2	23,7	23,6	15,7	14,6	9,7	9,7
	C=O							170,8
	MeC							21,0
	MeO	51,7				51,2		
	MeO					51,2		
(135) 15a-Hidroximansumbin-3-ona						DEKEBO <i>et al.</i> , 2002b		
	30	22,2	23,7	23,6	15,7	14,6	9,7	9,7
	C=O							170,8
(136) 28-Acetoxi-15a-hidroximansumbin-3-ona						DEKEBO <i>et al.</i> , 2002b		

Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(137)	(138)	(139)	(140)	(141) ^d	(142)	(143)
	1	39,8	39,0	34,3	38,7	38,9	39,5	38,6
	2	34,0	27,4	28,3	27,3	27,9	34,1	27,3
	3	217,6	78,8	180,1	79,0	78,5	218,4	79,0
	4	47,3	39,0	147,3	38,8	39,0	47,3	38,8
	5	55,4	56,0	41,4	55,3	18,7	54,6	55,1
(137) 3-Oxomansumbin-16(17)-eno					PROVAN; WATERMAN, 1986			
	6	19,6	18,3	24,7	18,2	18,7	19,7	18,3
	7	34,7	35,4	34,0	37,1	18,7	33,7	34,4
	8	39,8	39,9	39,6	44,1	41,9	41,3	41,3
	9	50,2	50,9	51,0	50,0	50,6	48,9	49,6
	10	37,0	37,4	39,2	37,1	37,3	36,6	36,9
	11	22,3	21,8	22,3	20,9	21,3	22,1	21,5
(138) 3β-Hidroximansumbin-16(17)-eno ou Mansumbinol					PROVAN; WATERMAN, 1986			
	12	23,8	23,9	23,7	24,7	23,6	26,6	26,6
	13	47,7	47,6	47,7	37,2	49,8	39,0	38,9
	14	52,9	52,9	53,3	40,9	42,2	43,2	43,1
	15	39,8	39,9	39,9	27,4	33,9	26,6	26,1
	16	129,8	129,9	129,8	37,7	22,0	38,1	38,1
	17	133,9	134,0	133,9	47,7	55,0	35,1	35,1
(139) Ácido 3,4-secomansumbin-4(28),16(17)-dien-3-óico					PROVAN; WATERMAN, 1986			
	18	17,8	18,2	17,9	48,6	44,9	47,4	47,4
	19	15,8	16,0	19,9	77,1	42,2	38,7	38,7
	20				29,7	27,6	73,6	73,6
	21				47,6	46,7	35,4	35,4
	22				150,0	148,4	37,7	37,7
	23				28,0	28,7	26,7	28,0
(140) 3β,19-Di-hidroxi-hop-22(29)-eno					USUBILLAGA <i>et al.</i> , 2004			
	24				15,3	15,7	21,0	15,4
	25				16,2	16,0	16,0	16,2
	26				16,0	16,8	16,1	16,2
	27				16,1	16,9	14,7	14,7
	28	26,6	28,0	113,4	11,7	16,3	17,8	17,8
	29	20,9	15,2	23,1	109,7	110,7	17,9	17,9
(141) 3β-Hidroxi-hopeno ou Hopanol – B					HOSHINO <i>et al.</i> , 2004			
	30	16,9	17,0	17,0	19,3	25,2	30,3	30,3
					SUSUNAGA <i>et al.</i> , 2001			
(142) 20(S)-Hidroxi-3-oxotaraxastano					SUSUNAGA <i>et al.</i> , 2001			
					SUSUNAGA <i>et al.</i> , 2001			
(143) 3β,20(S)-Di-hidroxitaxastano					SUSUNAGA <i>et al.</i> , 2001			

Dados de carbono dos triterpenos isolados e derivados da família Burseraceae no período de 1980 a 2008 (Solvente CDCl₃)

	C	(144)	(145)	(146)	
	1	22,3	22,3	37,8	ABRAS <i>et al.</i> , 2007
	2	41,5	41,5	27,2	
	3	213,2	214,0	79,1	
	4	58,2	58,2	39,0	
	5	42,2	42,0	55,6	
	6	41,3	41,0	18,8	ABRAS <i>et al.</i> , 2007
	7	18,2	18,1	35,2	
	8	53,1	52,8	38,8	
	9	37,4	37,1	48,8	
	10	59,5	59,2	37,6	
	11	35,6	35,4	17,5	
	12	30,5	30,6	35,8	LEE <i>et al.</i> , 2004
	13	39,7	38,7	37,8	
	14	38,3	37,7	158,1	
	15	32,4	32,4	116,9	
	16	36,0	34,9	36,7	
	17	30,0	47,7	38,0	
	18	42,8	36,4	49,3	
	19	35,3	35,4	41,4	
	20	28,2	28,3	29,8	
	21	32,8	32,4	33,7	
22	39,3	28,0	33,1		
23	6,8	6,9	28,0		
24	14,7	14,6	15,5		
25	18,0	17,2	15,4		
26	18,7	18,8	29,9		
27	20,3	20,0	25,9		
28	32,1	210,0	29,9		
29	31,8	29,4	33,4		
30	35,0	34,5	21,3		

* Composto derivado, ^a Acetona – d₆, ^b Piridina – d₅, ^c Metanol –CD₃OD, ^d Bemzeno-d₆



1 12:12

4 BIOSÍNTESE DE TRITERPENOS DE BURSERACEAE

4.1 Considerações gerais da biossíntese de triterpenos

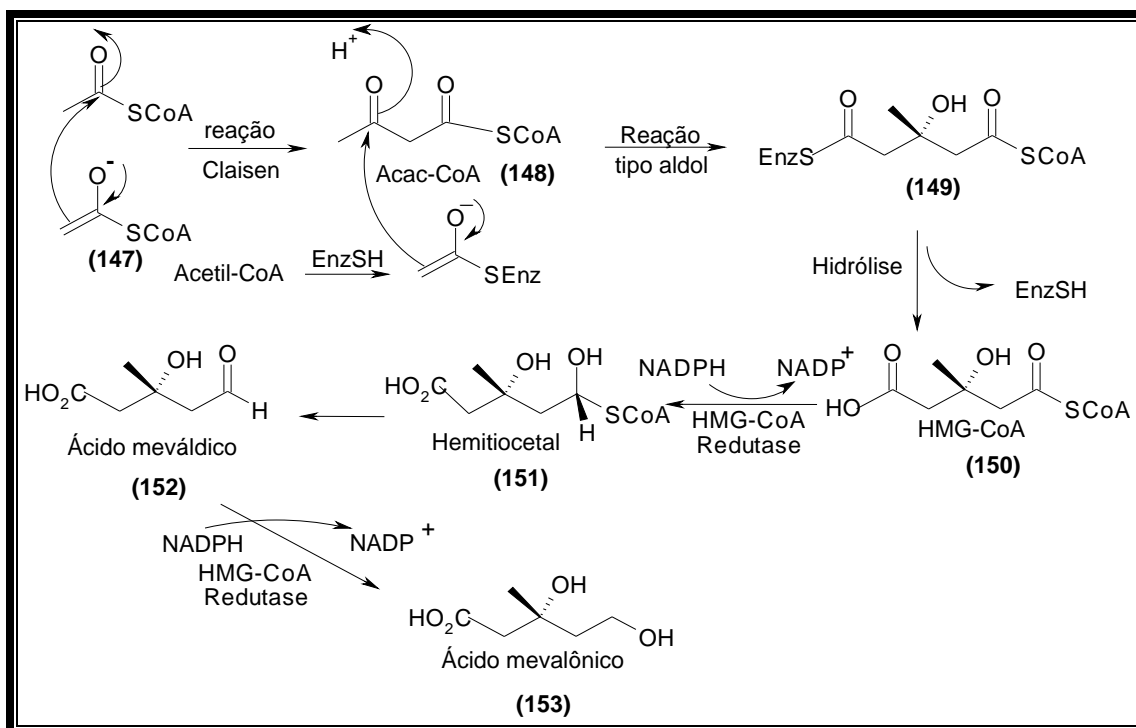
Os terpenóides constituem a maior e a mais variada classe de produtos do metabólito secundário com estruturas contendo esqueleto carbônico formado por unidades de isopreno (2-metilbutadieno). Embora esta unidade não participe da biossíntese desses compostos, Ruzicka *et al.* (1953) desenvolveu a chamada regra do isopreno, que possibilitou classificar os terpenóides segundo o número das unidades de isopreno na molécula. Conforme este modelo, os terpenóides foram classificados em hemiterpenos (C_5 , 1 unidade), monoterpênicos (C_{10} , 2 unidades), sesquiterpenos (C_{15} , 3 unidades), diterpenos (C_{20} , 4 unidades), sesterterpenos (C_{25} , 5 unidades), triterpenos (C_{30} , 6 unidades) e tetraterpenos (C_{40} , 8 unidades).

A biossíntese dos triterpenos origina-se a partir do mesmo precursor, o (3S)-2,3-óxidoesqualeno (**176**) (Esq. 4.4, p. 36). Em plantas e animais esse precursor sofre ciclização seguida de reações de rearranjo catalisadas pela enzima óxidoesqualeno ciclase (OSCs), conduzindo aos diferentes esqueletos de triterpenos (WU *et al.*, 2008).

4.1.1 Biossíntese do esqualeno e do (3S)-2,3-óxidoesqualeno

A biossíntese do precursor (3S)-2,3-óxidoesqualeno (**176**) (Esq. 4.4, p. 36) surge da reação de condensação, do tipo Claisen, de duas moléculas de acetil-Coenzima A (AcCoA) (**147**), originando acetoacetil-Coenzima A (Acac-CoA) (**148**) (Esq. 4.1, p. 33). Uma terceira molécula na forma de acetil-Senzima (Ac-SEnz) é incorporada ao grupo cetônico via adição estereoespecífica pela “face Re”, formando o intermediário (**149**). Este, sofrendo hidrólise do tioéster, liberando a enzima do grupo tiol (HSEnz), origina o éster (3S)-3-hidroxi-3-metilglutaril-Coenzima A (HMG-CoA) (**150**).

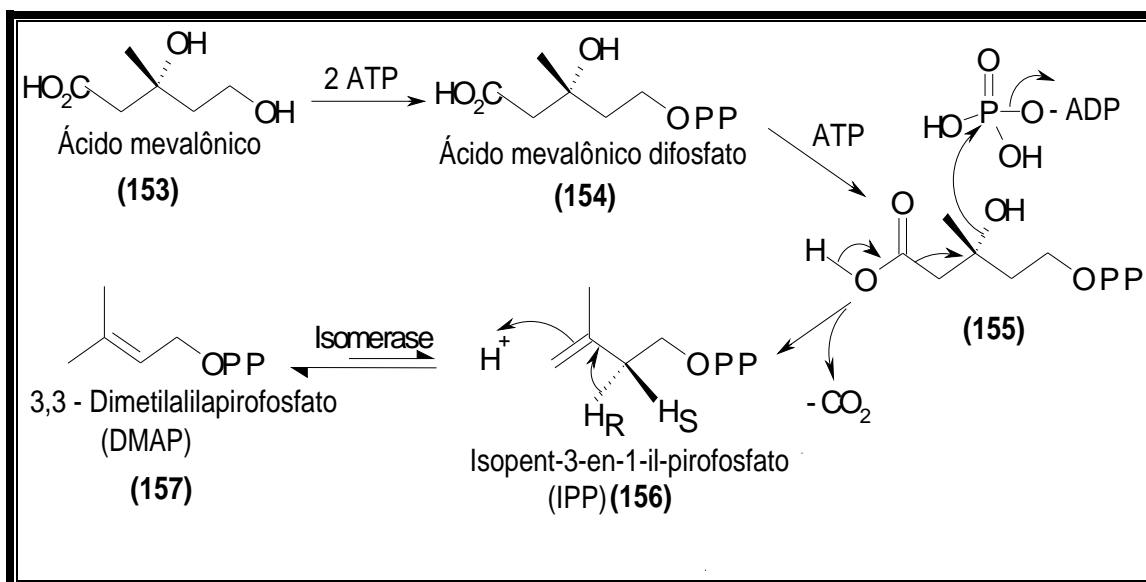
A transformação do HMG-CoA (**150**) em ácido (3R)-mevalônico (**153**) ocorre em três etapas. Inicialmente, a redução do grupo tioéster com fosfato de dinucleotídeo de nicotinamida e adenina (NADPH), mediada pela enzima HMG-CoA redutase, origina o hemitiocetal (**151**) que se oxida para originar o ácido mevaldico (**152**). Este intermediário sofre nova redução em NADPH levando a formação do ácido (3R) - mevalônico (**153**). Esta rota foi denominada de “Via do Mevalonato” (DEWICK, 2004).



Esquema 4.1 - Via biossintética do ácido mevalônico

A conversão do ácido (3R)-mevalônico (**153**) ao 3,3'-dimetilalilpirofosfato (DMAP) (**157**) ocorre por meio de uma série de reações de fosforilação das hidroxilas (Esq. 4.2, p. 34). A hidroxila primária, sofrendo duas reações sucessivas de fosforilação, usando duas moléculas de trifosfato de adenosina (ATP), origina o ácido mevalônico difosfatado (**154**). Posteriormente, uma terceira molécula de ATP, atuando como facilitadora das reações de descarboxilação e de eliminação da hidroxila terciária, resulta na formação do isopent-3-en-1-il-pirofosfato (3-isopentenil-pirofosfato) (IPP) (**156**). Este com a mediação da enzima isomerase com propriedades estereoespecíficas, removendo o próton pro-R (H_R) em H-2 origina o 3,3 - dimetilalilpirofosfato (DMAP) (**157**).

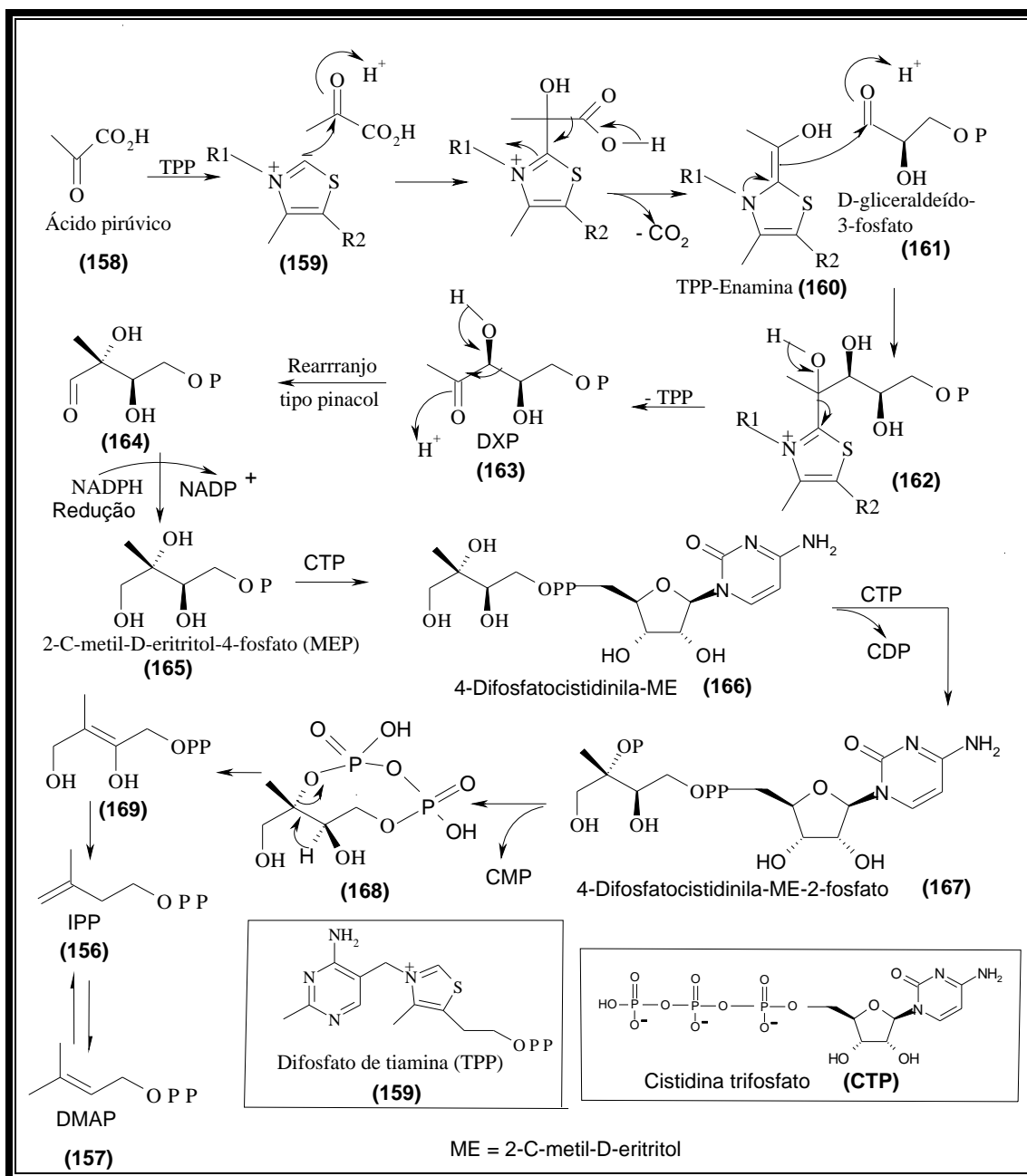
A fosforilação da hidroxila terciária em C-3 do ácido mevalônico difosfato (**154**), pela terceira molécula de ATP, não foi comprovada. Segundo Dewick (2004), a terceira molécula de ATP atua como facilitadora da descarboxilação com a consequente eliminação da hidroxila, estrutura (**155**) (Esq. 4.2, p. 34).



Esquema 4.2 - Via biossintética do 3,3 – dimetilalilpirofosfato (DMAP)

Existem duas rotas biossintéticas possíveis de formação das unidades isoprênica IPP (156) e DMAP (157) (LOBO; LOURENÇO, 2007): a via do ácido mevalônico (MVA) (153) e a via do 1-deoxi-D-xilulose-5-fosfato (DXP) (161), conhecida como mevalonato-independente metileritritol fosfatado (MEP), descrita mais recentemente por Rohmer (2003) (Esq. 4.3, p. 35).

A rota denominada de mevalonato-independente ou 1-deoxi-D-xilulose-5-fosfato (DXP) origina-se do ácido pirúvico (158) e o D-gliceraldeído-3-fosfato (161) num processo mediado pela coenzima difosfato de tiamina (TPP) (159). O ácido pirúvico (158), sofrendo descarboxilação pela atuação da coenzima difosfato de tiamina (TPP) (159), origina a TPP-enamina (160). Esta enamina, atuando como nucleófilo em reação de adição com o gliceraldeído-3-fosfato (161), forma um intermediário (162), o qual sofrendo subsequente liberação do TPP (159) produz o 1-deoxi-D-xilulose-5-fosfato (DXP) (163). Por meio do rearranjo do tipo Pinacol, o DXP (163) origina o aldeído fosfatado (164), que, sofrendo redução com NADPH origina o 2-C-metil-D-eritritol-4-fosfato (MEP) (165). O MEP, reagindo com a cistidina trifosfato (CTP) gera o 4-difosfatocistidinila-ME (166), o qual, sofrendo nova fosforilação da hidroxila terciária C-3 com CTP forma o 4-difosfatocistidinila-ME-2-fosfato (167). Este, eliminando a cistidina monofosfato (CMP) origina um intermediário metileritritol ciclodifosfatado (168), o qual ocorrendo abertura do anel difosfatado forma o intermediário (169), que por meio de uma série de reações ainda não totalmente esclarecidas, produzem o IPP (156) e o DMAP (157).

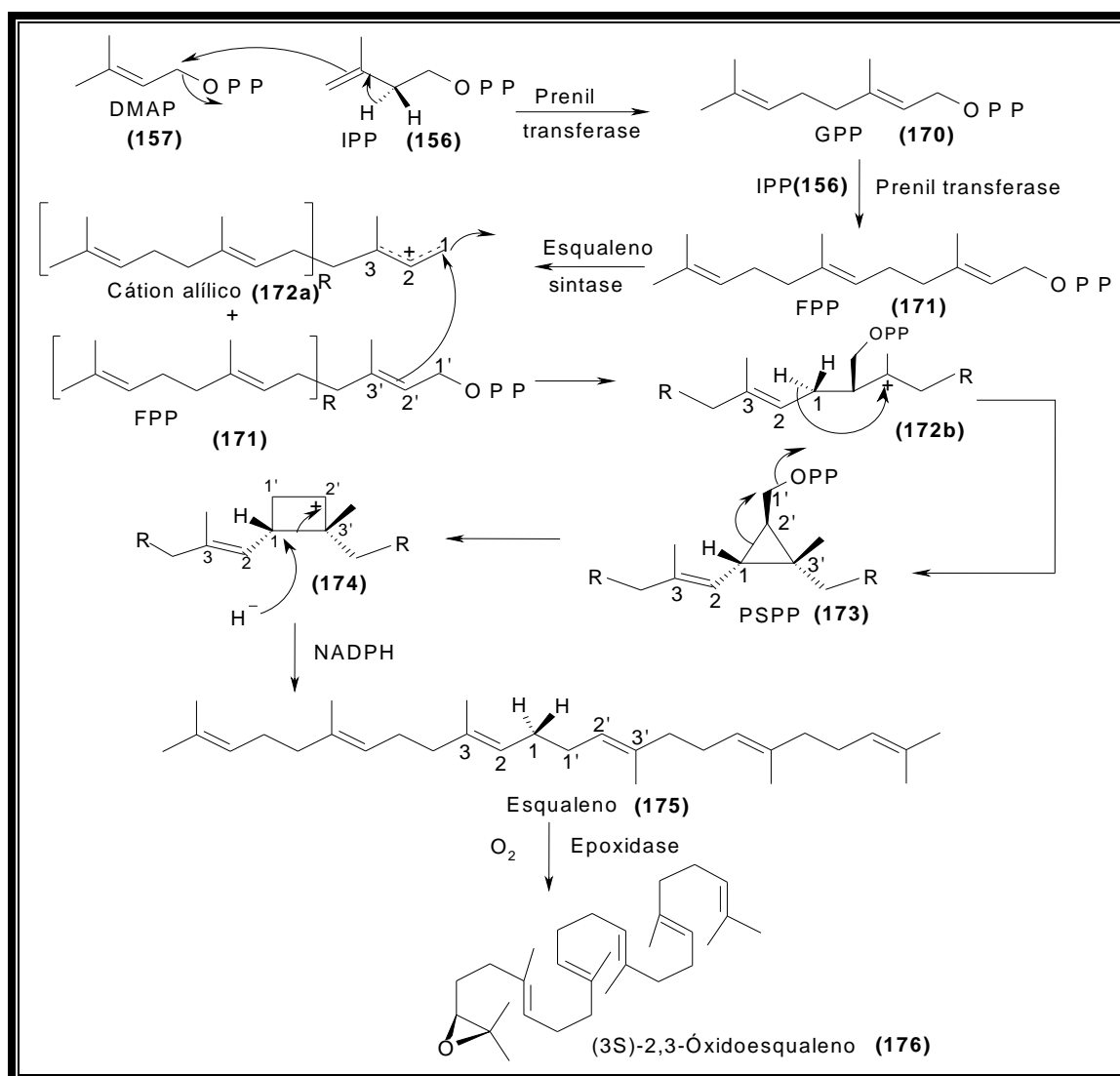


Esquema 4.3 – Biossíntese do IPP e DMAP via malonato-independente (MEP)

A formação do precursor farnesil de pirofosfato (FPP) (171) (Esq. 4.4, p. 36) ocorre através de uma condensação “cauda-cabeça” ou 1,4-condensação, entre as unidades DMAP (157) e IPP (156), catalisada pela enzima prenil-transferase, levando à formação do geranyl-pirofosfato (GPP) (170). O geranyl pirofosfato (170), sofrendo nova condensação com outra unidade de IPP (156), origina o farnesil pirofosfato (FPP) (171), considerado o precursor do pré-esqualeno PSPP (173).

A condensação “cauda-cauda” de duas unidades de FPP (171), mediada pela enzima esqualeno sintase (Esq. 4.4), origina o intermediário pré-esqualeno de pirofosfato (PSPP)

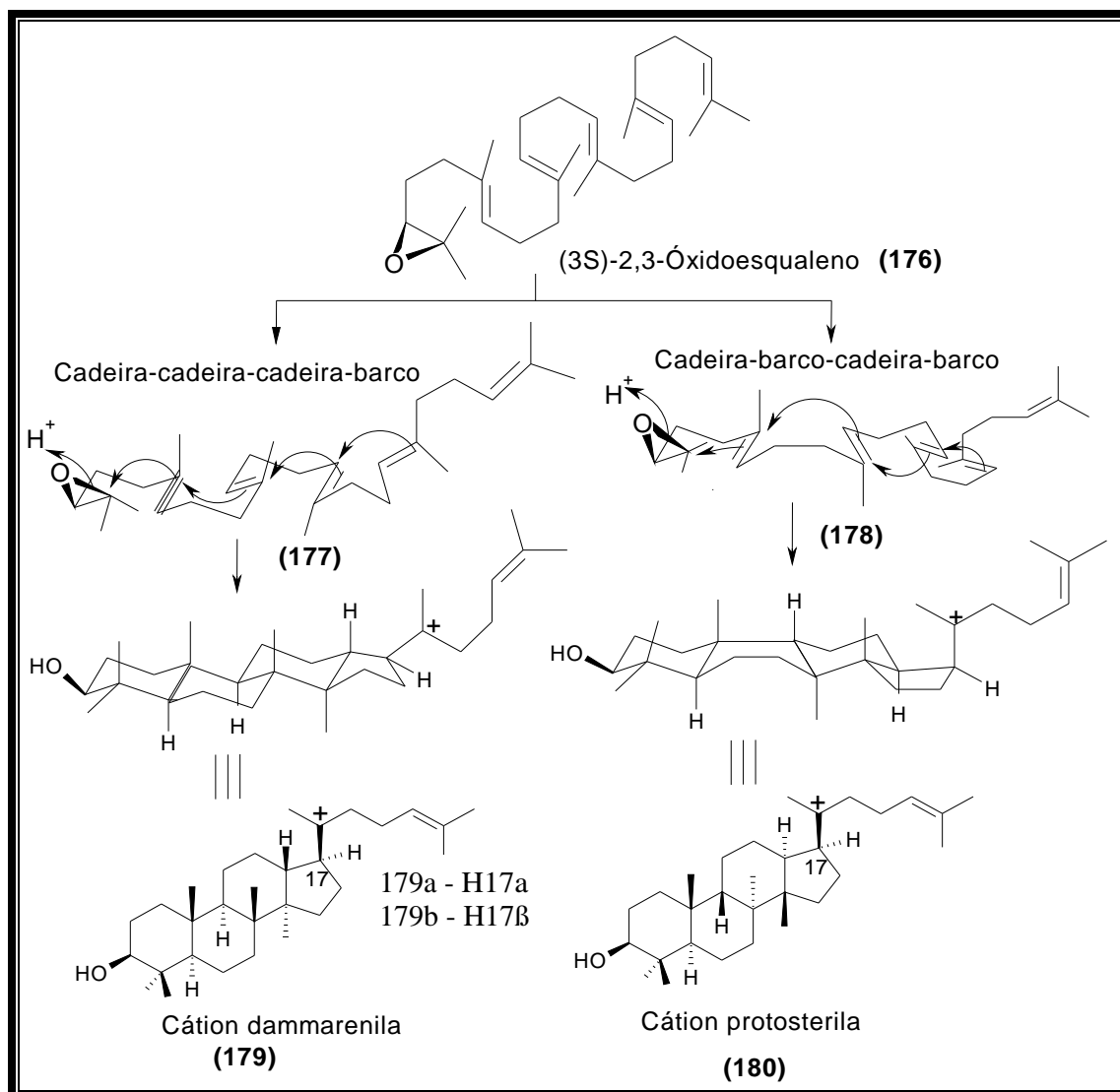
(173). A atuação dessa enzima promove a formação do cátion alílico (172), de origem de uma molécula de FPP (171). O cátion alílico (172a), sofrendo condensação com outra molécula de FPP (171), resulta na formação do cátion terciário (172b). A neutralização desse cátion terciário ocorre pela perda de um próton com a consequente formação do anel ciclopropano do PSPP (173). Este através do rearranjo da ligação C-1/C-2', com expansão do anel, origina o cátion secundário (174), o qual, sofrendo reação redutiva com NADPH, produz o esqualeno (175). A epoxidação do esqualeno (175) catalisada pela enzima esqualeno epoxidase na presença de oxigênio molecular (O_2), origina o (3S)-2,3-óxidoesqualeno (176).



Esquema 4.4 - Rota biossintética do (2S)-2,3-óxidoesqualeno

4.1.2 Biossíntese dos cátions dammarenila e protosterila

A ciclização enzimática do esqualeno (**175**) ocorre a partir do intermediário (3S)-2,3-óxidoesqualeno (**176**), controlada pela enzima óxidoesqualeno ciclase (OSCs), formando várias ligações carbono-carbono e novos centros quirais. Dois cátions dammarenila (**179**) e protosterila (**180**) são originados como intermediários dos diversos esqueletos de triterpenos tetracíclicos e pentacíclicos (Esq. 4.5).



Esquema 4.5 - Rotas biossintéticas dos cátions dammarenila e protosterila

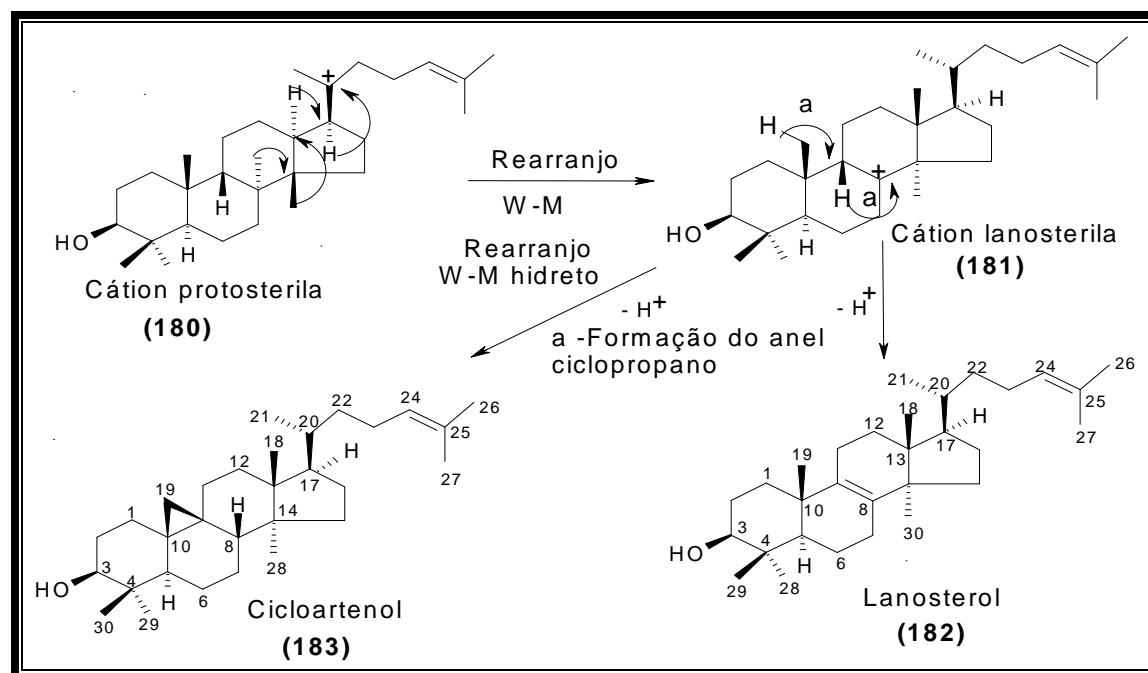
O processo de ciclização do precursor acíclico, o esqualeno (**175**) ou seu óxido (**176**) envolve conformações adequadas. Duas conformações “cadeira-cadeira-cadeira-barco” (**177**) e “cadeira-barco-cadeira-barco” (**178**) dão origem aos cátions dammarenila (**179**) e protosterila (**180**), respectivamente. Uma série de rearranjos do tipo Wagner-Meerwein (W-M), com deslocamentos de metila e de hidreto e adição de água, os cátions dammarenila (**179**)

e protosterila (**180**) originam os diversos esqueletos dos triterpenos. Contudo, os metabólitos secundários em plantas, em sua maioria, é originado do cátion dammarenila (**179**). Em triterpenos pentacíclicos, a configuração do carbono C-17 do cátion dammarenila (**179**) é desconhecida. Este intermediário é comumente desenhado tendo o hidrogênio no carbono C-17, a estereoquímica *alfa* (**179a**), sem evidências experimentais ou justificativas teóricas. (XIONG *et al.*, 2005).

Woodward e Block (1953) foram os primeiros pesquisadores a demonstrarem a participação do esqualeno (**175**) na biossíntese dos triterpenos. Entretanto, o mecanismo dos rearranjos 1,2 de grupo metila e de 1,2 de hidreto foram estudados independentemente pelos grupos de Maudgal *et al.* (1958) e do Cornforth *et al.* (1965).

4.1.3 Biossíntese do esqueleto do tipo lanostano e cicloartano

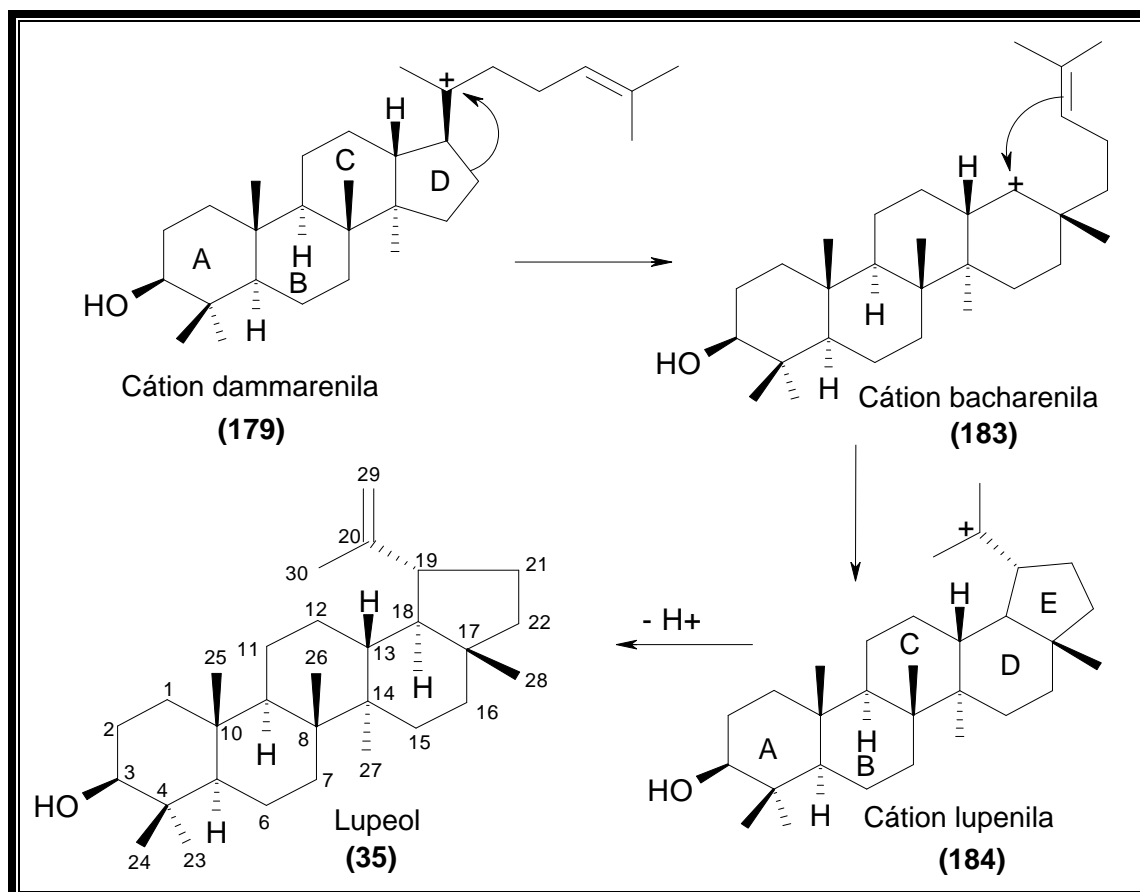
Os triterpenos do tipo lanostano (**5**) e cicloartano (**6**) (Fig. 3.5, p. 11) têm o cátion protosterila (**180**) como precursor (Esq. 4.6). Este, sofrendo rearranjo do tipo Wagner-Meerwein (W-M) de hidreto e de metila, possibilita a formação do esqueleto lanostano (**5**), como na biossíntese do lanosterol (**182**) (XIONG *et al.*, 2005). Por outro lado, a eliminação de um próton da metila C-19 do cátion lanosterila (**181**) permite a formação do esqueleto cicloartano (**6**), como no cicloartenol (**183**) (WU *et al.*, 2008).



Esquema 4.6 - Rota biossintética do esqueleto lanostano e cicloartano.

4.1.4 Biossíntese do esqueleto do tipo lupano.

Biossinteticamente, o esqueleto do tipo lupano (**7**) (Fig. 3.5, p. 11) tem sua origem do cátion dammarenila (**179**), como precursor (Esq. 4.7). O cátion dammarenila (**179**) sofrendo rearranjo da ligação entre os carbonos C-16(17), permitindo a expansão do anel D com a consequente formação do cátion bacharenila (**183**). Posterior ciclização da ramificação olefínica possibilita a formação do anel E de cinco membros do cátion lupenila (**184**). A eliminação de um próton de uma das metilas do lupenila (**184**) origina o esqueleto lupano (**7**), como no lupeol (**35**) (XIONG *et al.*, 2005).

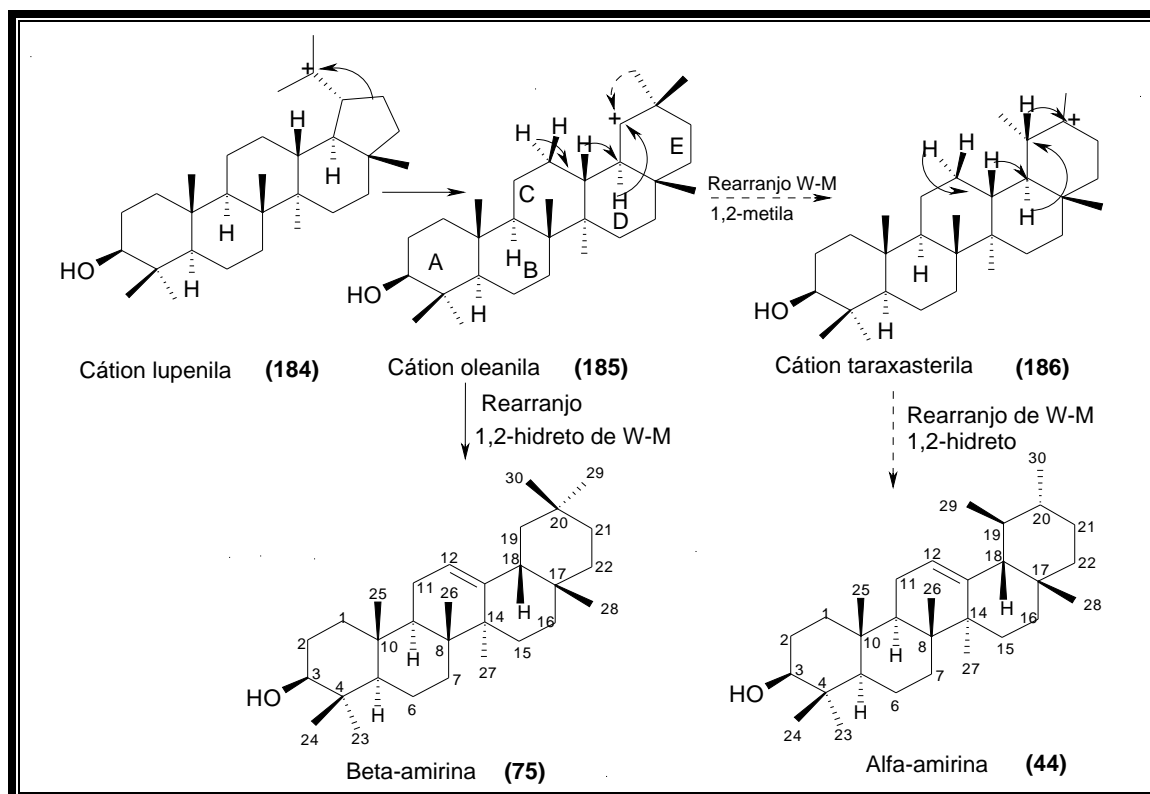


Esquema 4.7 - Rota biossintética do esqueleto lupano

4.1.5 Biossíntese do esqueleto do tipo ursano e oleanano.

Os esqueletos ursano (**8**) e oleanano (**9**) (Fig. 3.5, p. 11) são originados biossinteticamente a partir do cátion dammarenila (**179**), tendo como intermediário o cátion lupenila (**184**) (Esq. 4.8, p. 40). A expansão do anel E do cátion lupenila (**184**) permite a formação do cátion oleanila (**185**), precursor do esqueleto oleanano (**9**), como na β -amirina (**75**) (REES *et al.*, 1968).

O cátion oleanila (**185**), sofrendo rearranjo do grupo metila axial no anel E, leva a formação do cátion taraxasterila (**186**). Este sofrendo migração de hidreto e a consequente eliminação de próton leva a formação do esqueleto do tipo ursano (**4**), como na biossíntese do α -amirina (**44**) (ABE *et. al.*, 1993).



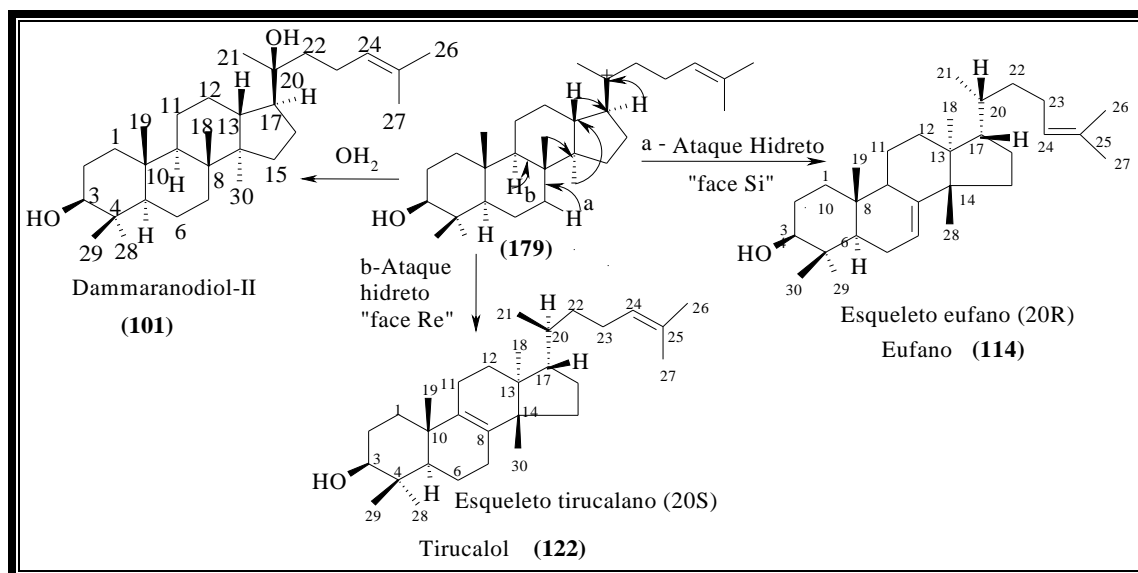
Esquema 4.8 - Rota biossintética dos esqueletos ursano e oleanano

4.1.6 Biossíntese do esqueleto do tipo dammarano, eufano e tirucalano

Os esqueletos do tipo dammarano (**10**), eufano (**11**) e tirucalano (**12**) (Fig. 3.5, p. 11) são originados biossinteticamente do cátion dammarenila (**179a**) (Esq. 4.9, p. 41). O carbocátion (**179a**), com a estereoquímica H-17a, sofrendo oxidação no carbono C-20, sem sofrer rearranjo de Wagner-Meerwein (W-M), leva à formação do esqueleto do tipo dammarano (**10**), como na biossíntese do dammaranodiol-II (**101**). A estereoquímica do carbono C-17 dos dammaranos foi originada do cátion intermediário dammarenila (**179a**) (XU *et al.*, 2004).

O cátion dammarenila (**179**) sofrendo rearranjo de metila e hidreto, leva à formação de dois esqueletos distintos. Assim, ocorrendo o rearranjo de hidreto do carbono C-17 ao carbono C-20, pela “face *Si*”, permite a formação do esqueleto eufano (**11**), como no eufano

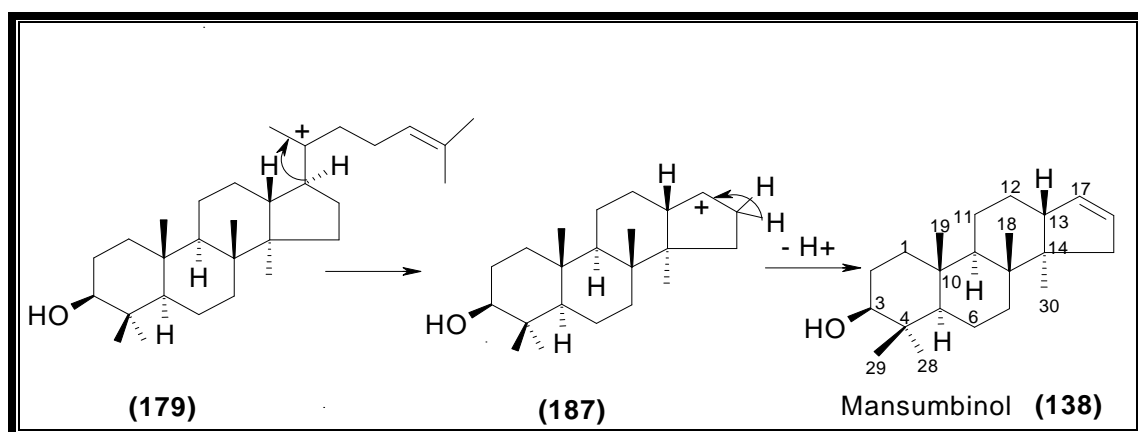
13a,14b,17a-Lanosta-7,24-dieno-3 β -ol (**114**). Contudo, ocorrendo o rearranjo do hidreto C-17 pela “face *Re*”, forma o esqueleto tirucalano (**12**), como na biossíntese do tirucalol (**122**) (XU *et al.*, 2004). Os esqueletos eufano e tirucalano são epímeros no C-20, os eufanos apresentam estereoquímica C-20(R); e os tirucalano C-20(S).



Esquema 4.9 - Rota biossintética dos esqueletos dammarano, eufano e tirucalano.

4.1.7 Biogênese do esqueleto do tipo octanordammarano

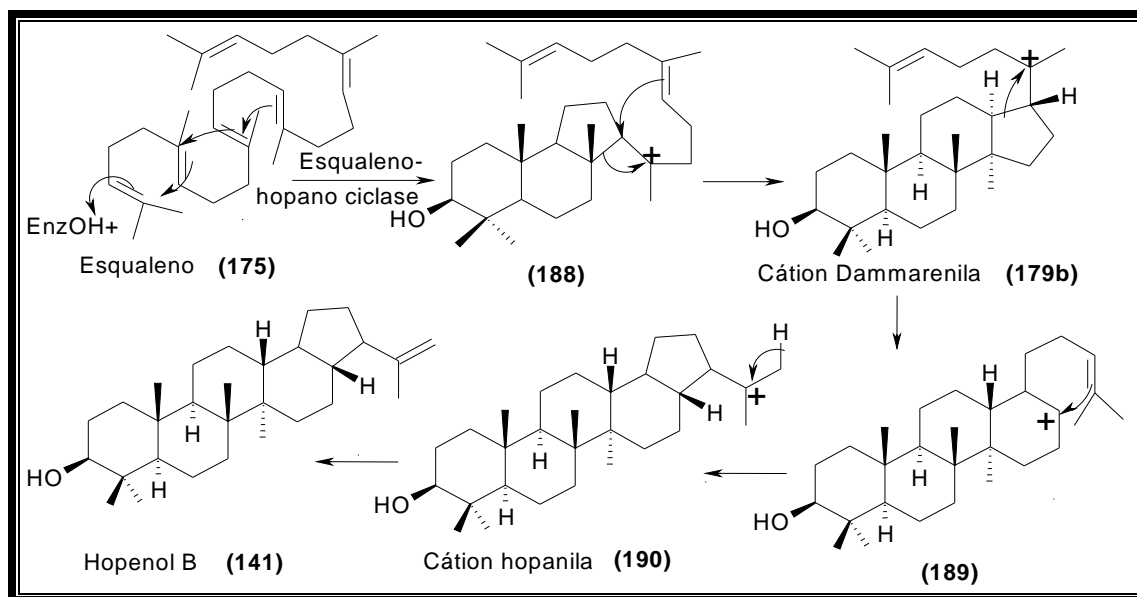
A biogênese do esqueleto do tipo octanordammarano (**13**) (Fig. 3.5, p. 11) conforme descreveu Provan *et al.*, (1986) provém do cátion dammarenila (**149**). A quebra da ligação C-17(20) origina o carbocátion (**187**), que por eliminação de um próton permite a formação da ligação dupla C-13(17) ou C-16(17) como no mansumbinol (**138**) (Esq. 4.10).



Esquema 4.10 - Rota biogenética do esqueleto octanordammarano

4.1.8 Biossíntese do esqueleto do tipo hopano

Os hopanóides formam uma família de triterpenóides pentacíclicos que apresentaram crescentes interesses nos últimos anos. A biossíntese desses compostos resulta da ciclização do esqualeno (**175**) (Esq. 4.11), iniciada por um próton ou pela água, sem o envolvimento do oxigênio molecular (O_2), como ocorre na formação do (2S)-2,3-óxidoesqualeno (**176**) (Esq. 4.4, p. 36) (DEWICK, 2004).

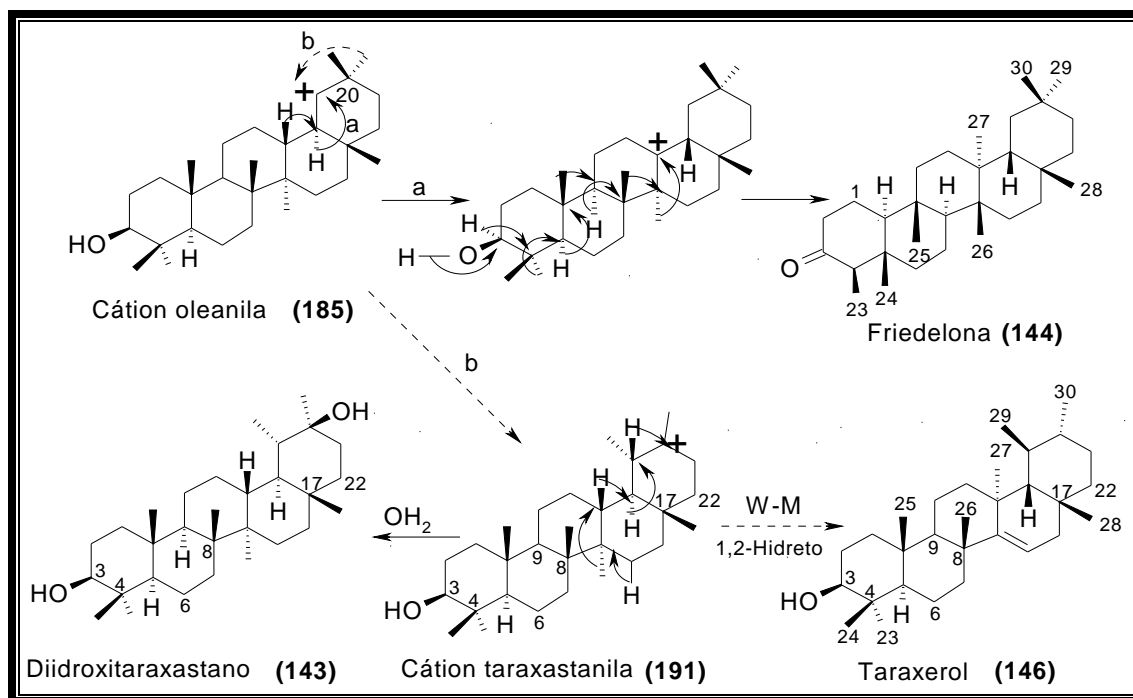


Esquema 4.11 - Rota biossintética do esqueleto hopano

A ciclização do esqualeno (**175**), mediada pela enzima esqualeno-hopano ciclase, promove a formação do carbocátion (**188**), cuja expansão do anel C de cinco membros, origina o cation dammarenila (**179b**). Este, por meio do rearranjo da ligação carbono-carbono C-13(17), origina o carbocátion (**189**). A ciclização da dupla olefínica com a formação do anel E de cinco membros origina o cation hopanila (**190**). A eliminação de um próton de um dos grupos metila permite a formação do esqueleto hopano (**16**) (Fig. 3.5, p 11) como na biossíntese do hopenol B (**141**) (HOSHINO *et al.*, 2004; XIONG *et al.*, 2005). Vale ressaltar que Xiong *et al.*, (2005) descreveu a rota do hop-22(29)-eno, sendo a biossíntese desse iniciada pelo esqualeno (**175**) catalisado por ácido. Por outro lado, Hoshino *et al.*, (2004) descreveu a biossíntese do hopenol B (**141**), tendo como precursor o 2,3-óxido de esqualeno sem informar como ocorre a formação do óxidoesqualeno.

4.1.9 Biossíntese do esqueleto do tipo taraxastano, friedelano e friedoursano

O esqueleto do tipo taraxastano (**14**), friedelano ou D:A-friedooleanano (**15**) e friedoursano ou D:friedoursano (**17**) (Fig. 3.5, p. 11) são originados do cátion dammarenila (**179**), tendo como intermediário o cátion oleanila (**185**) (Esq. 4.12).



Esquema 4.12 - Rota biossintética dos esqueletos taraxastano, friedelano e friedoursano

O cátion oleanila (**185**), envolvendo migrações estereoespecíficas de hidreto e metila, origina o esqueleto do tipo friedelano (**15**), como na biossíntese da friedelona (**144**) (Rota a). Ocorrendo a migração da a-metila do carbono C-20 do cátion oleanila (**185**), permite a formação do cátion taraxastanila (**191**), precursor dos esqueletos do tipo taraxastano (**14**) e do friedoursano (**17**). O cátion taraxastanila (**191**) sofrendo adição de água sem sofrer rearranjos de Wagner-Meerwein (W-M), origina o esqueleto taraxastano (**14**), como na biossíntese do 3 β ,20(S)-diidroxitaraxastano (**143**). Ocorrendo rearranjos de hidretos e metila origina o esqueleto friedoursano (**17**), como na biossíntese do taraxerol (**146**) (Rota b) (LOBO; LOURENÇO, 2007).

CAPÍTULO 5.

CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL

5 CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE TRÊS ESPÉCIES DO GÊNERO *PROTIUM*

Ao longo da evolução da fauna e da flora, as espécies desenvolveram vias metabólicas que lhes permitiram sintetizar uma grande variedade de substâncias. Esses processos metabólicos, denominados de biossíntese, foram os responsáveis pela produção, acúmulo e degradação de inúmeras substâncias orgânicas no interior das células que formam os diversos tecidos dos organismos animais e vegetais (SANTOS *et al.*, 2004).

As substâncias originadas nos processos biossintéticos foram classificadas de modo geral, como metabólitos primários e metabólitos secundários. Entre os metabólitos secundários, estão os compostos de baixo peso molecular, denominados de óleos essenciais, óleos voláteis, óleos etéreos ou simplesmente essências. A “*International Standard Organization (ISO)*” definiu óleo essencial como produto obtido de partes das plantas por arraste de vapor de água ou por prensagem dos pericarpos de frutos cítricos (CUNHA, 2005).

As denominações atribuídas aos óleos essenciais foram devido às suas características físico-químicas. São considerados óleos, por serem líquidos com características oleosas à temperatura ambiente; voláteis por apresentar volatilidade; e essências devido ao aroma agradável da maioria de seus constituintes. A denominação óleo etéreo foi devido a sua solubilidade em solventes orgânicos, como o éter de petróleo (CUNHA, 2005). Normalmente a composição química desses óleos é complexa, constituída de substâncias voláteis terpenóides, principalmente de monoterpenos e sesquiterpenos (ARAÚJO, 2001).

As plantas produtoras de óleos essenciais desenvolveram estruturas especializadas, tanto externas (tricomas secretoras) como internas (idioblastos, canais e bolsas) em todas as partes (flores, frutos, raízes, lenho, resinas e sementes) capazes de produzir e acumular os óleos essenciais (VITTI; BRITO, 2003).

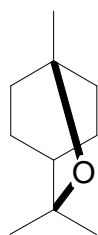
Além do uso industrial na produção de perfume, cosméticos e fármacos, os óleos essenciais têm um importante papel na ecofisiologia vegetal (CUNHA, 2005). Neste contexto, destacam-se os semioquímicos, ou seja, compostos que influenciam o comportamento fisiológico de seres vivos, atuando apenas como sinalizadores. A atuação dos semioquímicos resulta na atração, por exemplo, dos zoopolinizadores e zoodispersores ou, na repulsão de predadores e infectantes (ARAÚJO, 2001).

Os óleos voláteis desempenham também importantes relações de simbiose planta-microorganismo, inibindo, limitando ou favorecendo o seu desenvolvimento, assim como no controle alelopático da germinação e/ou desenvolvimento de espécies competidoras. Outra função importante atribuída aos óleos essenciais é o controle hídrico das plantas aromáticas (CUNHA, 2005).

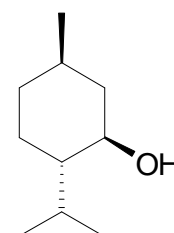
5.1 Importância econômica dos óleos essenciais

O conhecimento dos óleos essenciais data de alguns séculos antes da era Cristã e, está ligado aos países orientais como Egito, Pérsia, China, Índia e Israel. O interesse da humanidade pelos óleos essenciais se fundamentou na possibilidade da obtenção de substâncias aromáticas (aroma), como também na possibilidade de obtenção de fármacos.

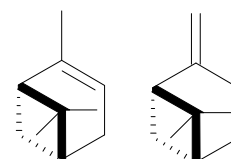
Dentro desta perspectiva, ocorreu um aumento significativo do registro de plantas produtoras de óleos essenciais com aproveitamento econômico. Tal ocorrência registrou espécies de plantas rasteiras como no caso da hortelã, da qual foi extraído o mentol (**192**), até plantas arbóreas, como o eucalipto, do qual se extraiu o 1,8-cineol (**193**). No mundo foram produzidos e transacionados, em 2005, por volta de 45 a 50 mil toneladas de óleo essencial, sem levar em



(193)



(192)

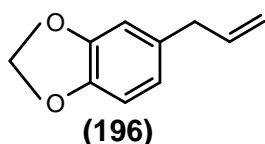


(194)

(195)

consideração a essência de terebintina, mistura formada por α -pineno (**194**) e β -pineno (**195**), cuja produção anual superou as 250 mil toneladas no ano (CUNHA, 2005).

No Brasil, a produção de óleo essencial teve início em meados do século XX, com a produção de forma extrativista de algumas essências. As exportações brasileiras de produtos nativos em 2005 se resumiram ao óleo essencial do Pau-Rosa (*Aniba rosaeodora*) com US\$ 700.00 mil, bálsamo de copaíba (*Copaífera sp*) US\$ 340.00 mil e pau santo (*Bulnesia sarmiento*) com US\$ 375.00 mil (MATTOSO, 2005).

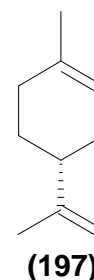


(196)

Até meados da década de 90 havia exploração de canela sassafrás (*Ocotea pretiosa*) fonte de safrol (**196**). Entretanto, a exploração predatória da espécie levou o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) incluí-la na lista de espécies ameaçadas de extinção, proibindo sua comercialização. A alternativa para a produção do safrol (**196**) ficou

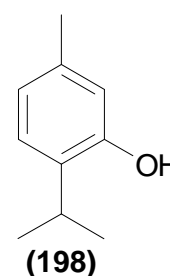
por conta da espécie nativa e endêmica *Piper hispidinervium* (Piperaceae), no Estado do Acre, que produz 83% de safrol (**196**) no seu óleo essencial (NASCIMENTO *et al.*, 2008).

Apesar da baixa produção de óleo essencial de forma extrativista, o Brasil destacou-se na produção de essências da laranja-doce, fonte de d-limoneno (**197**), (US\$ 38.00 milhões), óleo de eucalipto, fonte de 1,8-cineol (**193**) (US\$ 1.8 milhões) e de terebintina, (US\$ 9 milhões), produzida da resina do *Pinus elliotti* (MATTOSO, 2005).



O Ceará entrou no mercado de exportações de óleo essencial com a espécie alecrim-pimenta (*Lippia sidoides*) fonte de timol (**198**). O primeiro lote de 200 litros foi comercializado em 2003 no valor de US\$ 55 o litro (ADRIANA, 2004).

As espécies do gênero *Protium* (Burseraceae), distribuídas em todo o Brasil, principalmente na Amazônia, são conhecidas por exsudar uma resina rica em óleos essenciais com rendimento chegando à ordem de 30%. O óleo essencial desse gênero apresenta aroma muito agradável, o que vislumbra possibilidade de aplicação na indústria de perfumaria e de cosmético (SIANI *et al.*, 2004).



5.2 Métodos de obtenção industrial dos óleos essenciais

Em processo industrial, vários foram os métodos aplicados na obtenção dos óleos essenciais, que dependia da matéria prima e dos fins que se dava ao produto industrializado. A indústria recorreu a método de extração com solvente de baixa polaridade, extração por vapor de água, método de expressão (prensagem) ou extração por enfleurage. Alguns desses métodos ainda são utilizados, mas que estão sendo paulatinamente substituídos pelos métodos de extração mais modernos com fluído supercrítico ou subcrítico.

O método de expressão (prensagem) foi inicialmente utilizado pelas indústrias de sucos de espécies de *Citrus*, em virtude do baixo custo dos equipamentos. O método consiste na maceração da casca dos frutos *Citrus* e prensagem obtendo-se uma mistura água/óleo, que em seguida, passa por um processo de separação.

A enfleurage foi um dos métodos mais antigos utilizado na indústria de cosmético e de perfumaria. O método foi aplicado na extração de essências de flores que apresentam rendimento extremamente baixo. Consiste em extrair as essências utilizando gorduras. As flores frescas são colocadas em uma placa de vidro contendo a gordura que vai absorvendo o óleo essencial, sendo as flores substituídas após 24 horas. O processo se repete até a saturação

da gordura (8 a 10 semanas). Depois desse período o óleo é extraído com álcool, obtendo-se o extrato alcoólico que é resfriado, para remoção de gotículas de gorduras, filtrado e destilado o solvente, visando a obtenção do óleo essencial (CUNHA, 2005).

A extração por fluídos supercríticos e/ou subcríticos, uma das tecnologias que mais avançou nas últimas décadas, está sendo muito utilizada, em especial, pela indústria farmacêutica. O método destacou-se entre os processos industriais pela qualidade dos produtos obtidos e por não causar danos ambientais, quando se usa o dióxido de carbono (CO₂) como solvente. A técnica consiste em manter uma substância (solvente) com a pressão e temperatura (ambas, simultaneamente) acima dos valores do seu ponto crítico, fluido supercrítico, ou em manter a temperatura ou pressão acima do valor do ponto crítico do solvente, fluido subcrítico (LANÇAS, 2002).

As indústrias de pequena dimensão e produção de essências utilizam as técnicas de extração por vapor de água (hidrodestilação ou arraste por vapor), em função do baixo custo dos equipamentos (CUNHA, 2005).

5.3 Constituintes voláteis do gênero *Protium*.

As análises qualitativas e quantitativas dos óleos essenciais obtidos das três espécies do gênero *Protium* (Burseraceae): *P. hebetatum* Daly (PHB), *P. Heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly (PHU) e do *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *heptaphyllum* (PHH), foram realizadas por cromatografia gás-líquido acoplada a um espectrômetro de massa (CGL/EM) e por cromatografia gasosa com detector de chama (CG/FID).

Os óleos essenciais foram obtidos das resinas das três espécies, sendo codificados por PHB-ROE, PHU-ROE e PHH-ROE, respectivamente. Além da resina, foi extraído o óleo da casca do *P. hebetatum*, que foi codificado por PHB-COE. Os óleos foram extraídos por hidrodestilação, armazenados em ampolas de vidro âmbar, fechadas e mantidas em ambiente refrigerado até a obtenção dos espectros de massas.

5.3.1 Rendimento dos óleos essenciais obtidos das espécies de *Protium*.

O rendimento percentual do óleo essencial extraído das espécies de *Protium* foi determinado levando-se em consideração o volume do óleo essencial extraído e a massa da amostra (v/m).

O rendimento do óleo essencial da resina do *P. hebetatum* (PHB-ROE) foi de 15,1%, superior ao rendimento 11,9% do óleo da resina do *P. heptaphyllum* subsp. *ulei* (PHU-ROE). O rendimento mais baixo (0,2%) foi observado na casca do *P. hebetatum* (PHB-COE), apesar do forte aroma exalado no processo de trituração. O baixo rendimento do óleo essencial da casca pode estar relacionado ao método hidrodestilação, utilizado na extração do óleo (Tab. 5.2).

Tabela 5.2 - Rendimento do óleo essencial obtido das espécies de *Protium*

Espécie	Parte da Planta		Volume do Óleo	Rend. (%)
	Resina	Casca		
<i>Protium hebetatum</i> Daly		267,0g g	0,6 mL	0,2
		164,0 g	24,7 mL	15,1
<i>Protium heptaphyllum</i> subsp. <i>ulei</i>	251,0 g		30,0 mL	11,9
<i>Protium heptaphyllum</i> subsp. <i>heptaphyllum</i>	103,0 g		11,7 mL	11,3

5.3.2 Óleo essencial da resina do *P. hebetatum* Daly

O óleo essencial obtido da resina do *P. hebetatum* Daly (PHB-ROE), representado no cromatograma (Fig. 5.6, p. 49) e com os respectivos espectros de massa registrados, tiveram 97,82% dos seus constituintes identificados (Tab. 5.4, p. 54). A análise dos espectros de massa permitiu identificar vinte e dois (22) constituintes, sendo onze (11) monoterpenos, dez (10) sesquiterpenos e o ftalato de isobutila, (**270**) (Fig. 5.86, p. 74) como artefato. O α -pineno, com 21,28% (**194**) (Fig. 5.21, p. 58) e o β -felandreno, com 14,53% (**223**) (Fig. 5.37, p. 62) foram os constituintes principais.

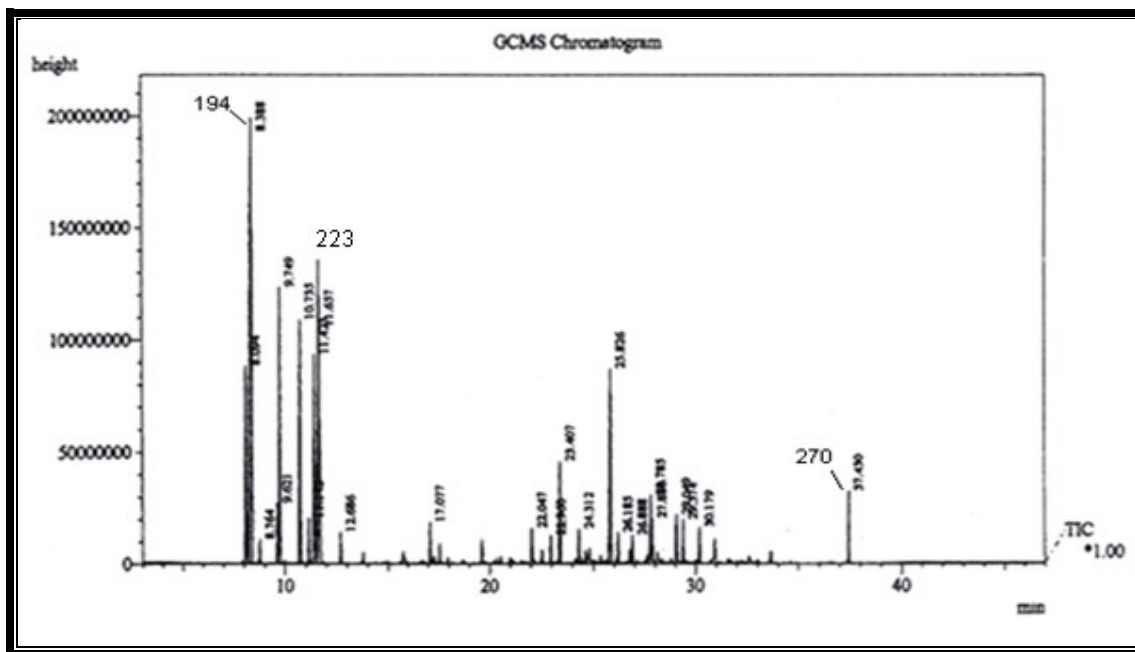


Figura 5.6 - Cromatograma do óleo essencial da resina do *P. hebetatum* Daly, (PHB-ROE)

5.3.3 Óleo essencial da casca do lenho do *P. hebetatum* Daly

A análise dos espectros de massa dos componentes do cromatograma (Fig. 5.7, p. 50) da amostra do óleo essencial extraído da casca do lenho do *P. hebetatum* Daly (PHB-COE), permitiu identificar oito (08) constituintes, representando 97,72% do total (Tab. 5.4, p. 54). A análise revelou a presença marcante de seis (06) sesquiterpenos e de um (01) monoterpene e um artefato (**270**). Os dois constituintes majoritários foram o β -cariofileno (**245**), com 28,14% (Fig. 5.61, p. 68) e o d-cadineno (**261**), com 3,94% (Fig. 5.77, p. 70).

A casca do lenho do *P. hebetatum* (PHB) foi também submetida à extração com solventes orgânicos obtendo os extratos hexânico e etanólico. O extrato hexânico foi fracionado em coluna filtrante com gel de sílica, fornecendo por eluição as frações éter de petróleo, clorofórmio e etanol (Flux. 10.4, p. 181). A fração éter de petróleo foi adsorvida em gel de sílica e acondicionada em coluna cromatográfica (CC), empacotada com gel de sílica. As frações F1-34 eluídas com éter de petróleo apresentaram um forte aroma característico de óleo essencial. Após análise em cromatografia de camada delgada (CCD), foram reunidas e identificadas como PHB-EHCOE, sendo analisado por CGL/EM.

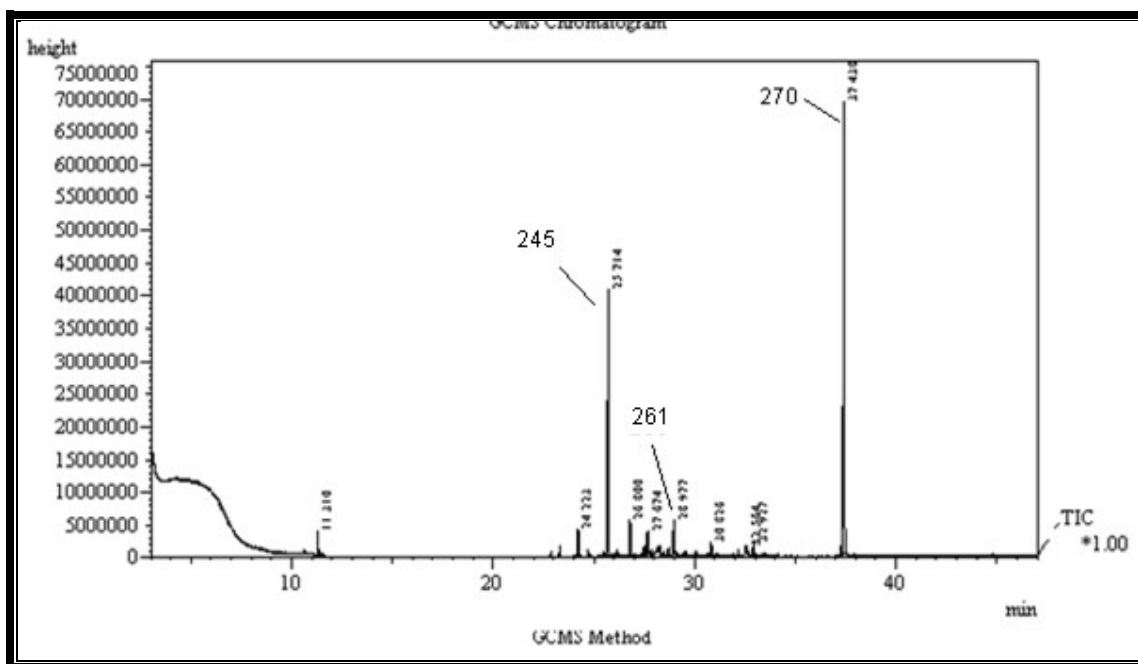


Figura 5.7 - Cromatograma do óleo essencial da casca do *P. hebetatum* Daly (PHB-COE)

Os constituintes representados no cromatograma (Fig. 5.8, p. 51) do óleo codificado por PHB-EHCOE, tiveram seus espectros de massas registrados, o que possibilitou a identificação de 39 constituintes, representando 86,68% do total registrado. Esses constituintes foram distribuídos em: 3 monoterpenos, 20 sesquiterpenos, 4 hidrocarbonetos lineares, 3 hidrocarbonetos acíclicos de cadeias ramificadas e os demais, distribuídos entre hidrocarbonetos cíclicos saturados e aromáticos (Tab. 5.4, p. 54). Os dois constituintes majoritários foram o β -cariofileno (**245**) com 16,84% (Fig. 5.61, p. 68) e o α -copaeno (**240**) com 10,41% (Fig. 5.56, p. 67).

Um total de dez (10) constituintes (Tab. 5.3, p. 51) não encontram-se publicados na literatura especializada (ADAMS, 2007). Eles foram identificados por comparação com espectros registrados em banco de dados informatizado (*SciFinder*, *Science Direct*). Alguns desses constituintes, provavelmente, não sejam oriundos da biossíntese da planta.

Tabela. 5.3 - Constituintes identificados no óleo essencial de PHB-EHCOE, não registrados na literatura especializada Adams (2007)

Constituinte	Tempo de retenção	Teor (%)	Espectro/Página
Metilciclo-hexano (199)	3,164	0,35	Fig. 5.11, p.56
Etilciclo-hexano (200)	5,244	0,32	Fig. 5.12, p.56
4-Metiloctano (201)	6,050	0,71	Fig. 5.13, p.56
1,3-Dimetilbenzeno (202)	6,122	2,96	Fig. 5.14, p.56
3-Metiloctano (203)	6,260	0,58	Fig. 5.15, p.57
Ciclo-hexanona (204)	6,682	1,41	Fig. 5.16, p.57
1,2-Dimetilbenzeno (205)	6,783	0,97	Fig. 5.17, p.57
Propilciclo-hexano (207)	8,015	0,32	Fig. 5.19, p.58
o-Etiltolueno (210)	8,990	0,61	Fig. 5.23, p.59
2,3-Dimetilnonano (219)	11,300	0,40	Fig. 5.33, p.61

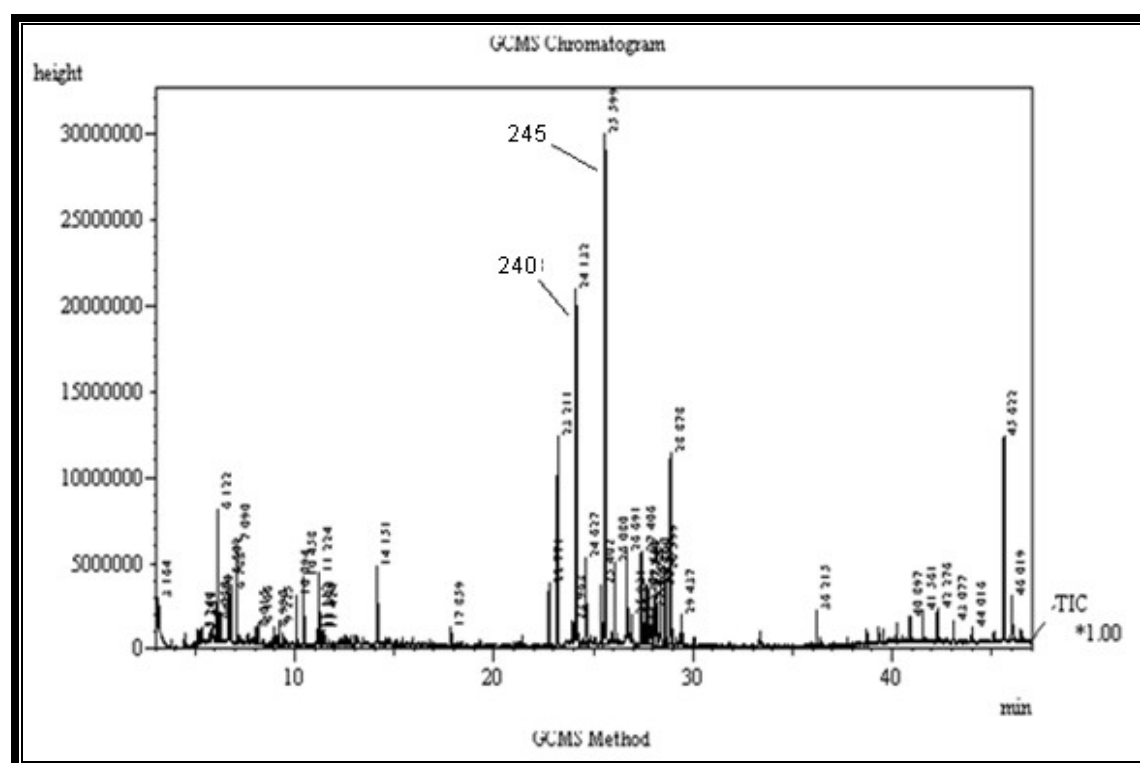


Figura 5.8 - Cromatograma do óleo essencial obtido do extrato hexânico da casca do *P. hebetatum* Daly (PHB-EHCOE).

5.3.4. Óleo essencial da resina do *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly

Os constituintes do óleo essencial da resina do *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly (PHU-ROE), registrados no cromatograma (Fig. 5.9) tiveram seus espectros de massas registrados, o que permitiu identificar 95,35% do total dos componentes do óleo (Tab.5.4, p. 54). Foram identificados quinze (15) constituintes, sendo treze (14) monoterpenos e um (01) hidrocarboneto cíclico aromático. O terpinoleno (**227**) com 42,31% (Fig. 5.43, p. 64) e o p-cimen-8-ol (**232**) com 13,62% (Fig.5.48, p. 65) foram os dois constituintes principais.

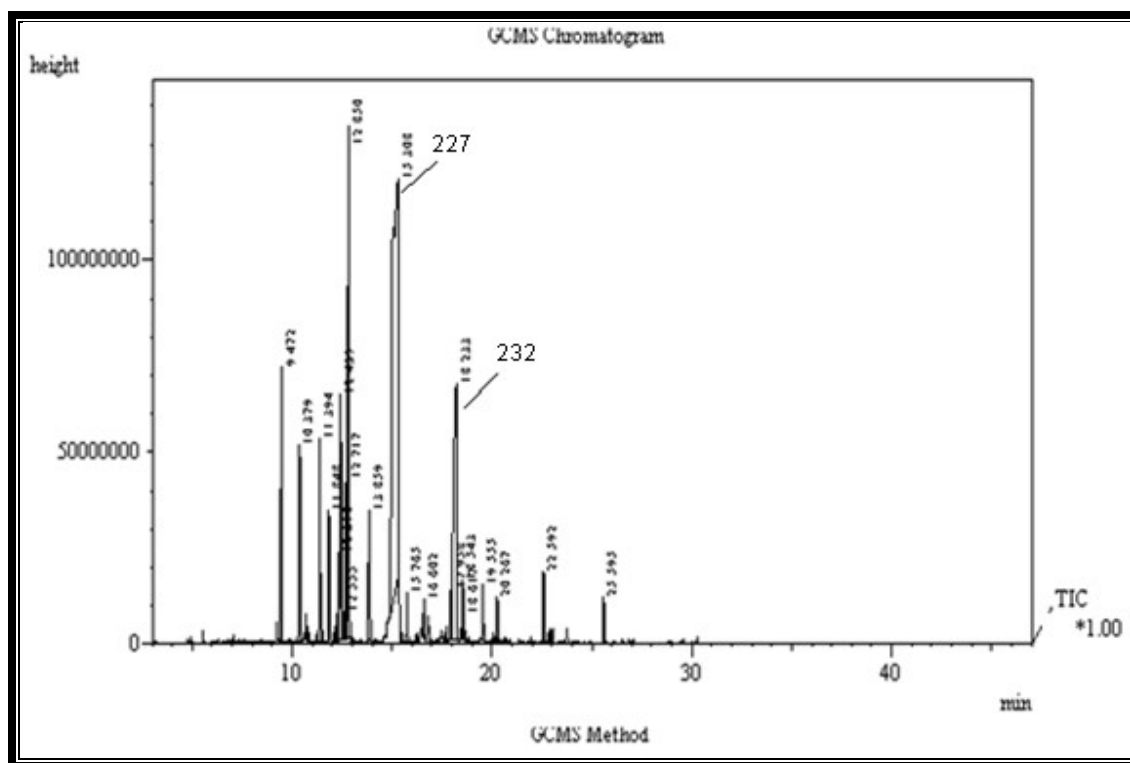


Figura 5.9 - Cromatograma do óleo essencial da resina do *P. heptaphyllum* subsp. *ulei* (PHU-ROE)

4.3.5. Óleo essencial da resina do *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *heptaphyllum*

Um total de vinte e um (21) constituintes do óleo essencial da resina do *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *heptaphyllum* (PHH-ROE), presentes no cromatograma (Fig. 5.10, p. 53), foram identificados, por meio de seus espectros de massas, representando 98,53% do total. (Tab.5.4, p. 54). Os constituintes foram distribuídos em (11) monoterpenos, seis (06) sesquiterpenos e quatro (04) hidrocarbonetos lineares. Os três principais constituintes foram: p-cimeno, com 39,93% (**220**) (Fig. 5.34, p. 61), deshidro-4-

careno, com 11,69% (**222**) (Fig. 5.36, p. 62) e o n-tetradecano, com 13,38% (**243**) (Fig. 5.59, p. 68).

Essa espécie se diferenciou bastante das outras duas, PHB e PHU, pela presença de uma grande quantidade de hidrocarbonetos lineares: tridecano (**236**) (Fig. 5.52, p. 66), tetradecano (**243**) (Fig. 5.59, Pág. 68), pentadecano (**258**) (Fig. 5.74, Pág. 71) e o hexadecano (**269**) (Fig. 5.85, p. 74) (Tab. 5.4, p. 54).

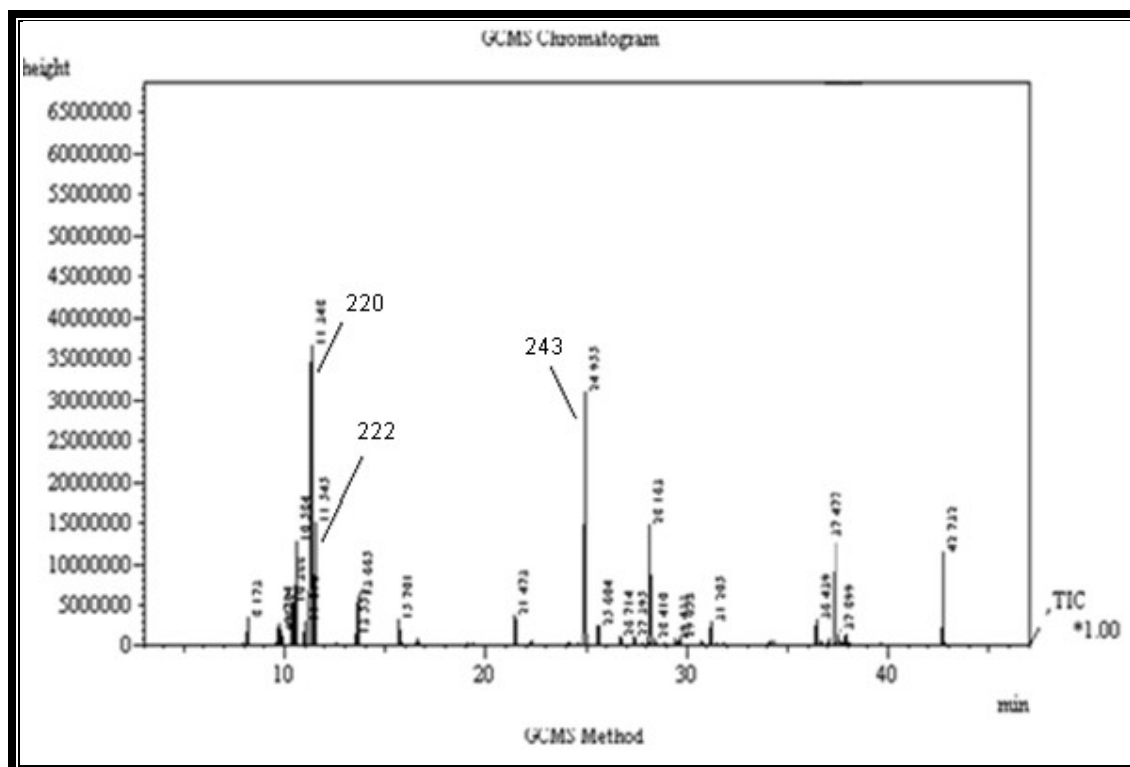


Figura 5.10 - Cromatograma do óleo essencial da resina do *P. heptaphyllum* subsp. *heptaphyllum* (PHH-ROE)

Tabela 5.4 - Teor dos constituintes voláteis das espécies de *Protium*

Constituintes Voláteis	I.R.	Teor dos Constituintes (%)				
		PHB-ROE	PHB-COE	PHB-EHCOE	PHU-ROE	PHH-ROE
Metilciclo-hexano (199)	792			0,35		
Etilciclo-hexano (200)	850			0,32		
4-Metiloctano (201)	873			0,71		
1,3-Dimetilbenzeno (202)	875			2,96		
3-Metiloctano (203)	879			0,58		
Ciclo-hexanona (204)	891			1,41		
1,2-Dimetilbenzeno (205)	894			0,97		
n-Nonano (206)	902			1,91		
n-Propilciclo-hexano (207)	928			0,32		
a-Tujeno (208)	928	7,49				1,88
a-Pineno (194)	936	21,28			3,96	
a-Fencheno (209)	945	0,47				
o-Etiltolueno (210)	955			0,29		
Cumeno (211)	963			0,61		
Sabineno (212)	970	1,87				
β-Pineno (195)	972	8,77			3,42	0,60
cis-Pineno (213)	980					1,17
p-Menta-3-eno (214)	991					3,17
Mesitileno (215)	993			1,17		
n-Decano (216)	996			1,49		
a-Felandreno (217)	997	9,21			2,02	7,41
a-Terpineno (218)	1010	1,21			1,49	1,68
2,3-Dimetilnonano (219)	1016			0,40		
p-Cimeno (220)	1017	8,10	1,96	1,80	4,75	39,93
Pseudocumeno (221)	1020			0,41	3,06	
Deshidro-4-careno (222)	1024					11,69
β-Felandreno (223)	1025	14,53		0,31		
1,8-Cineol (193)	1025				3,07	
Limoneno (197)	1029				11,87	
γ-Terpineno (224)	1058	0,82			2,62	
p-Menta-2,4(8)-dieno (225)	1082					0,85
Undecano (226)	1100			1,80		
Terpinoleno (227)	1137				42,31	4,22
Deshidro cis-terpineol (228)	1143					2,46
p-Menta-1,3,8-trieno (229)	1145				0,68	
Terpinen-4-ol (230)	1180	1,19				
n-Dodecano (231)	1204			0,43		
p-Cimen-8-ol (232)	1214				13,62	
a-Terpíneol (233)	1223				1,00	

Teor dos constituintes voláteis das espécies de *Protium*

Constituintes Voláteis	I. R.	Teor dos Constituintes (%)				
		PHB-ROE	PHB-COE	PHB-EHCOE	PHU-ROE	PHH-ROE
Verbenona (234)	1232					
Crisantenil acetato (235)	1242				0,72	
Tridecano (236)	1307					1,75
d-Elemento (237)	1344	0,78		1,73		
a-Cubebeno (238)	1357	3,18		6,04		
a-Ylangeno (239)	1375			0,58		
a-Copaeno (240)	1382	1,06	2,63	10,41		
β -Elemento (241)	1393			2,40		
Metil eugenol (242)	1401				0,76	
n-Tetradecano (243)	1405					13,38
<i>cis</i> -a-Bergamoteno (244)	1415			1,57		
β -Cariofileno (245)	1429	7,90	28,14	16,84		1,16
<i>trans</i> -a-Bergamoteno (246)	1434			2,25		
γ -Elemento (247)	1437	0,82				
a-Humuleno (248)	1458	0,83	3,45	2,37		0,43
a-Aromadredeno (249)	1464			0,79		
γ -Muuroloeno (250)	1471			2,88		
γ -Gurjuno (251)	1471					0,45
β -(<i>cis</i>)-Guaieno (252)	1474			0,64		
a-Amorfeno (253)	1480			1,79		
Germacreno D (254)	1483	2,42				
Valenceno (255)	1487			1,79		
a-Selineno (256)	1489			1,47		
a-Muuroloeno (257)	1492			1,95		
n-Pentadecano (258)	1502					4,49
β -Bisaboleno (259)	1504			2,00		0,44
γ -Cadineno (260)	1507		2,45	2,23		
d-Cadineno (261)	1515		3,94	7,82		
<i>trans</i> -calameneno (262)	1517	1,85				
<i>trans</i> cadina-1,4-dieno (263)	1523	1,38				
a-Z-Bisaboleno (264)	1528					0,25
a-Calacoreno (265)	1528			0,89		
Elemicin (266)	1545					0,27
Germacreno B (267)	1548	1,16				
Óxido de Cariofileno (268)	1567		1,53			
n-Hexadecano (269)	1594					0,85
Ftalato de Isobutila (270)	1752	1,50	53,62			
TOTAL%		97,82	97,72	86,68	95,35	98,53

I. R. Índice de Retenção

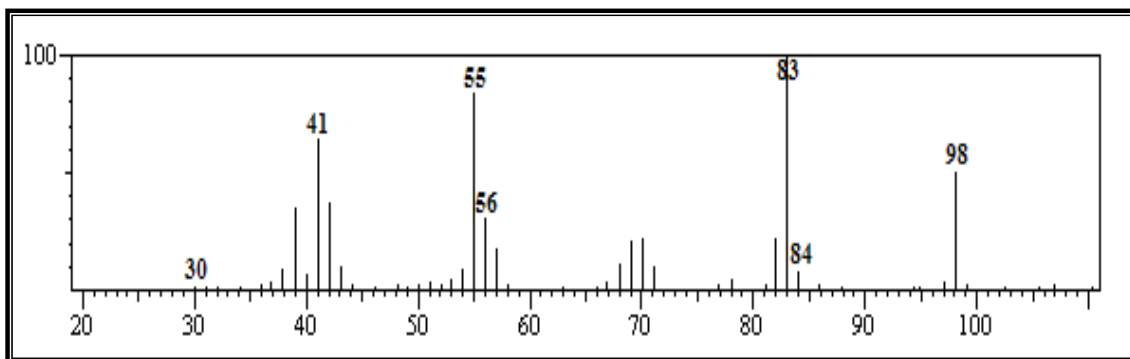


Figura 5.11 - Espectro de massa do metilciclo-hexano (199)

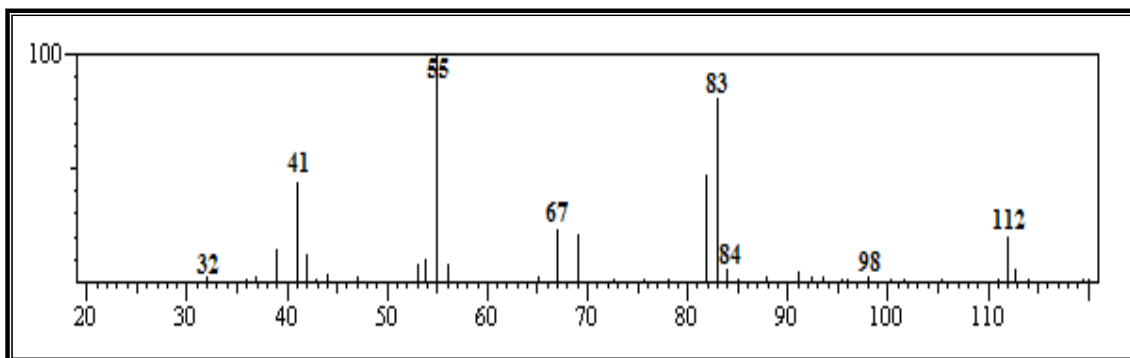


Figura 5.12 - Espectro de massa do etilciclo-hexano (200)

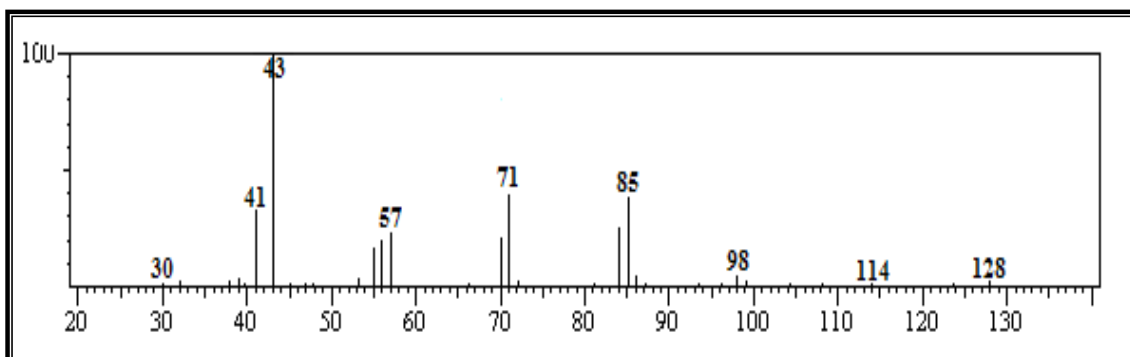


Figura 5.13 - Espectro de massa do 4-metiloctano (201)

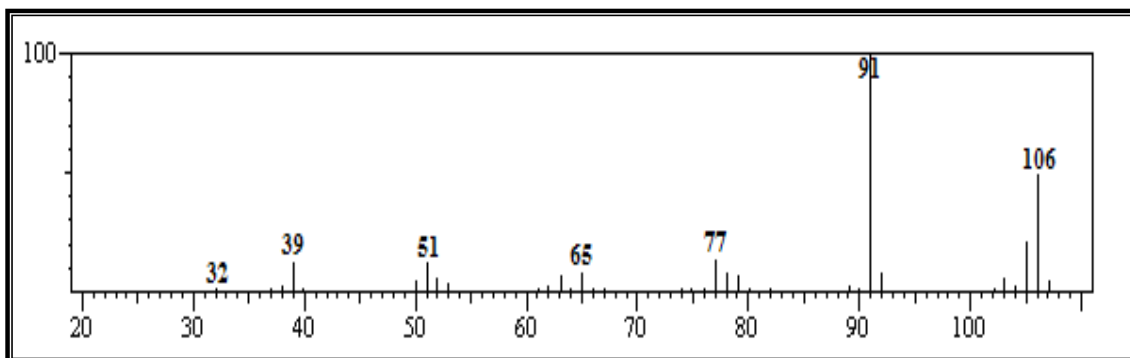


Figura 5.14 - Espectro de massa do 1,3-dimetilbenzeno (202)

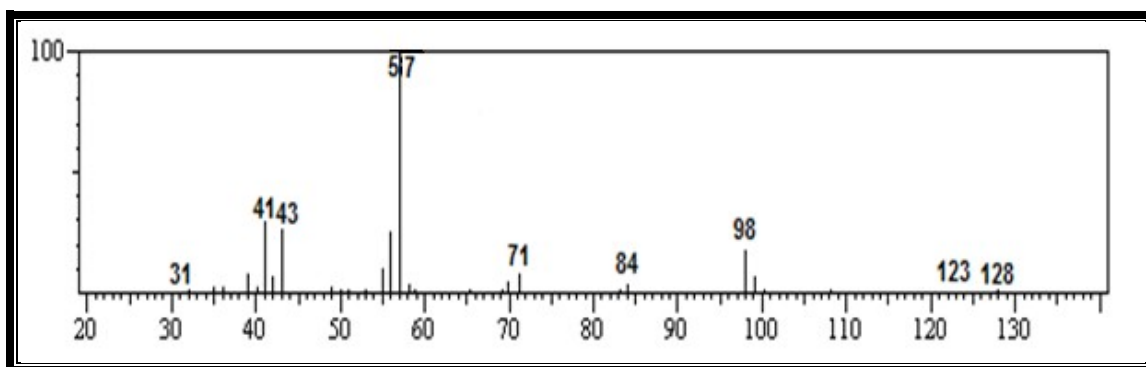


Figura 5.15 - Espectro de massa do 3-metilheptano (203)

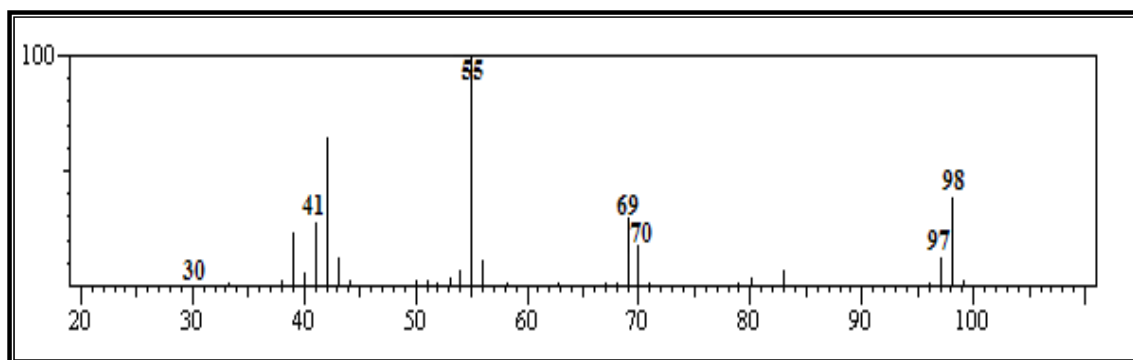


Figura 5.16 - Espectro de massa do ciclo-hexanona (204)

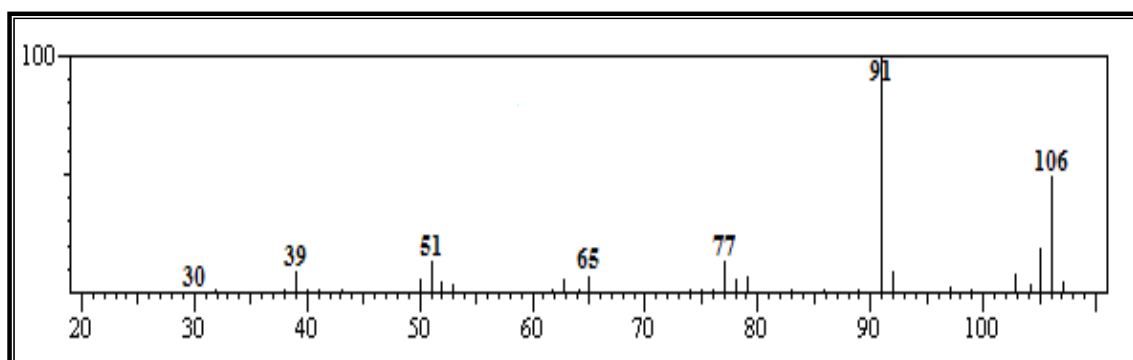


Figura 5.17 - Espectro de massa do 1,2-dimetilbenzeno (205)

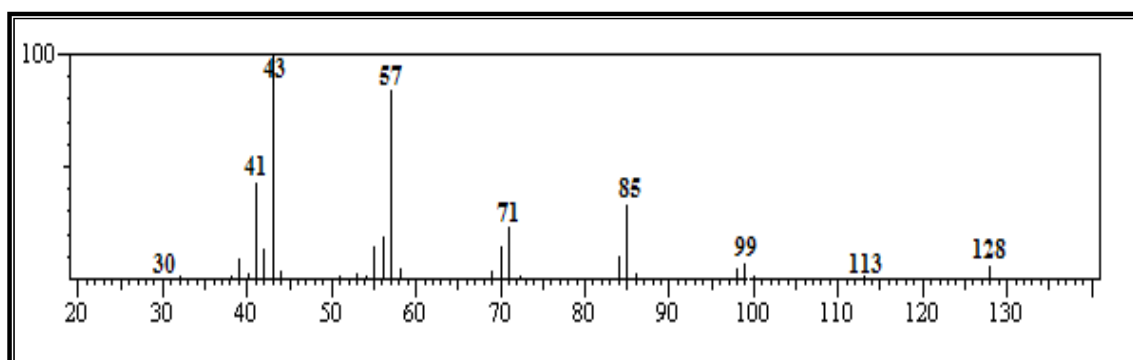


Figura 5.18 - Espectro de massa do n-nonano (206)

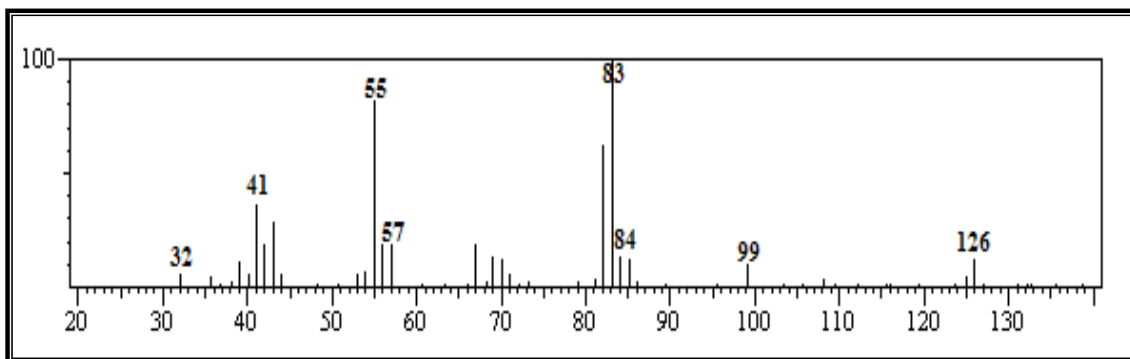


Figura 5.19 - Espectro de massa do n-propilciclo-hexano (207)

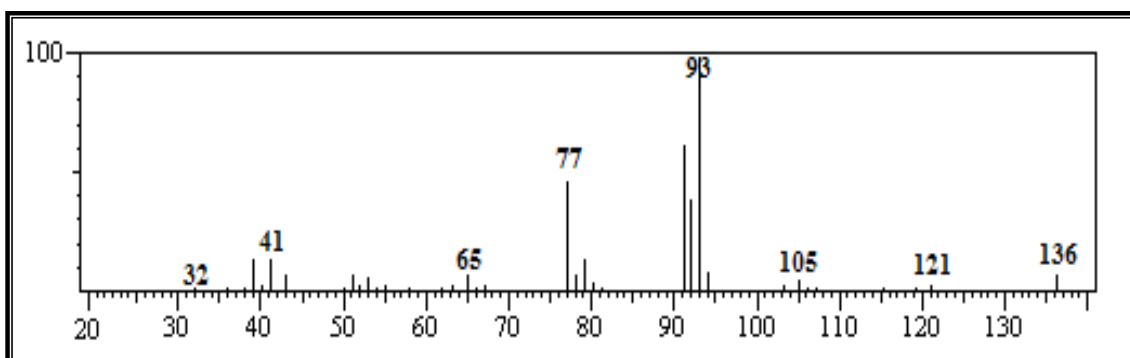


Figura 5.20 - Espectro de massa do α -tujeno (208)

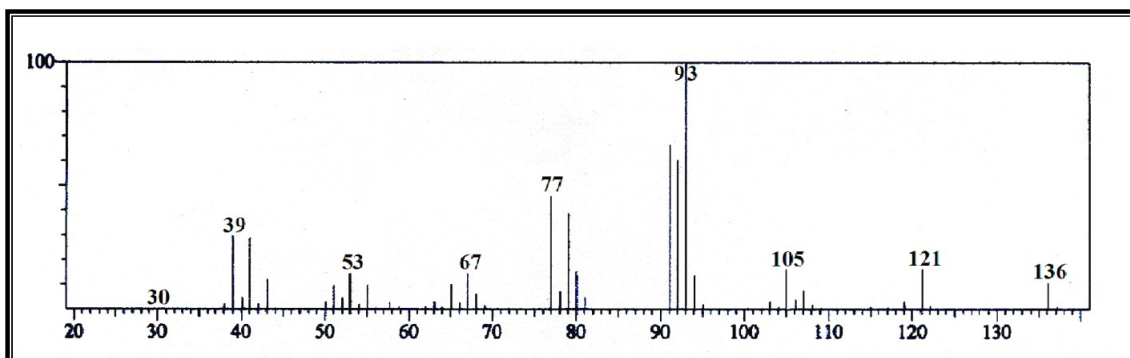


Figura 5.21- Espectro de massa do α - pineno (194)

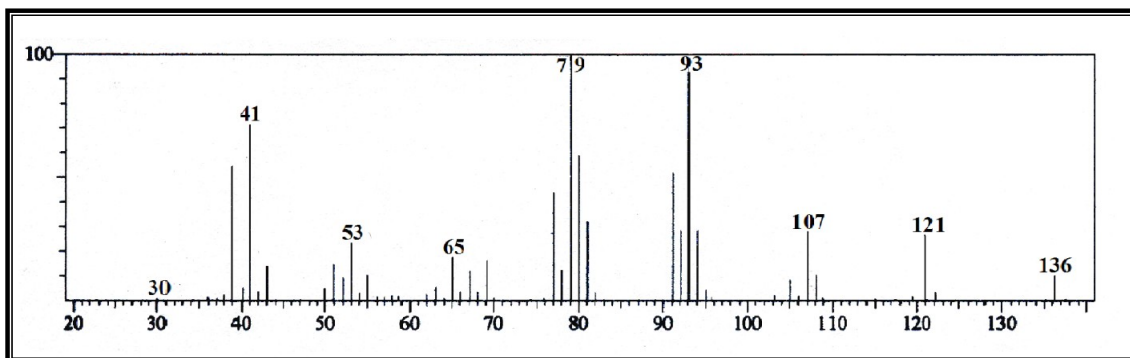


Figura 5.22 - Espectro de massa do α -fencheno (209)

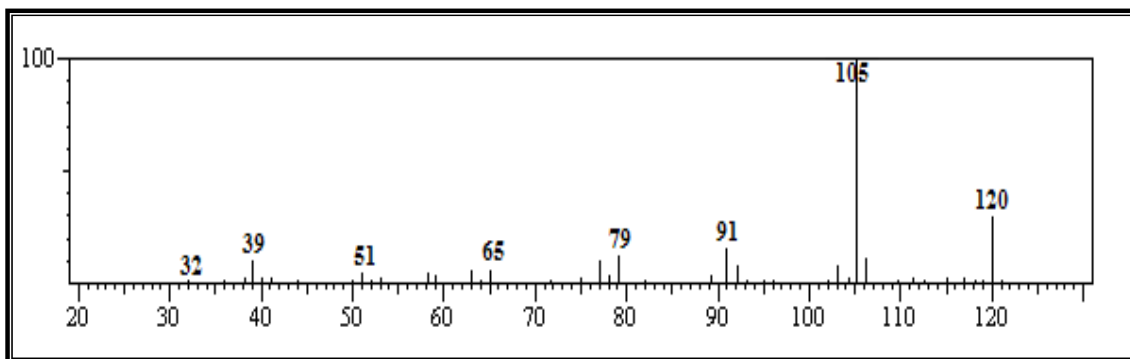


Figura 5.23 - Espectro de massa do o-etiltolueno (210)

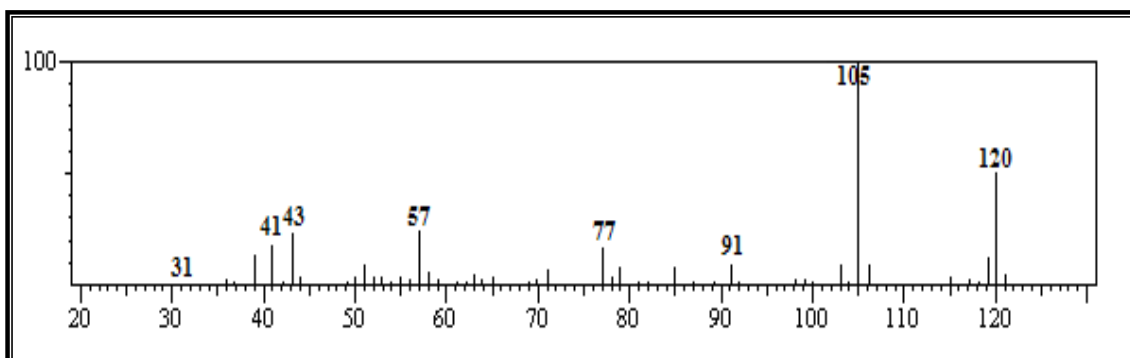


Figura 5.24 - Espectro de massa do cumeno (211)

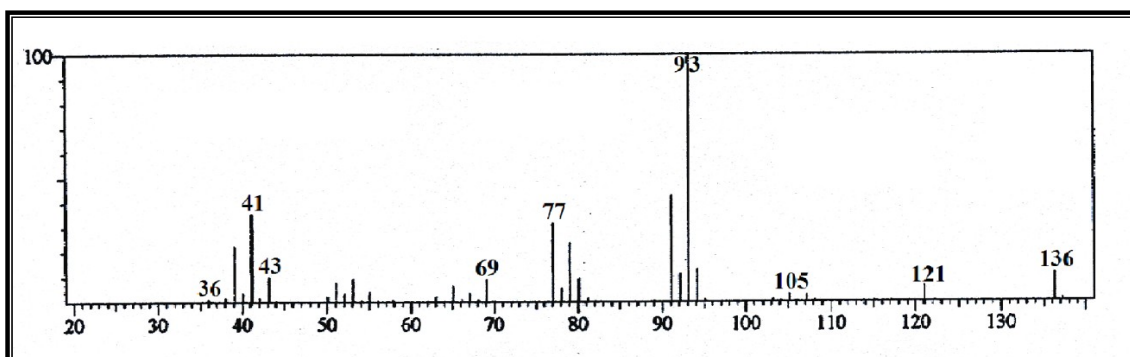


Figura 5.25 - Espectro de massa do sabineno (212)

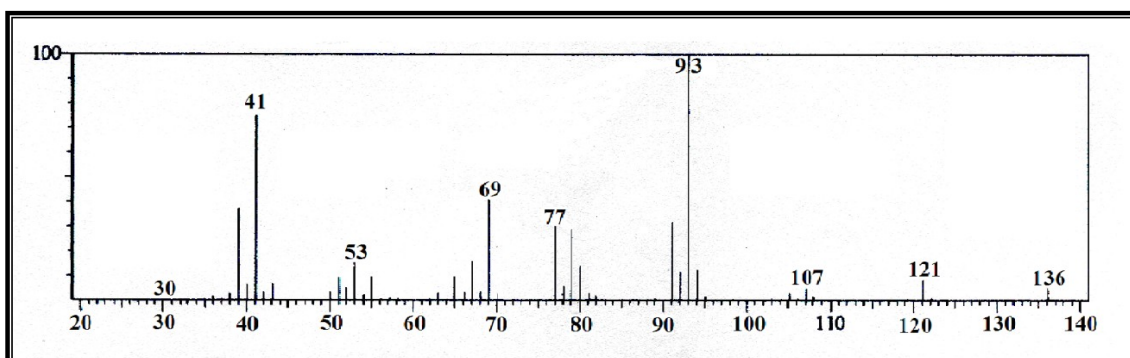


Figura 5.26 - Espectro de massa do β -pineno (195)

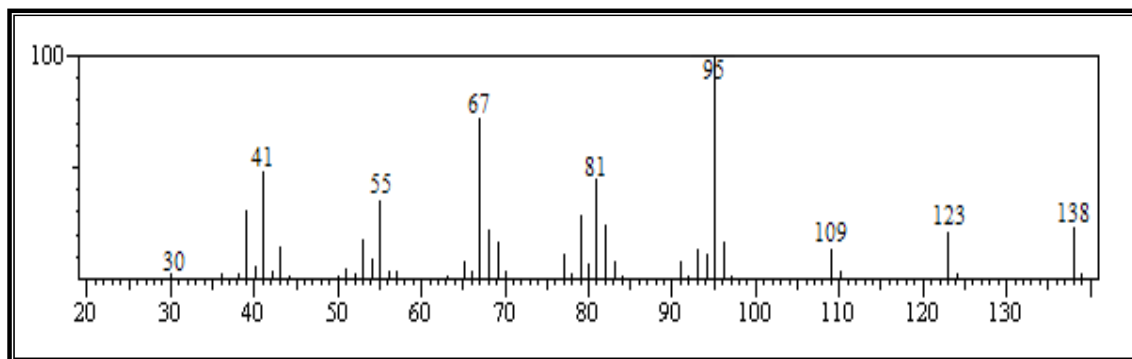


Figura 5.27 - Espectro de massa do *cis*-pinano (213)

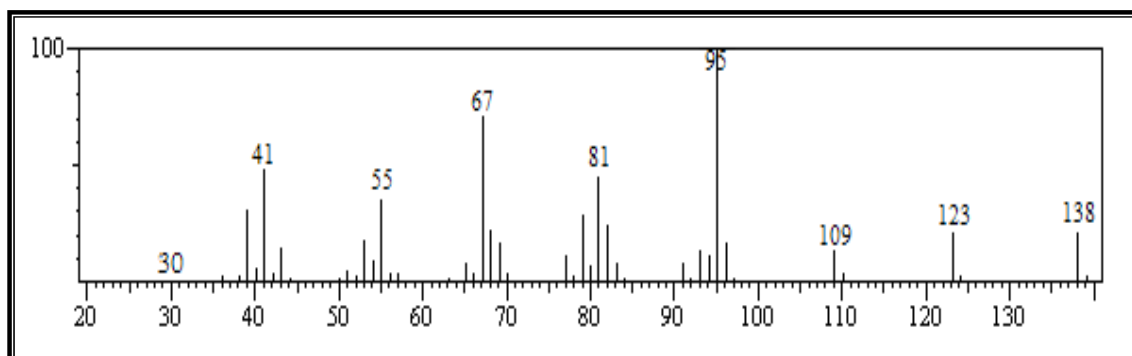


Figura 5.28 - Espectro de massa do *p*-menta-3-eno (214)

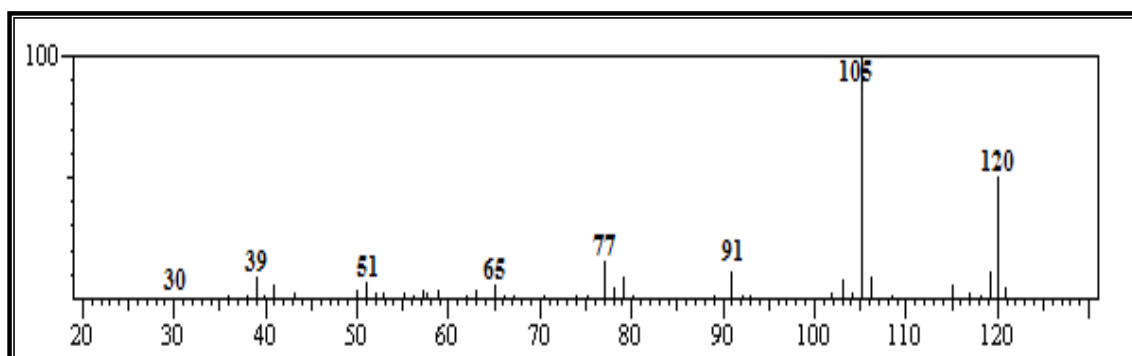


Figura 5.29 - Espectro de massa do mesitileno (215)

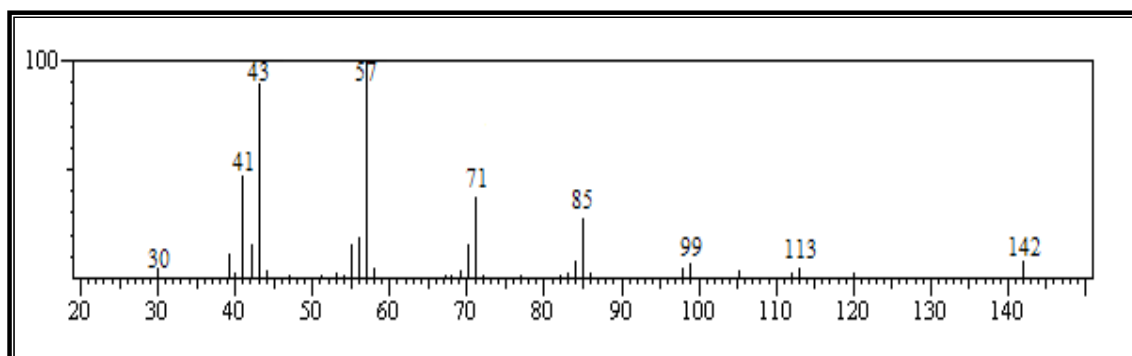


Figura 5.30 - Espectro de massa do *n*-decano (216)

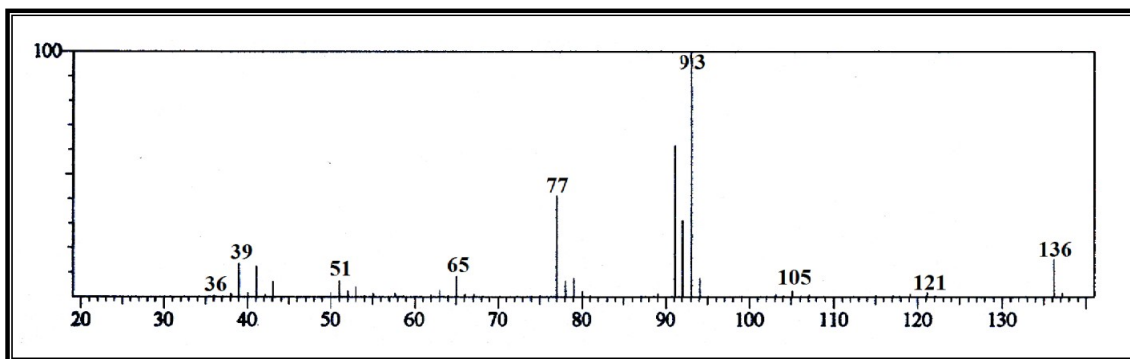


Figura 5.31 - Espectro de massa do α -felandreno (217)

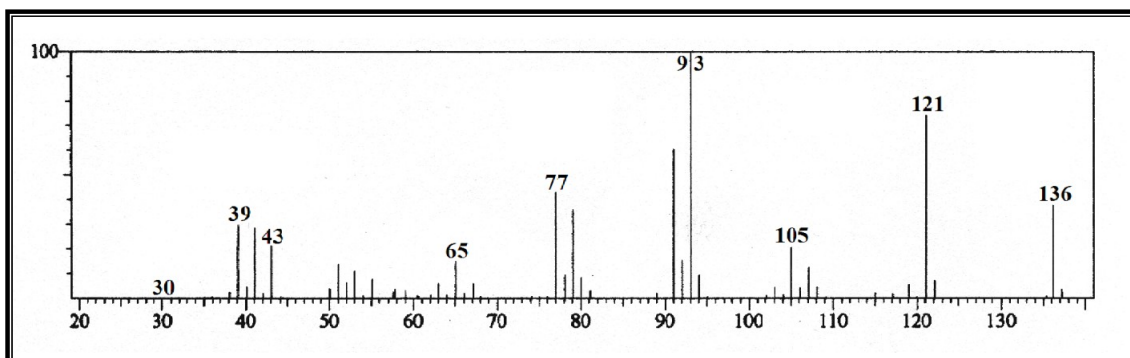


Figura 5.32 - Espectro de massa do α -terpineno (218)

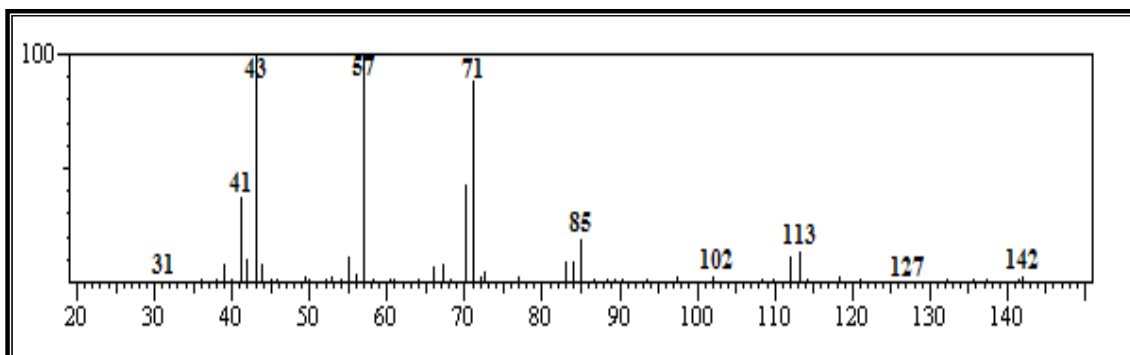


Figura 5.33 - Espectro de massa do 2,3-dimetilnonano (219)

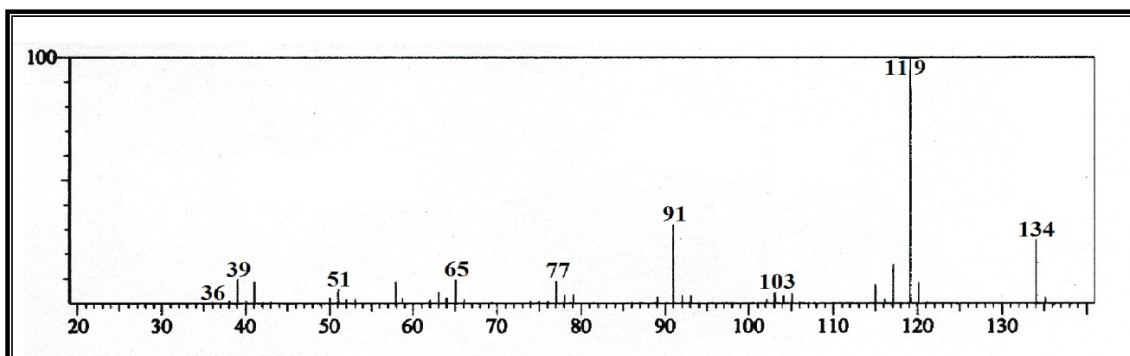


Figura 5.34 - Espectro de massa do p-cimeno (220)

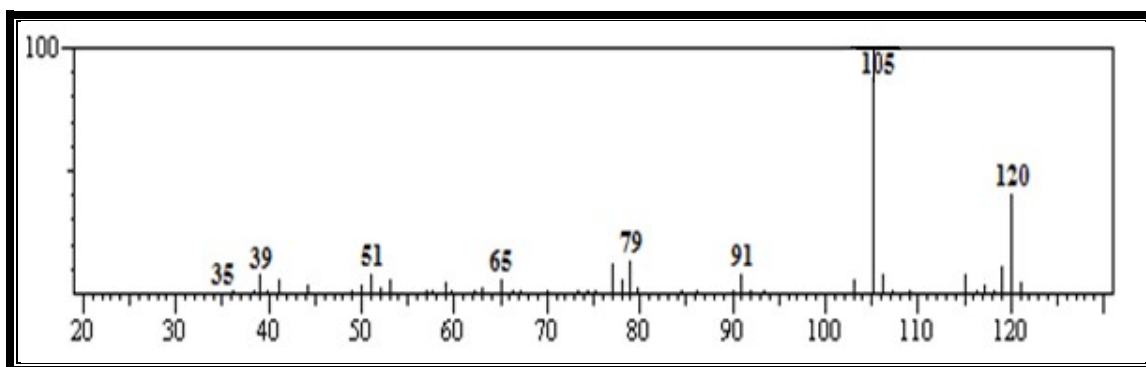


Figura 5.35 - Espectro de massa do pseudocumeno (221)

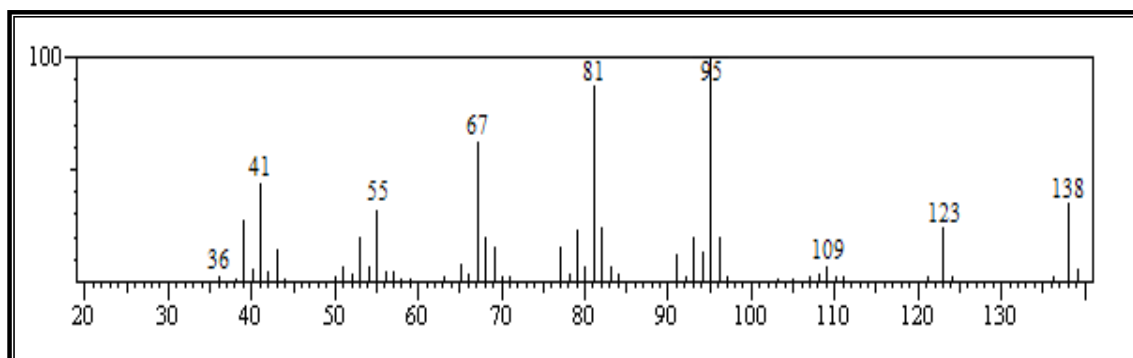


Figura 5.36 - Espectro de massa do deshidro-4-careno (222)

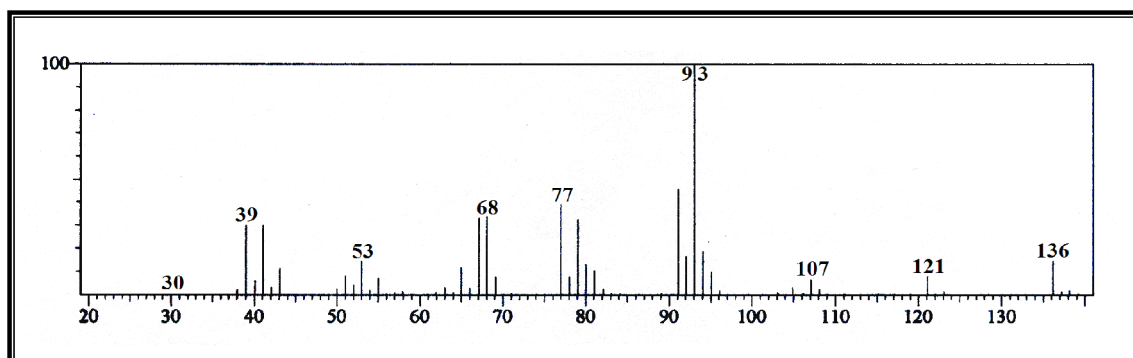


Figura 5.37 - Espectro de massa do β -felandreno (223)

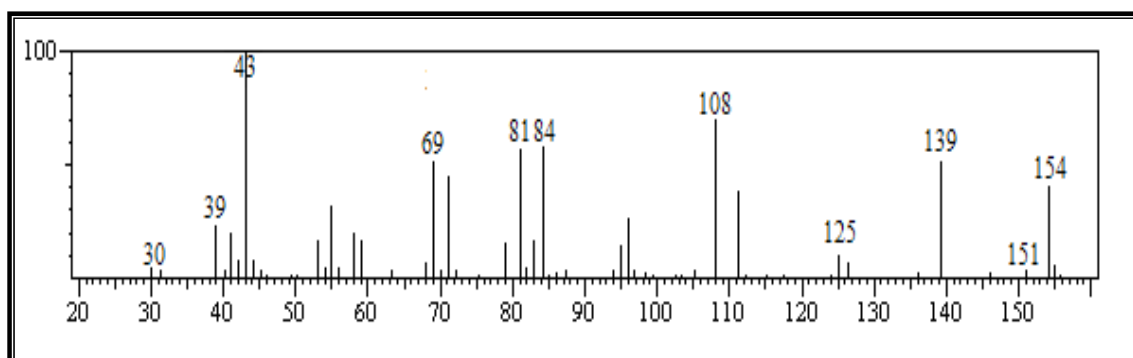


Figura 5.38 - Espectro de massa do 1,8-cineol (193)

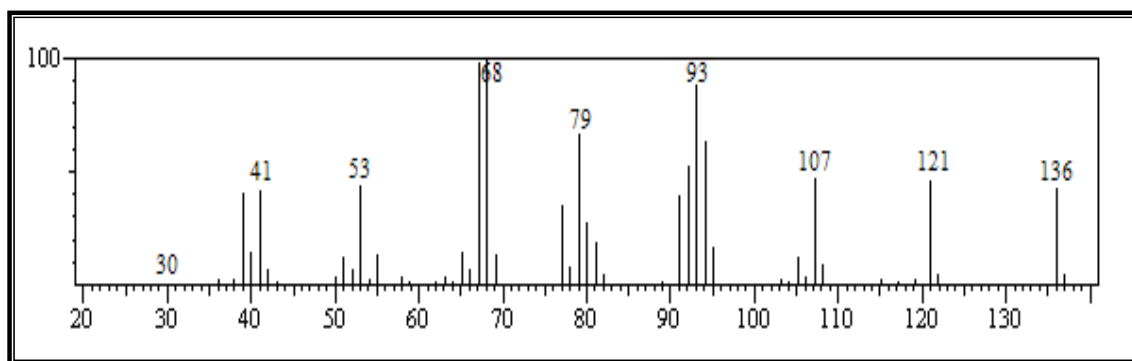


Figura 5.39 - Espectro de massa do limoneno (197)

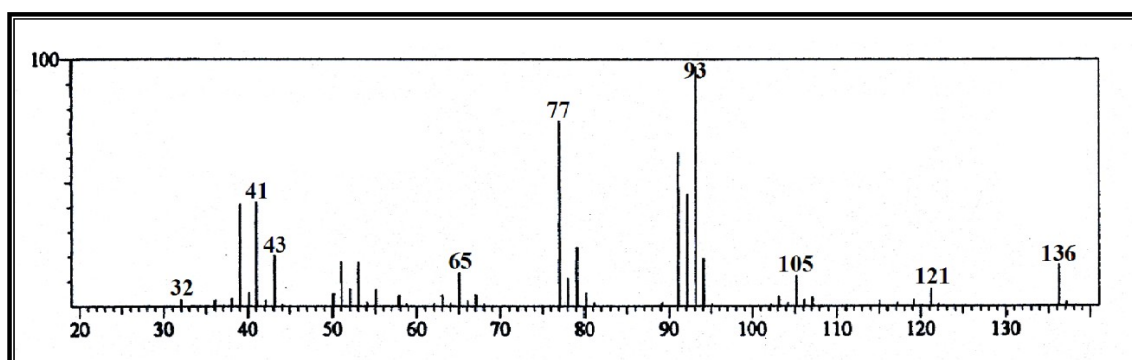


Figura 5.40 - Espectro de massa do γ -terpineno (224)

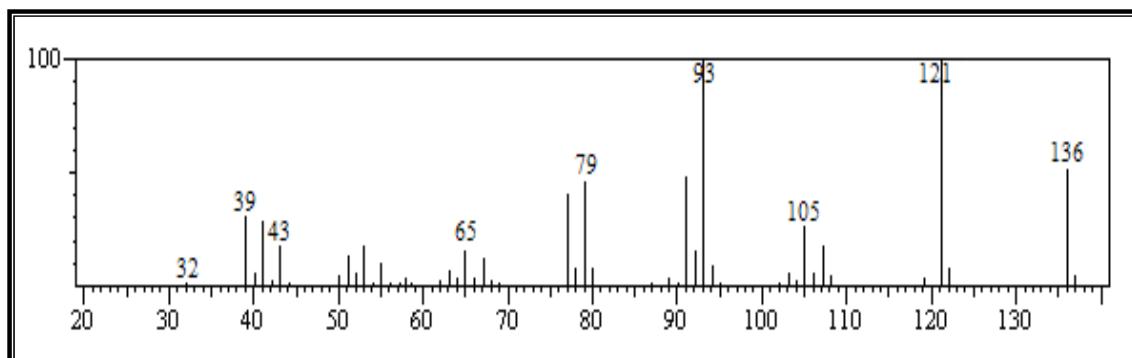


Figura 5.41 - Espectro de massa do p-menta-2-4(8)-diene (225)

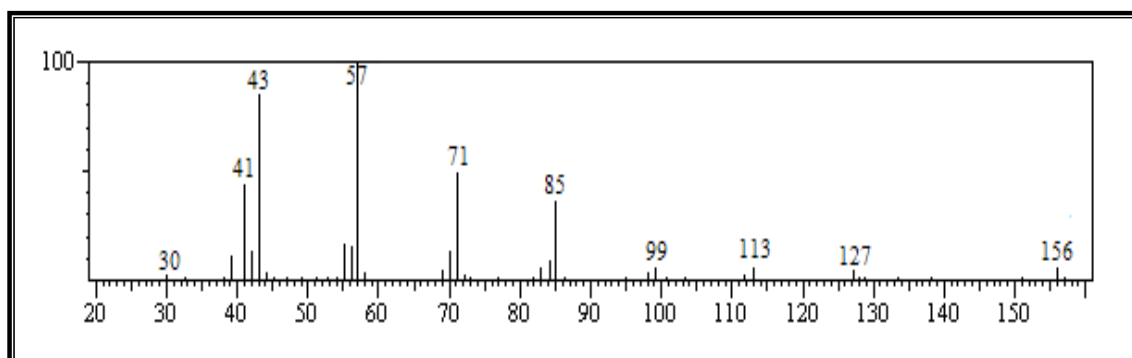


Figura 5.42 - Espectro de massa do n-undecano (226)

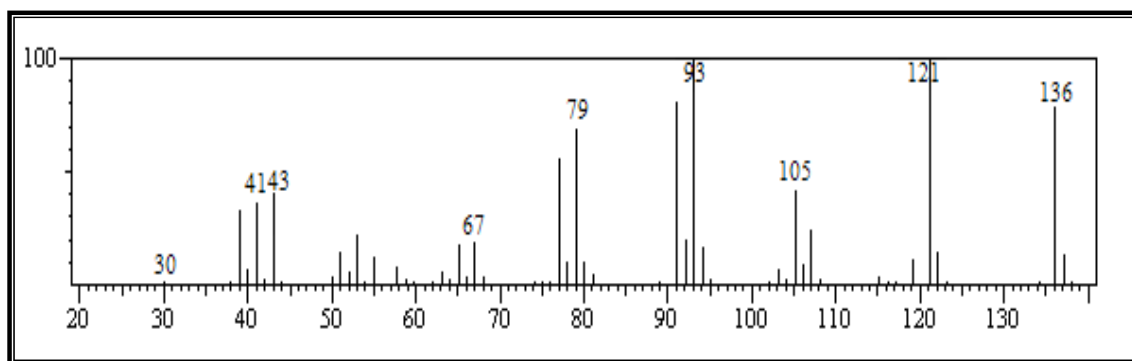


Figura 5.43 - Espectro de massa do terpinoleno (227)

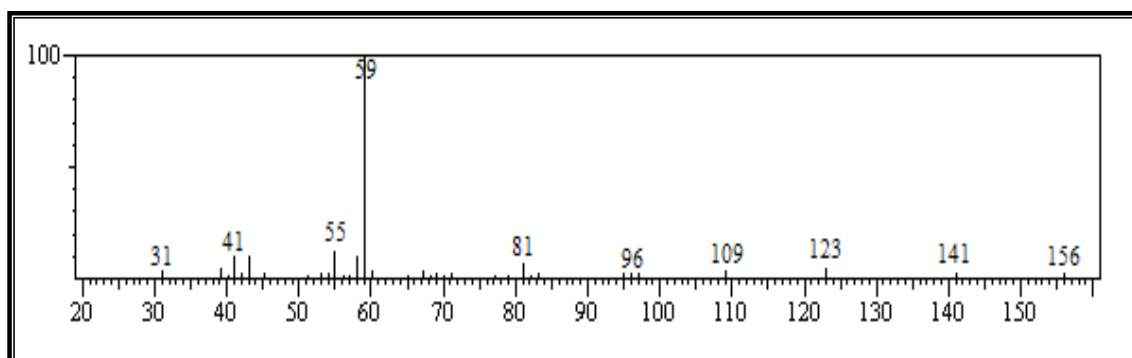


Figura 5.44 - Espectro de massa do deshidro *cis*-terpineol (228)

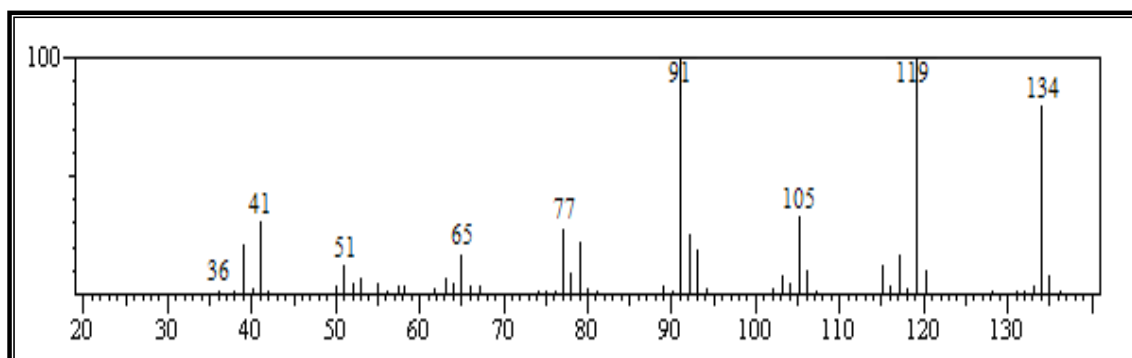


Figura 5.45 - Espectro de massa do p-menta-1,3,8-trieno (229)

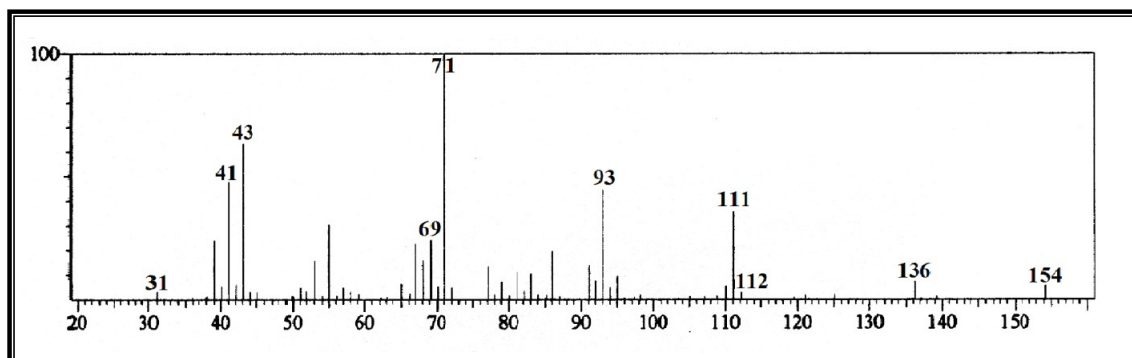


Figura 5.46 - Espectro de massa do terpinen-4-ol (230)

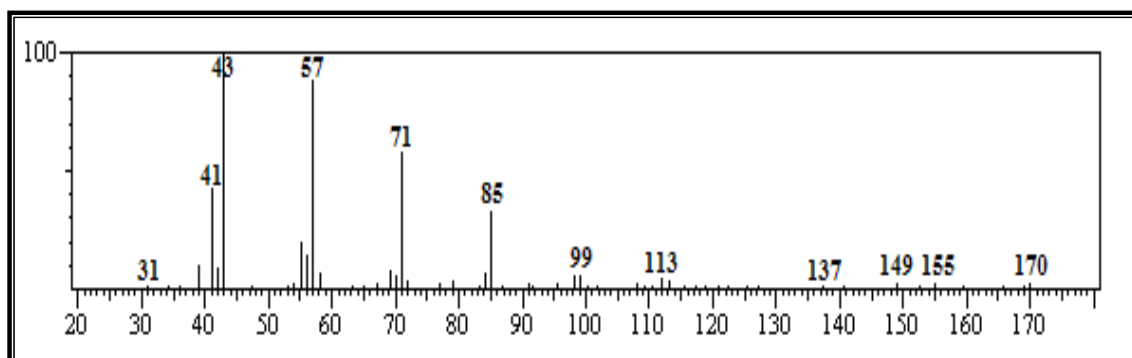


Figura 5.47 - Espectro de massa do n-dodecano (231)

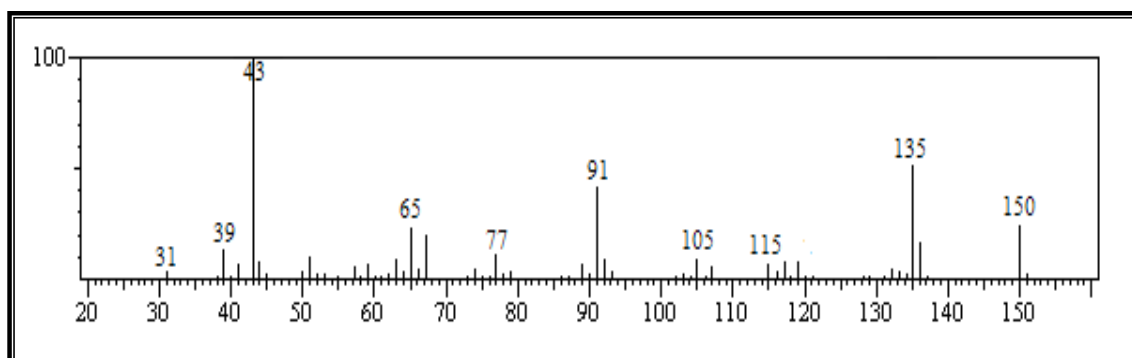


Figura 5.48 - Espectro de massa do p-cimen-8-ol (232)

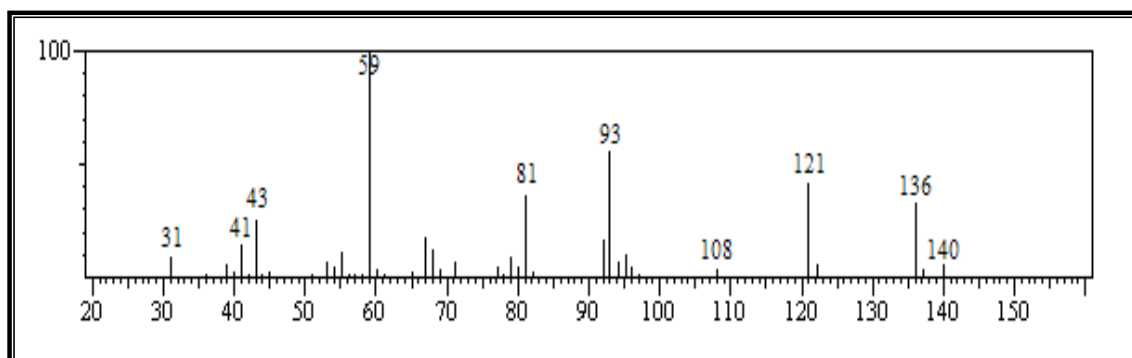


Figura 5.49 - Espectro de massa do α -terpineol (233)

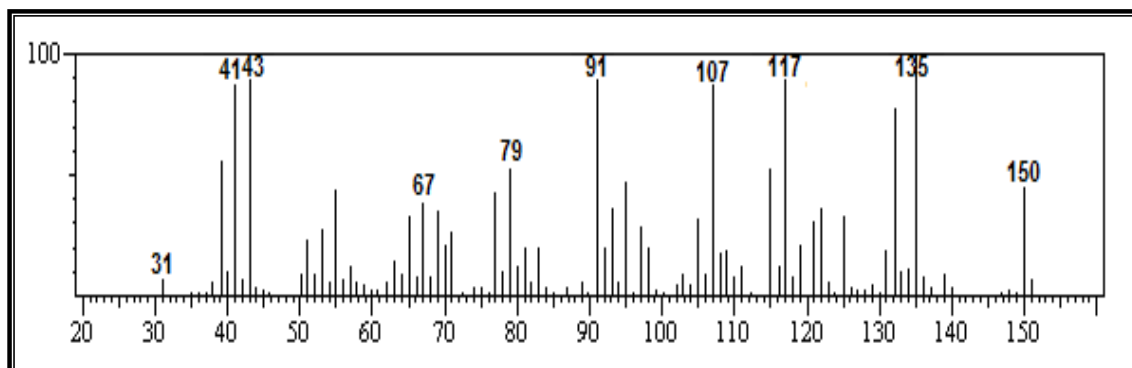


Figura 5.50 - Espectro de massa da verbenona (234)

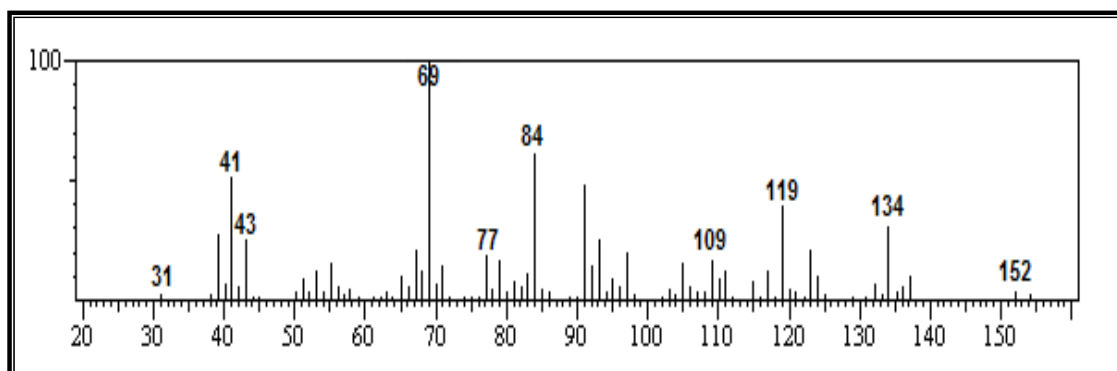


Figura 5.51 – Espectro de massa do crisantenil acetato (235)

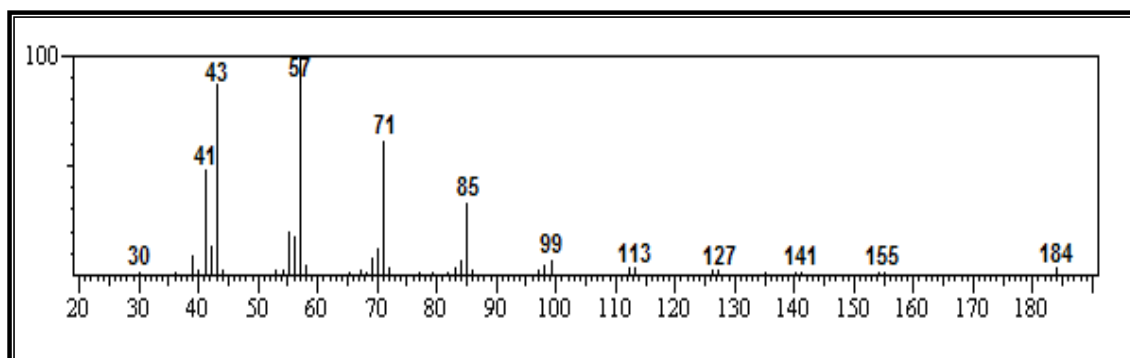


Figura 5.52 - Espectro de massa do n-tridecano (236)

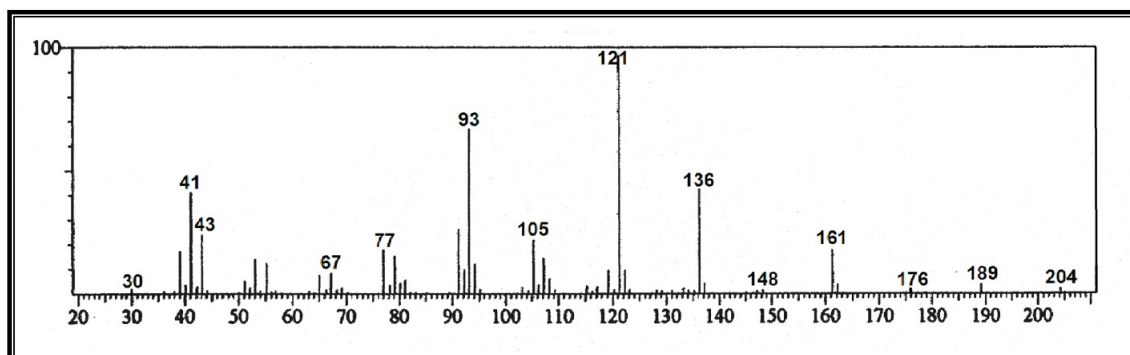


Figura 5.53 - Espectro de massa do d-elemeno (237)

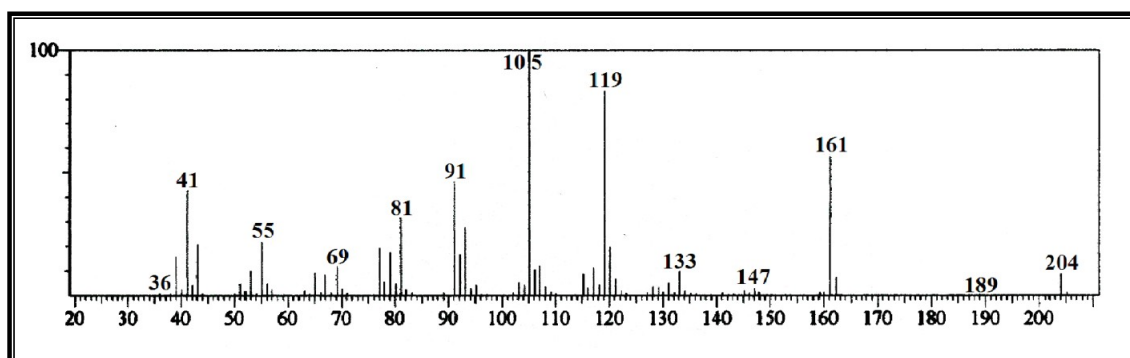


Figura 5.54 - Espectro de massa do α-cubebeno (238)

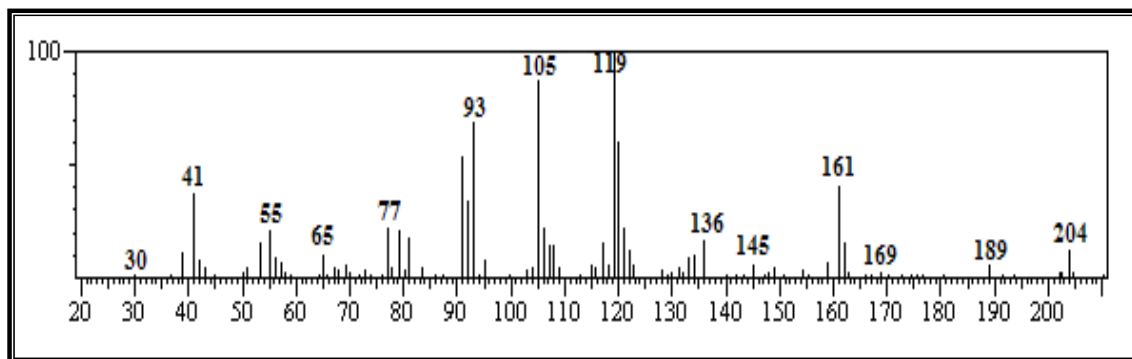


Figura 5.55 - Espectro de massa do α -ylangeno (239)

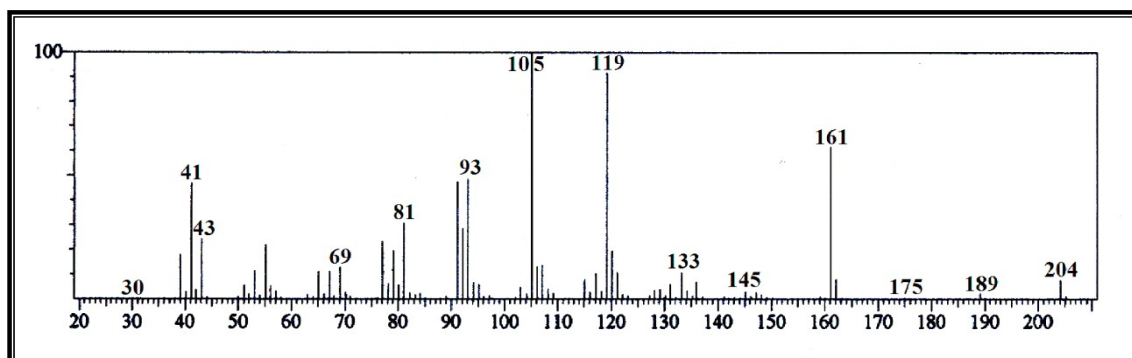


Figura 5.56 - Espectro de massa do α -copaeno (240)

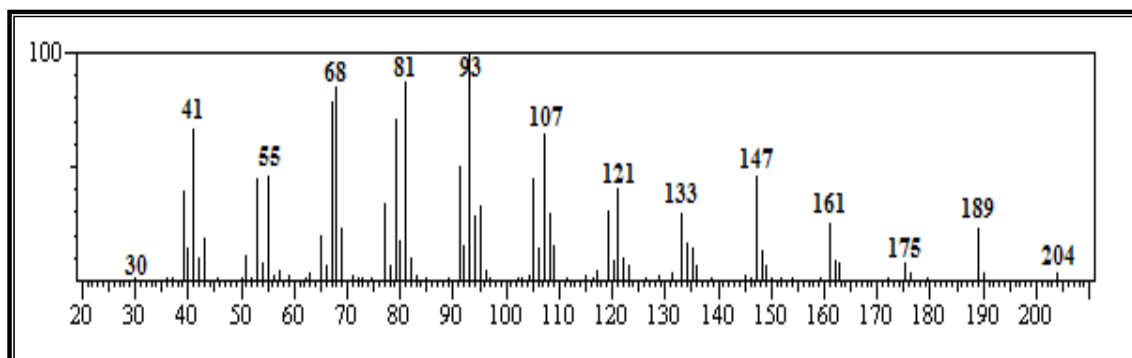


Figura 5.57 - Espectro de massa do β -elemeno (241)

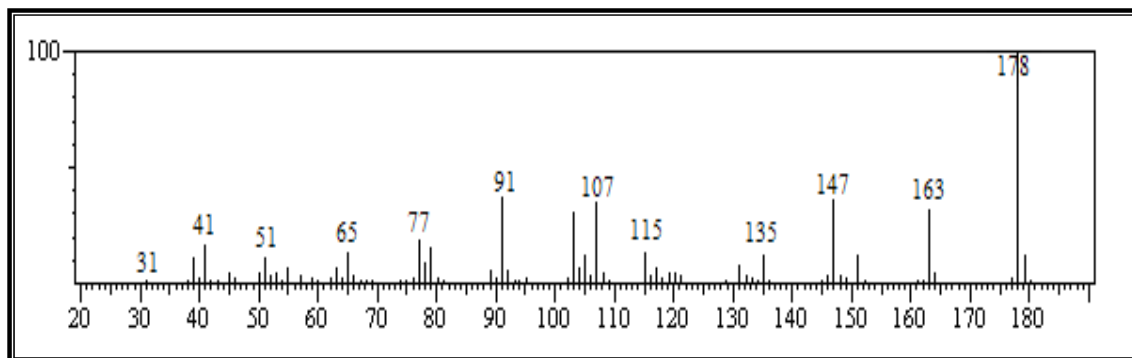


Figura 5.58 - Espectro de massa do metil eugenol (242)

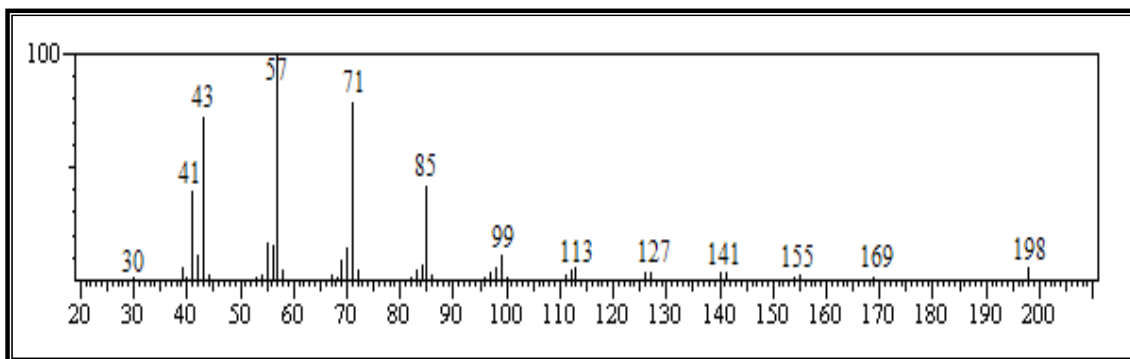


Figura 5.59 - Espectro de massa do n-tetradecano (243)

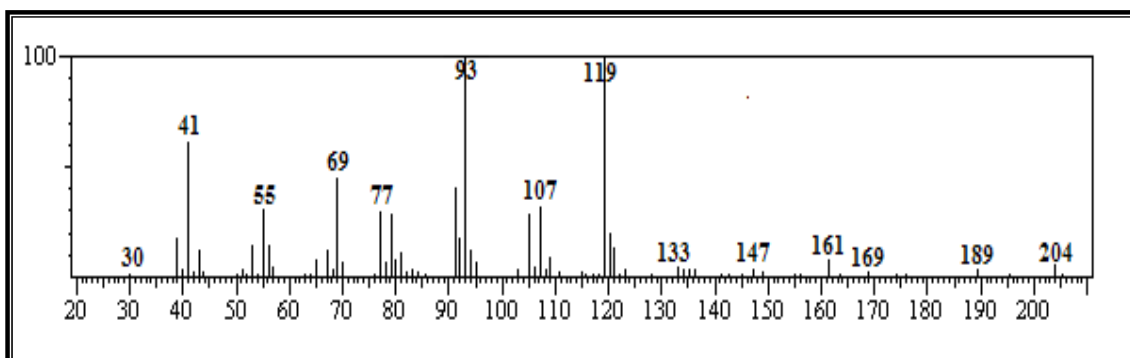


Figura 5.60 - Espectro de massa do *cis*-α-bergamoteno (244)

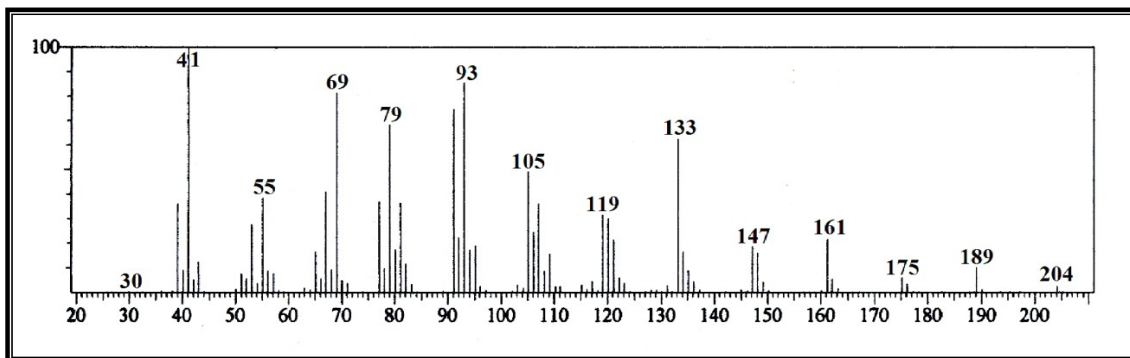


Figura 5.61 - Espectro de massa do β-cariofileno (245)

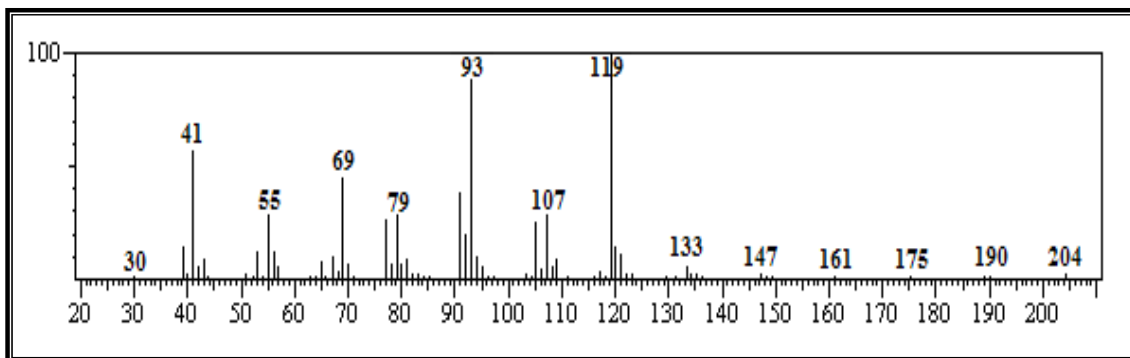


Figura 5.62 - Espectro de massa do *trans*-α-bergamoteno (246)

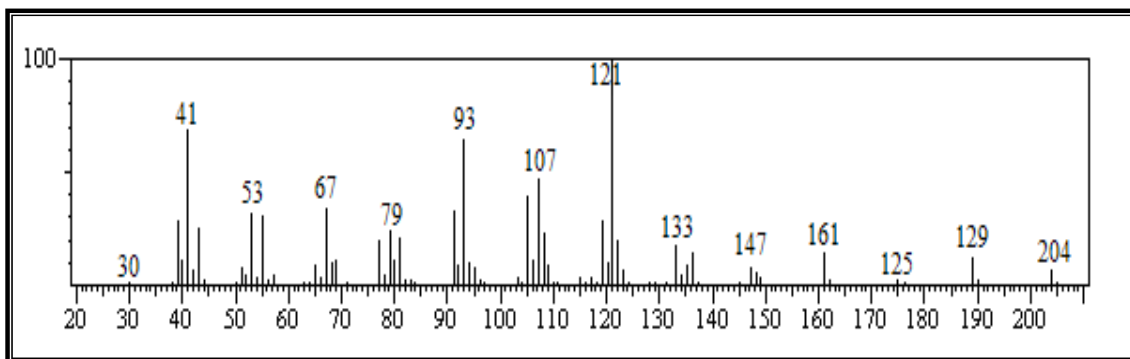


Figura 5.63 - Espectro de massa do γ -elemeno (247)

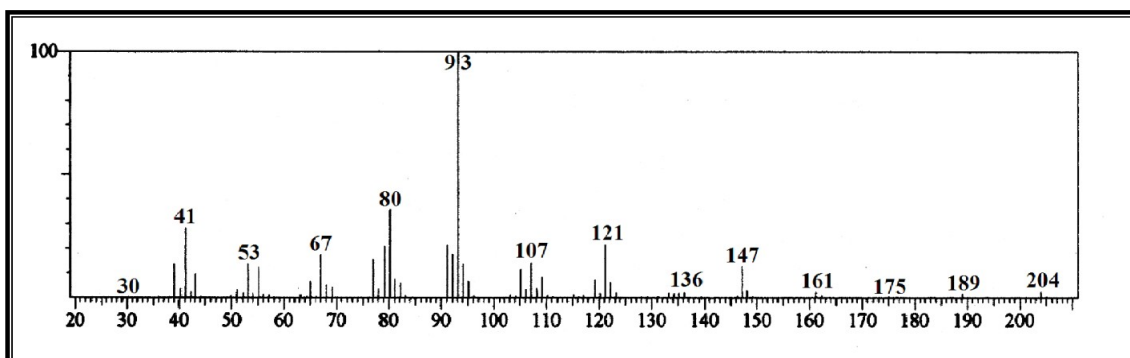


Figura 5.64 - Espectro de massa do α -humuleno (248)

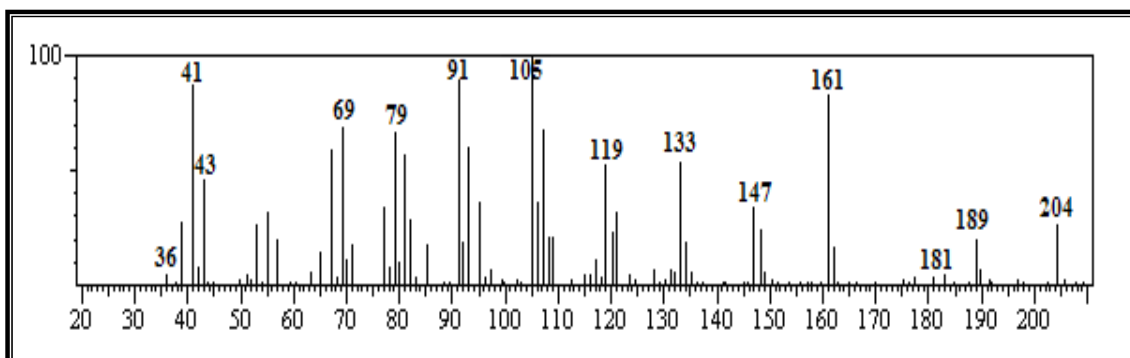


Figura 5.65 - Espectro de massa do α -aromadrendeno (249)

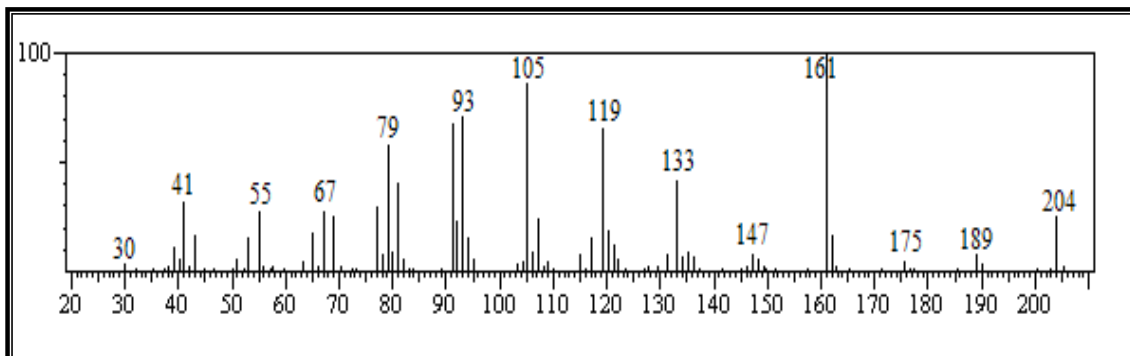


Figura 5.66 - Espectro de massa do γ -muuroleno (250)

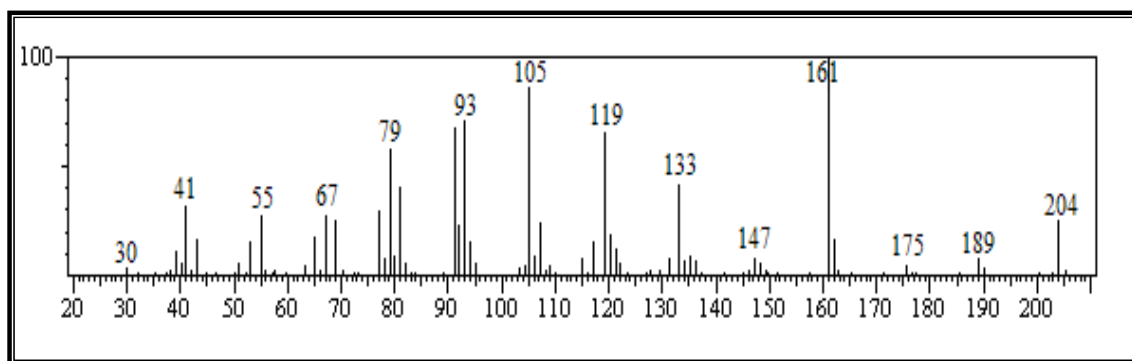


Figura 5.67 - Espectro de massa do γ -gurjuneno (251)

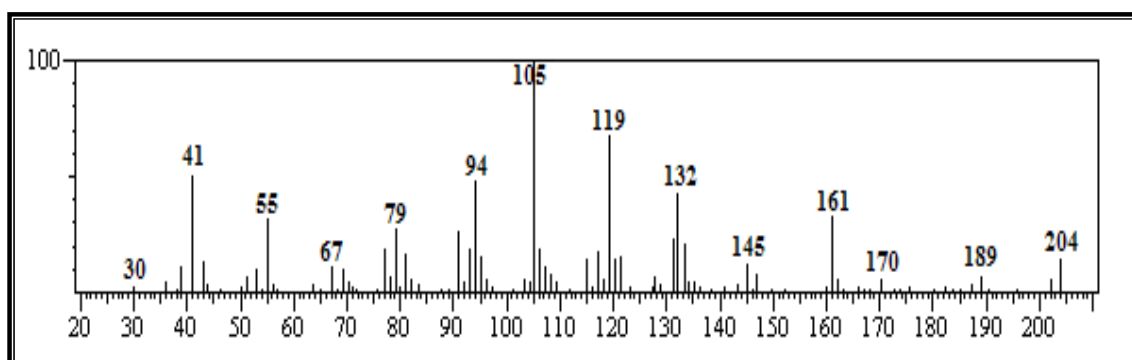


Figura 5.68 - Espectro de massa do β -(*cis*)-guaieno (252)

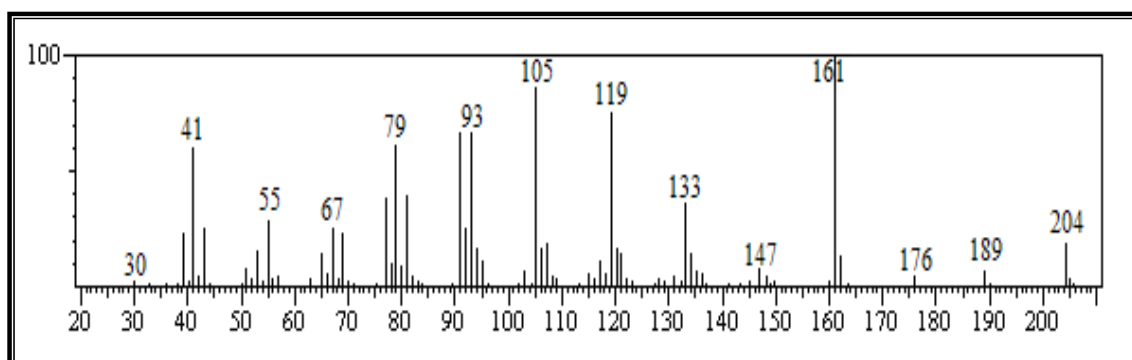


Figura 5.69 - Espectro de massa do α -amorfeno (253)

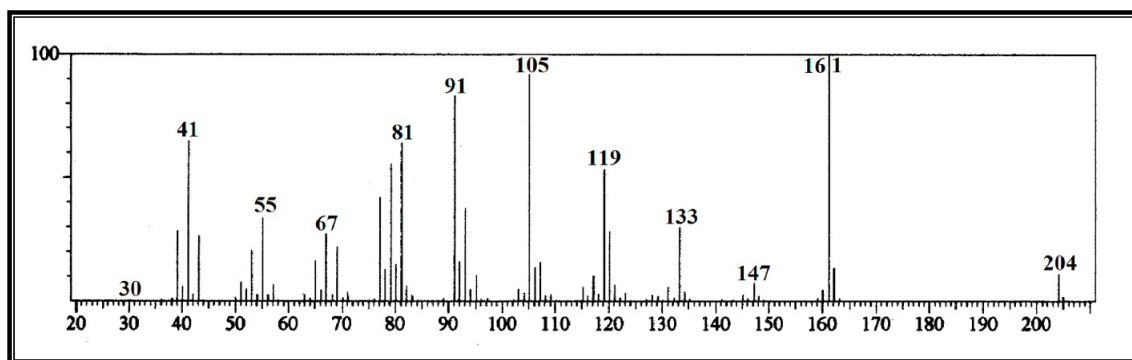


Figura 5.70 - Espectro de massa do germacreno - D (254)

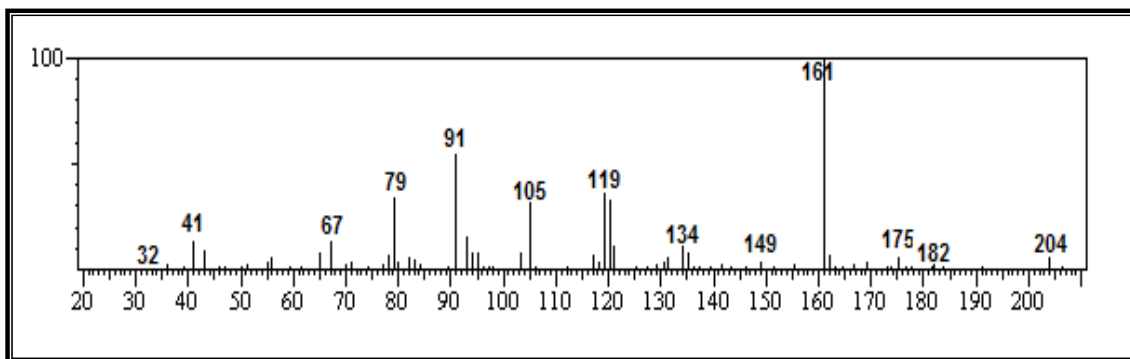


Figura 5.71 - Espectro de massa do valenceno (255)

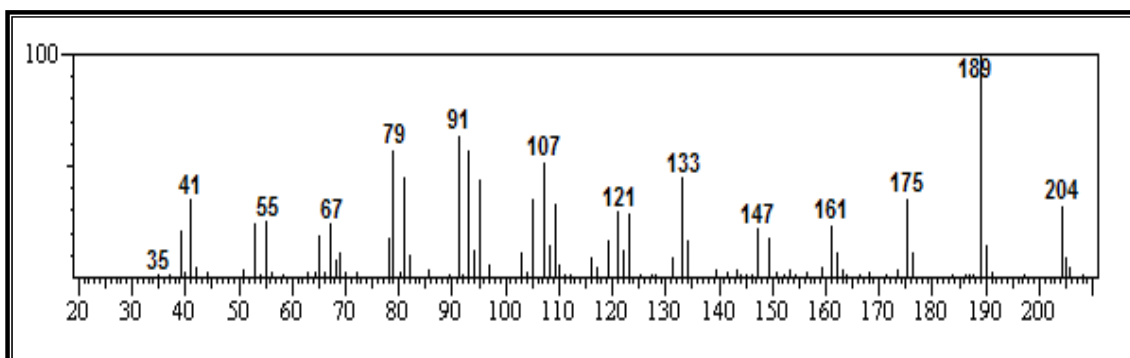


Figura 5.72 - Espectro de massa do α -selineno (256)

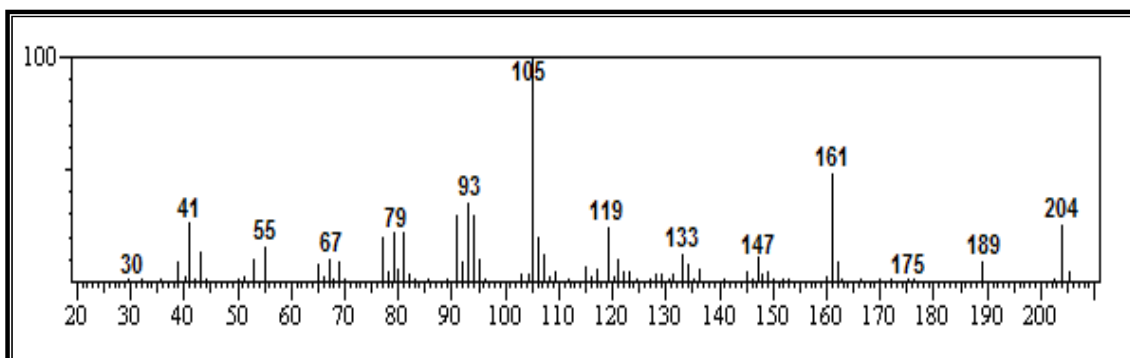


Figura 5.73 - Espectro de massa do α -muuroleno (257)

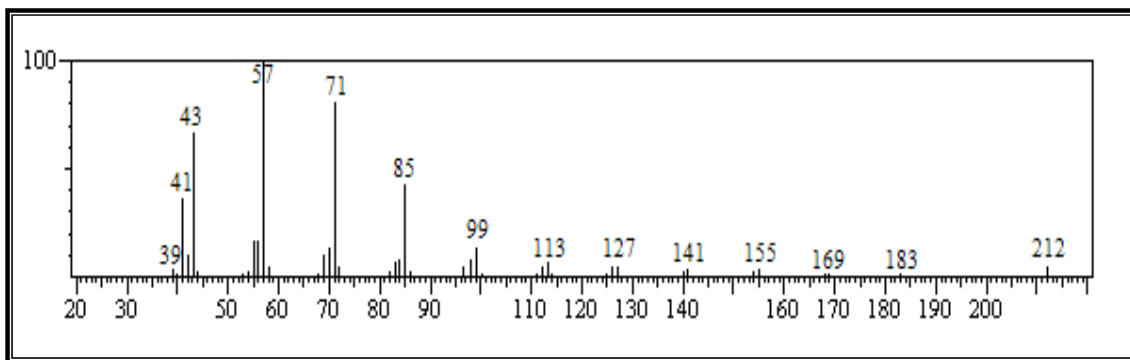


Figura 5.74 - Espectro de massa do n-pentadecano (258)

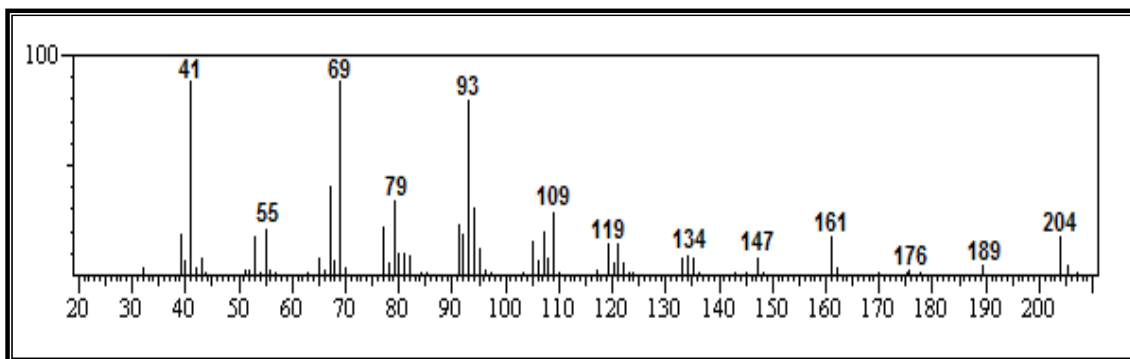


Figura 5.75 - Espectro de massa do β -bisaboleno (259)

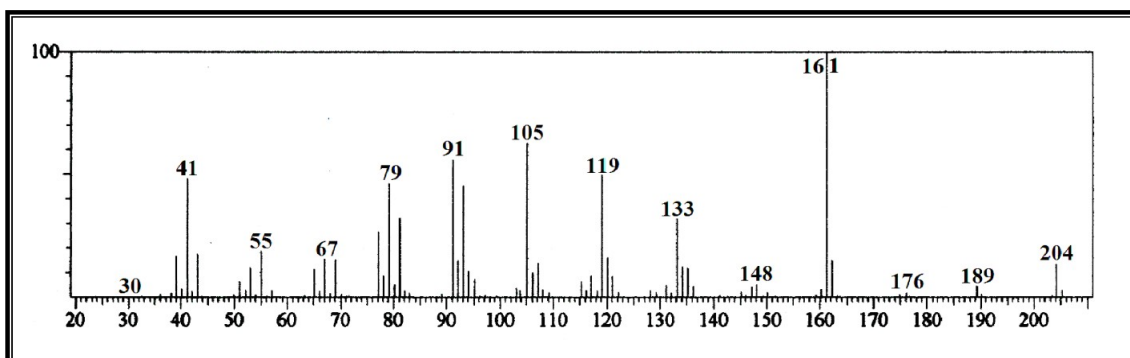


Figura 5.76 - Espectro de massa do γ -cadineno (260)

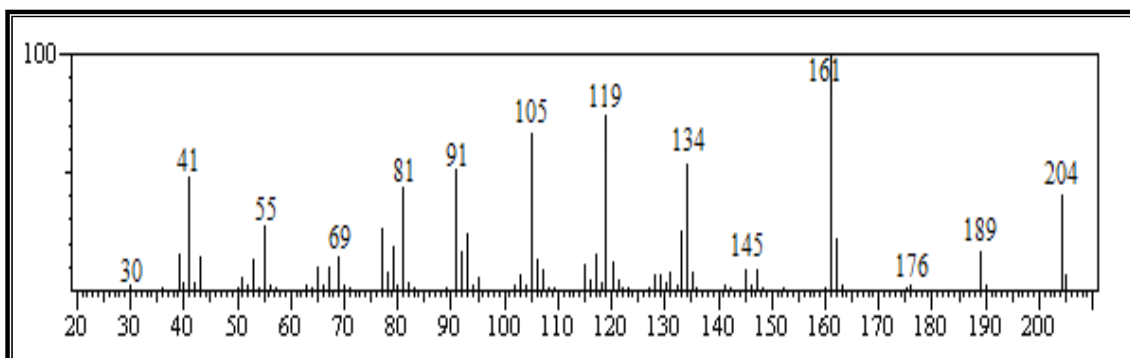


Figura 5.77 - Espectro de massa do d-cadineno (261)

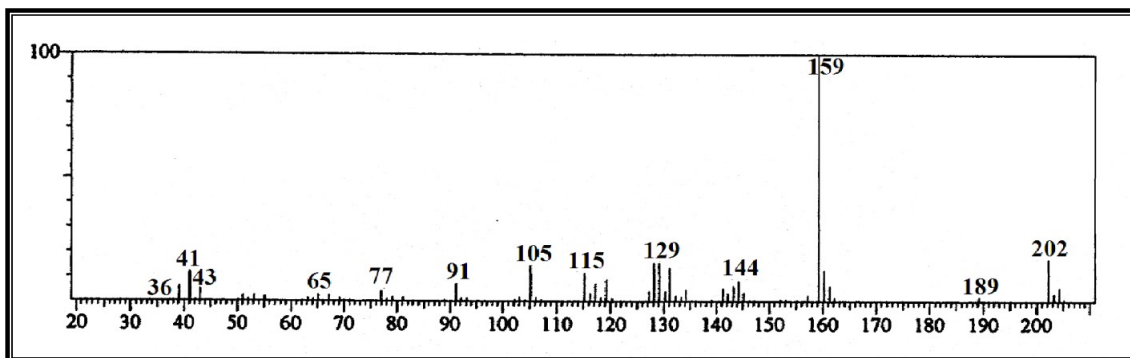


Figura 5.78 - Espectro de massa do *trans*-calameneno (262)

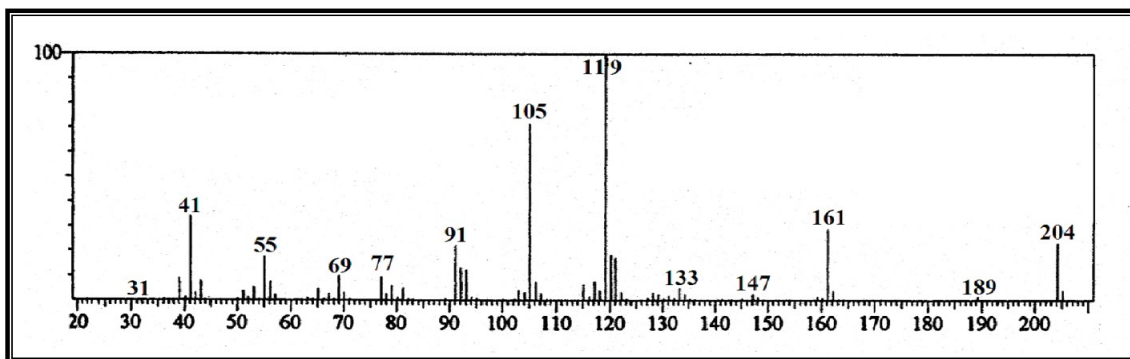


Figura 5.79 - Espectro de massa do *trans*-cadin-1,4-dieno (263)

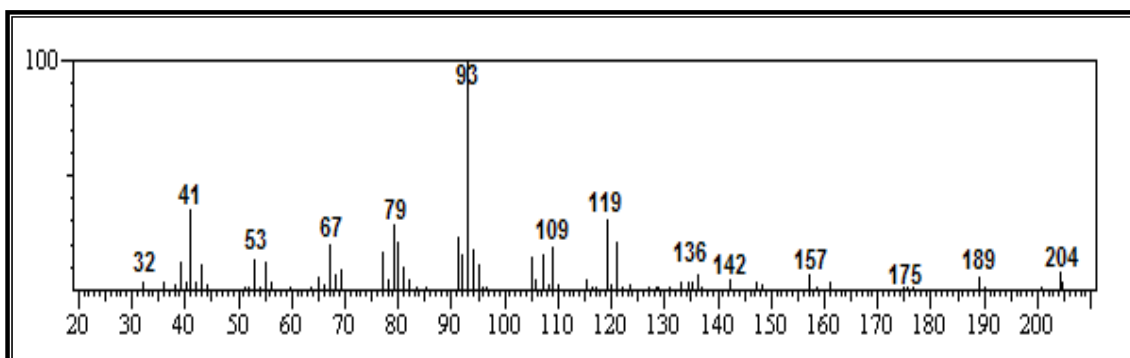


Figura 5.80 - Espectro de massa do α -Z-bisaboleno (264)

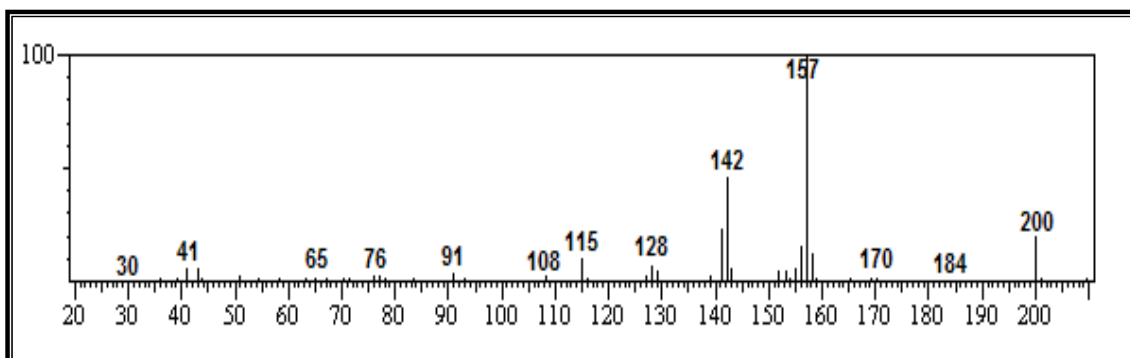


Figura 5.81 - Espectro de massa do α -calacoreno (265)

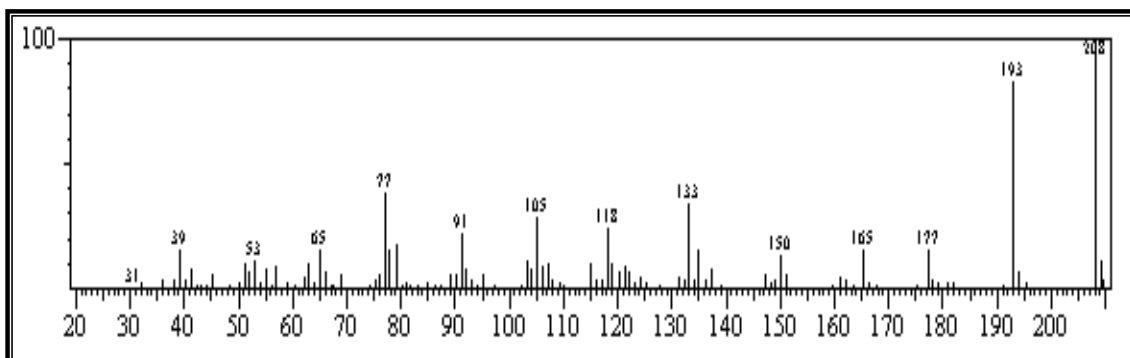


Figura 5.82 - Espectro de massa do elemicin (266)

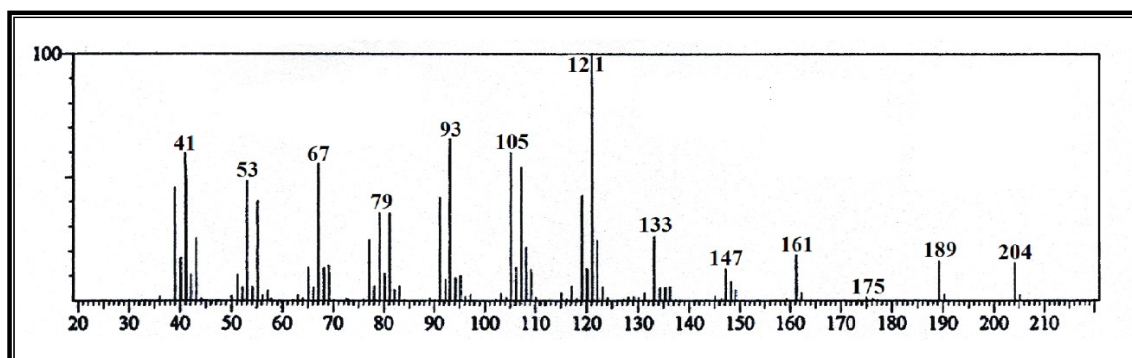


Figura 5.83 - Espectro de massa do germacreno B (267)

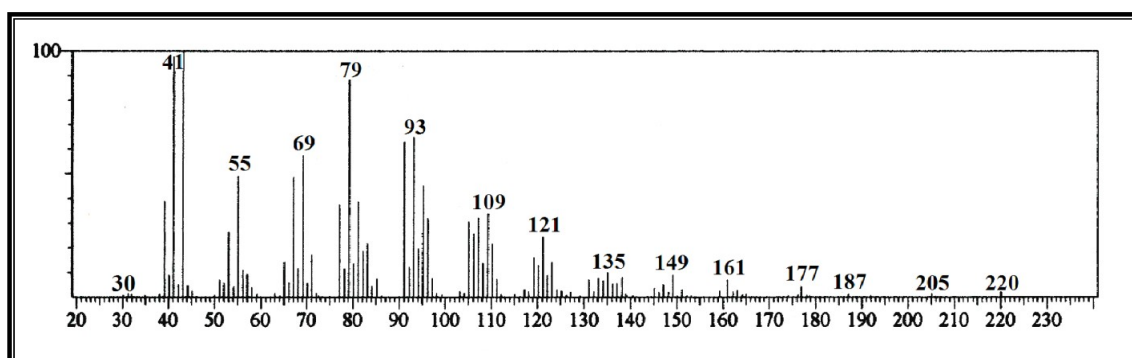


Figura 5.84 - Espectro de massa do óxido de cariofileno (268)

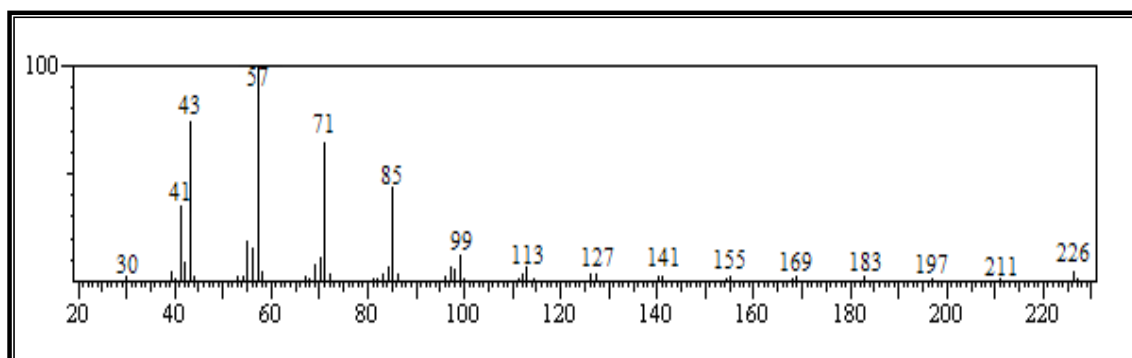


Figura 5.85 - Espectro de massa do n-hexadecano (269)

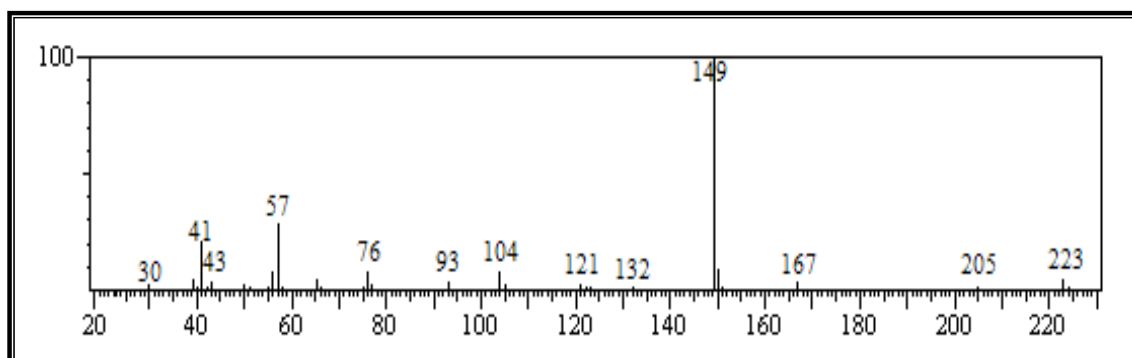
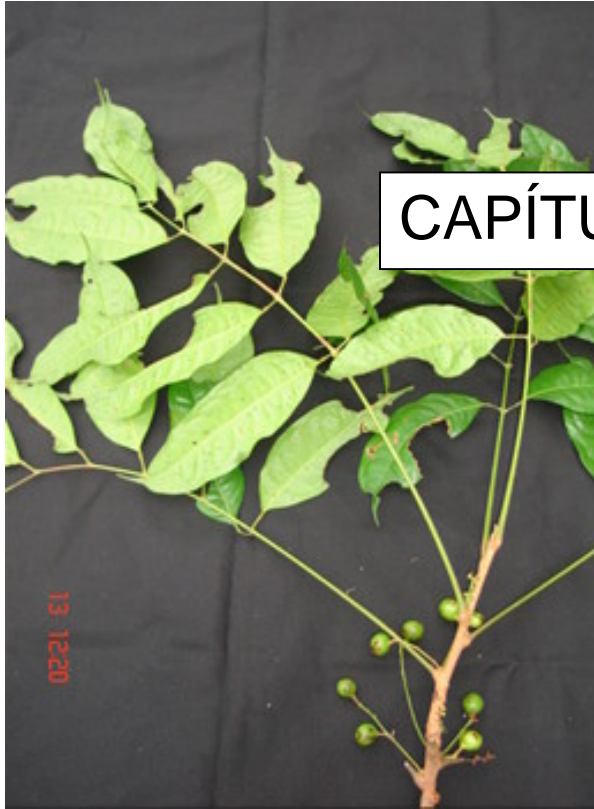


Figura 5.86 - Espectro de massa do ftalato de isobutila (270)

CAPÍTULO 6.



CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA CERA
EPICUTICULAR DAS FOLHAS

6 CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DA CERA EPICUTICULAR DAS FOLHAS

6.1 Extrato hexânico das folhas do *P. hebetatum*

A fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do *P. hebetatum* Daly (PHB) foi adsorvida em gel de sílica e acondicionada em coluna cromatográfica (CC), empacotada com gel de sílica. A eluição forneceu 62 frações que, após análise em cromatografia de camada delgada (CCD), foram reunidas em cinco grupos. As frações F14-21, eluídas com hexano, forneceram 5,34g de um sólido amorfo, branco, solúvel em diclorometano. As frações F22-26 e F32-36, eluídas com Hex-CH₂Cl₂ (95:05), forneceram 0,156g e 0,079g de constituintes líquidos viscosos, respectivamente. As frações F52 e F62, eluídas com CH₂Cl₂ e acetato de etila, forneceram 0,098g e 0,043g de líquidos viscosos amarelados, respectivamente. Estas frações foram analisadas em cromatógrafo gás-líquido acoplado a um espectrômetro de massa (CGL/EM).

Os parâmetros utilizados nas análises dos espectros de massa para a identificação dos constituintes químicos foram à presença do pico do íon molecular, o pico base e a comparação visual, levando-se em conta o padrão de fragmentação com espectros de massa descritos na literatura (ADAMS, 2007) ou em banco informatizado (*SciFinder*).

A análise dos espectros de massa da fração F14-21, registrados a partir dos principais picos do cromatograma (Fig. 6.87, p. 77), permitiu identificar três (03) hidrocarbonetos, representando 98,47% do total dos constituintes registrados (Tab. 6.5, p. 82). Os hidrocarbonetos identificados foram: heptacosano (**282**), com 6,97% (Fig. 6.108, p. 85), hentriacontano (**283**), com 63,24% (Fig. 6.109, p. 86) e o tritriacontano (**284**) com 28,26% (Fig. 6.110, p. 86).

A análise da fração F14-21 cujo espectro de massa (EMIE, 70 eV) foi registrado a partir de injeção direta, permitiu identificar apenas dois constituintes, ou seja, os hidrocarbonetos hentriacontano (C₃₁) (**283**) (Fig. 6.88, p. 77) e tritriacontano (C₃₃) (**284**) (Fig. 6.89, p. 78), com íon moleculares com razão de massa/carga (*m/z*) 436 e 464, respectivamente. O espectro de RMN ¹H (Fig. 6.90, Pág. 78) mostrou um tripleto em d_H 0,89 (*J*= 6,7 Hz) e um singlete de alta intensidade em d_H 1,27, característicos de hidrocarbonetos lineares.

Os componentes das frações F22-26 (cromatograma Fig. 6.91, p. 79), F32-36 (cromatograma Fig. 6.92, p. 79) e F52 (cromatograma Fig. 6.93, p. 80) revelaram a presença

marcante de dois hidrocarbonetos lineares, identificados como hentriacontano (**283**) (Fig. 6.109, p. 86) e tritriacontano (**284**) (Fig. 6.110, p. 86), sendo o hentriacontano (**283**) o constituinte majoritário (Tab. 6.5, p.82).

A partir da fração F62 (cromatograma Fig. 6.94, p. 80), oito (08) ésteres etílicos foram identificados, representando 100% dos constituintes registrados (Tab.6.5, p. 82). O éster hexadecanoato de etila (**277**) (Fig. 6.103, p. 84) com 64,33%, foi o constituinte majoritário, seguido do octadecanoato de etila (**280**) (Fig. 6.106, p. 85) com 17,87%. Desta fração, foram também obtidos os espectros na região do IV e de RMN¹H. O espectro no infravermelho (Fig. 6.95, p. 81) revelou como destaque, absorções de deformação axial de carbonila ($\nu_{C=O}$) em 1733 cm^{-1} . O espectro de RMN¹H (Fig. 6.96, p. 81) apresentou os sinais característicos de ésteres alifáticos: d_H 4,14 (m, $\text{CH}_2\text{O-}$), 2,30 (t, $J = 7,6\text{ Hz}$, CH_2 *alfa* a C = O), 1,65 (m, CH_2 *beta* a C = O), 1,29 [s, demais $(\text{CH}_2)_n$ da cadeia alifática] e 0,90 (t, CH_3). Esses dados foram em acordo com a análise resultante a partir dos espectros de massa obtidos por CGL/EM.

A identificação de ceras epicuticular em folhas no gênero *Protium* foi registrada pela primeira vez na espécie *P. icicariba* (SIANI *et al.*, 2004), sendo os hidrocarbonetos lineares C_{14} a C_{18} os principais constituintes. Foi também registrada a presença em menor concentração dos hidrocarbonetos C_{27} , C_{30} , C_{32} e C_{33} . O isolamento da mistura, em grande quantidade, dos hidrocarbonetos C_{27} , C_{31} e C_{33} e a identificação de ésteres etílicos na cera epicuticular no gênero *Protium* está sendo registrado pela primeira vez.

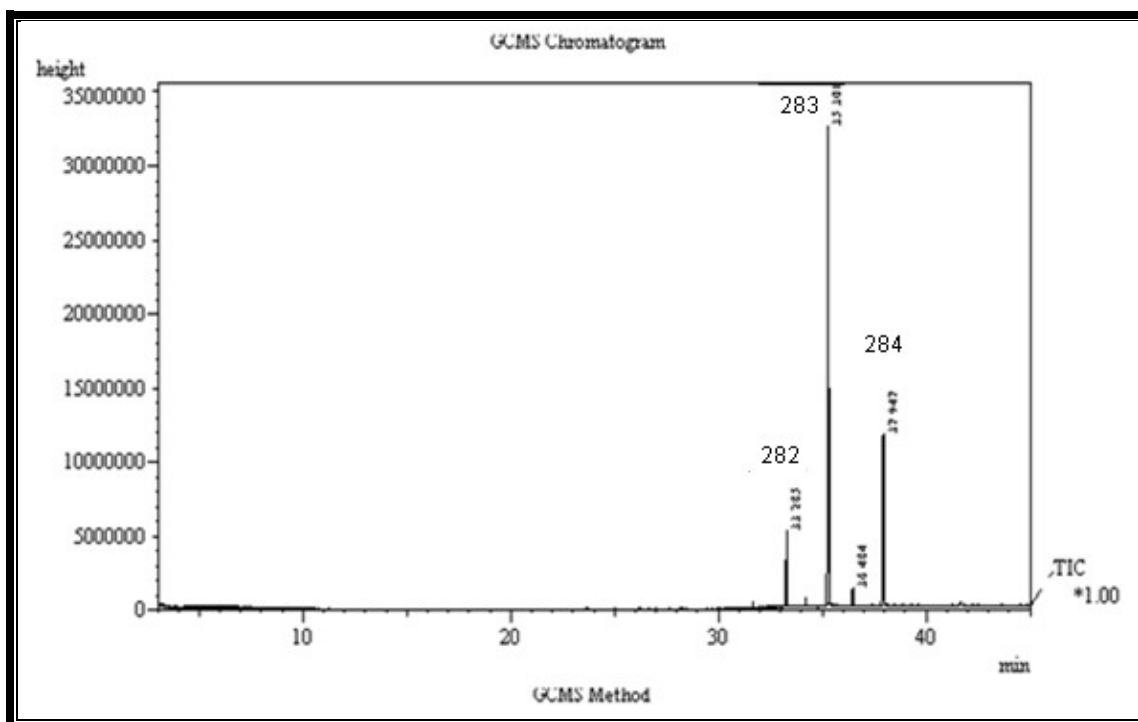


Figura 6.87 - Cromatograma de F14-21 da fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do *P. hebetatum* Daly

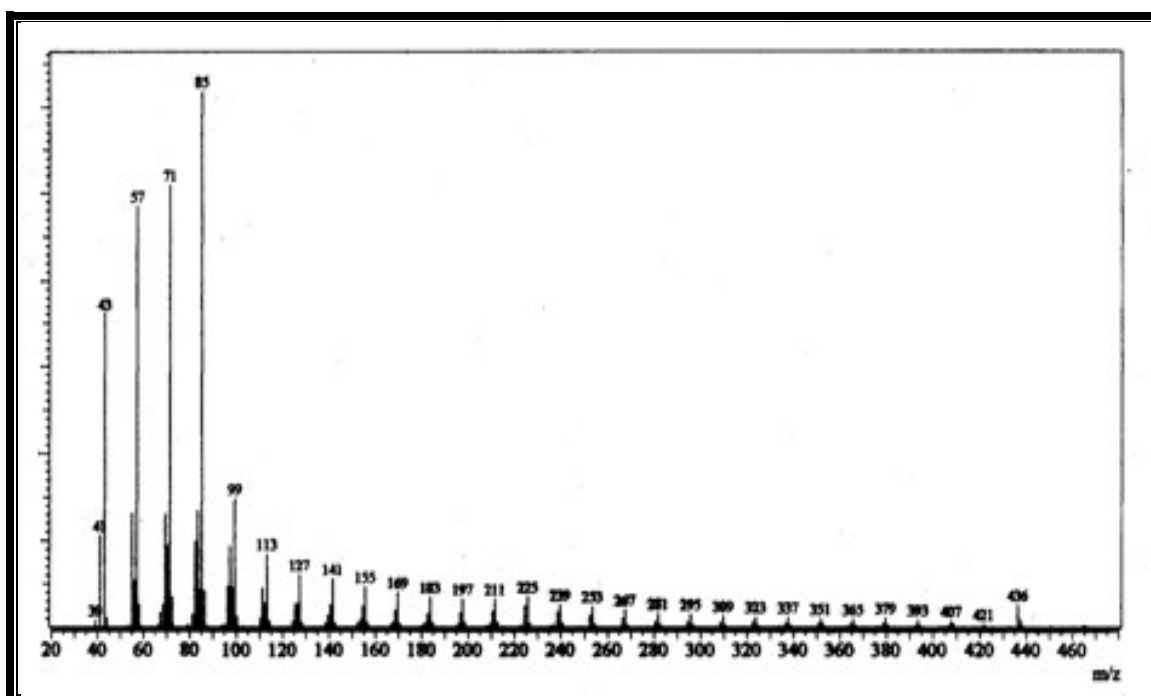


Figura 6.88 - Espectro de massa (EMIE, 70 eV.) da fração F14-21 hentriacontano (C_{31}).

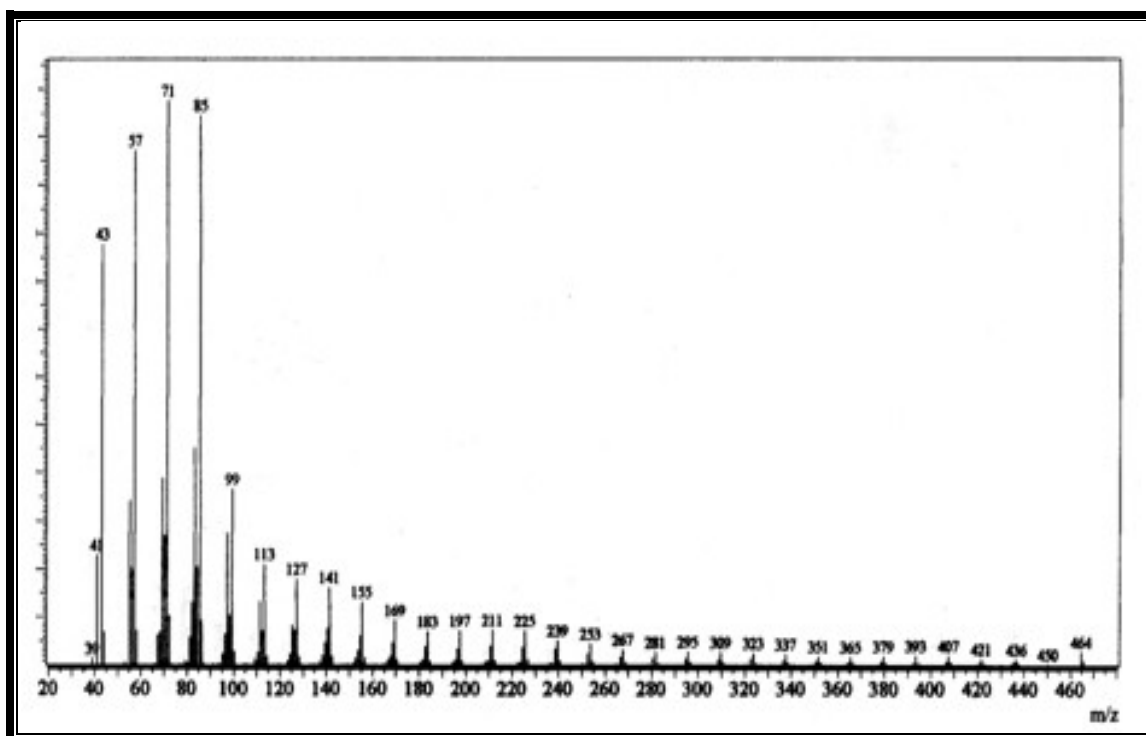


Figura 6.89 - Espectro de massa (EMIE, 70 eV.) da fração F14-21, tritriacontano (C₃₃).

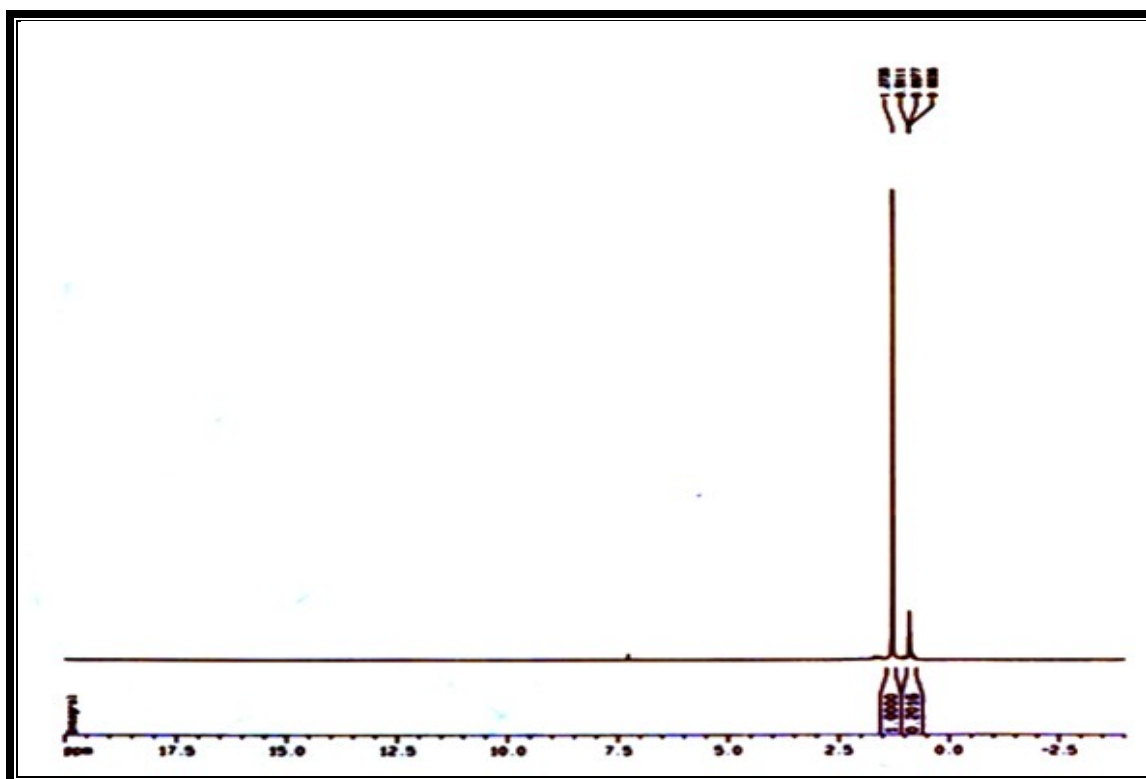


Figura 6.90 - Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) da fração F14-21

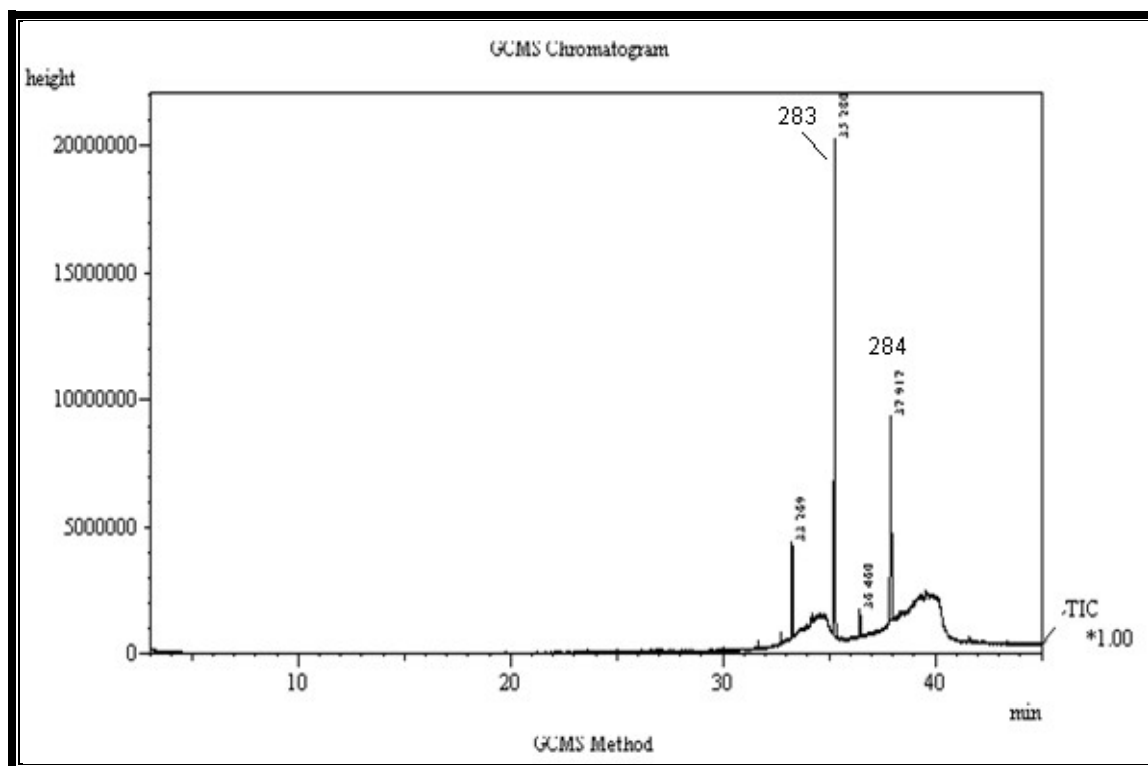


Figura 6.91 - Cromatograma de F22-26 da fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do *P. hebetatum* Daly.

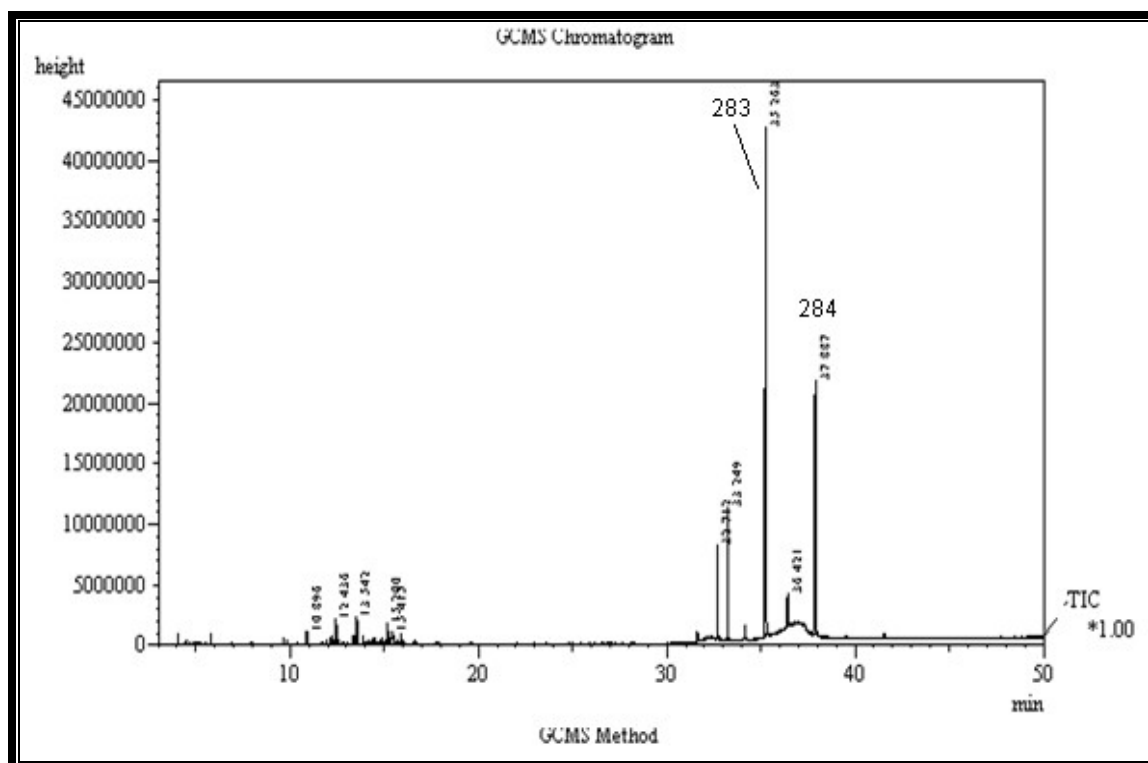


Figura 6.92 - Cromatograma de F32-36 da fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do *P. hebetatum* Daly.

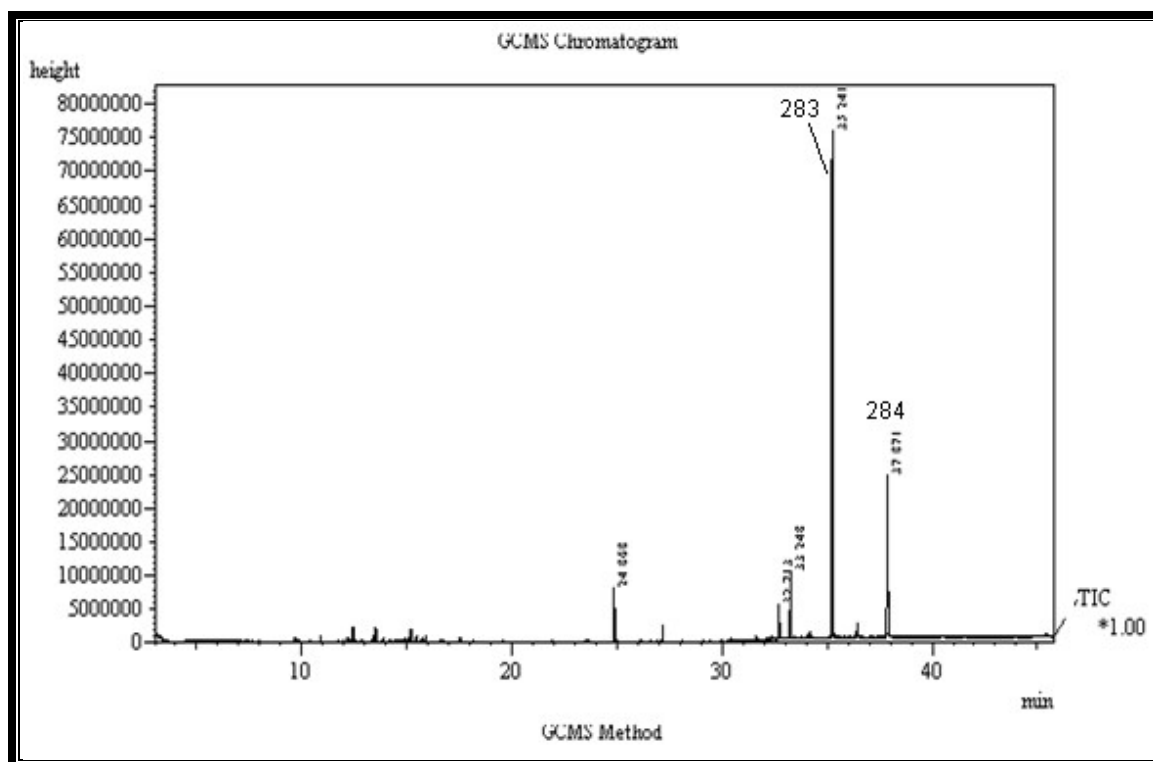


Figura 6.93 - Cromatograma de F52 da fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do *P. hebetatum* Daly.

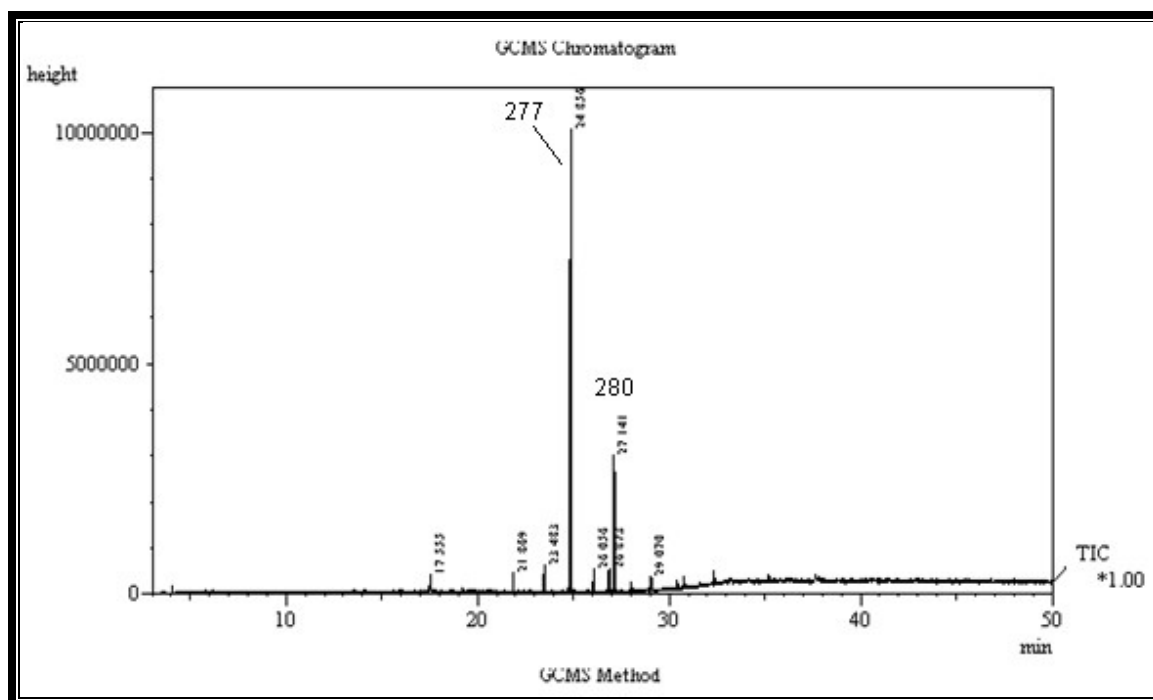


Figura 6.94 - Cromatograma de F62 da fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do *P. hebetatum* Daly.

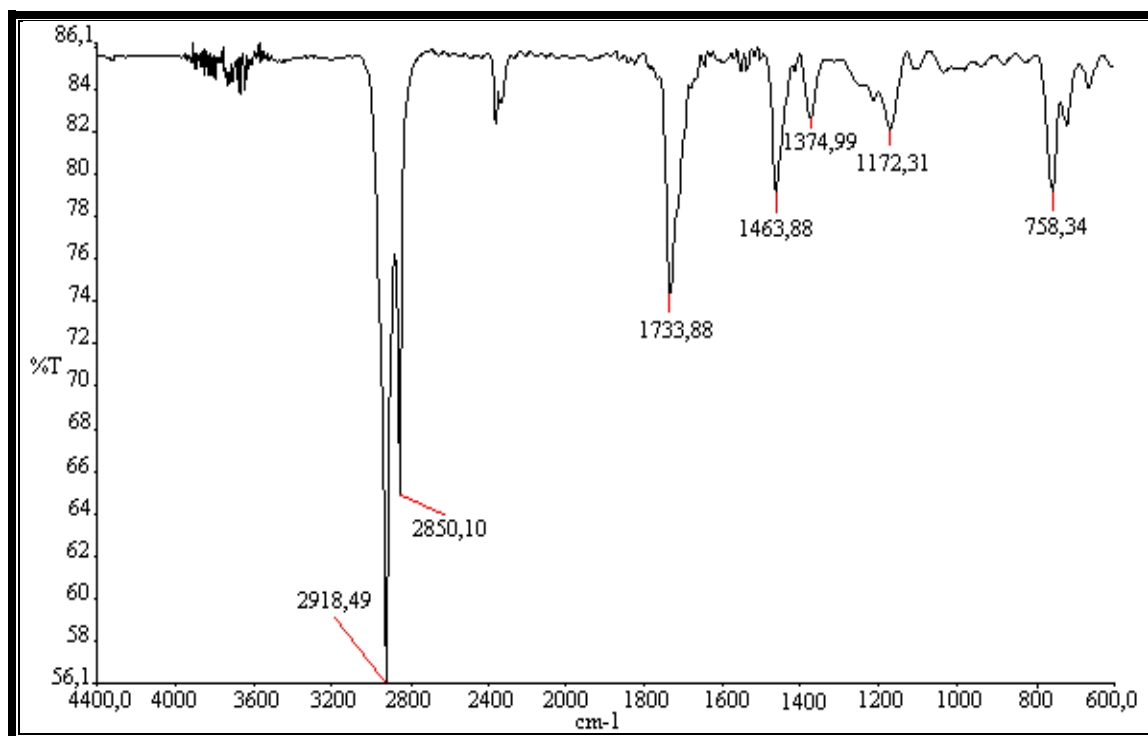


Figura 6.95 - Espectro na região do IV (NaCl) da fração F62

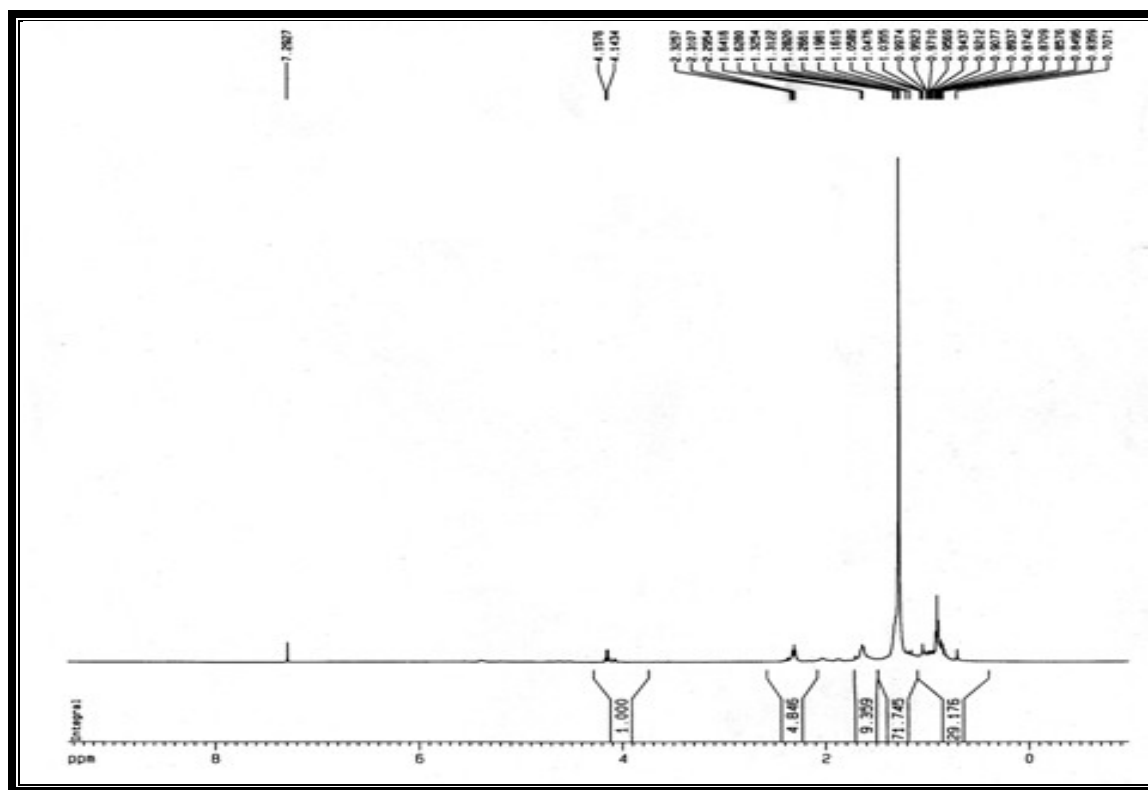


Figura 6.96 - Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) da fração F62

Tabela 6.5 - Teor dos constituintes químicos da fração éter de petróleo do extrato hexânico das folhas do *P. hebetatum* Daly.

Constituintes	T.R.	Porcentagem (%)				
		F14-21	F22-26	F32-36	F52	F62
Ciclo-hexilbenzeno (271)	10,892			0,86		
a-Copaeno (239)	12,433			3,79		
1-Ciclo-hexil-3-metilbenzeno (272)	13,542			4,23		
β-Selineno (273)	15,200			2,36		
α-Selineno (255)	15,417			1,83		
Dodecanoato de etila (274)	17,558					2,47
Tetradecanoato de etila (275)	21,867					3,15
Pentadecanoato de etila (276)	23,483					3,95
Hexadecanoato de etila (277)	24,867				5,28	64,33
Heptadecanoato de etila (278)	26,058					3,32
9-Hexadecenoato de etila (279)	26,875					2,92
Octadecanoato de etila (280)	27,142					17,87
Eicosanoato de etila (281)	29,067					1,99
Heptacosano (282)	33,283	6,97	8,03			
Hentriacontano (283)	35,301	63,24	58,63	49,64	60,75	
Tritriacontano (284)	37,947	28,26	30,04	26,59	27,52	
Total %		98,47	96,70	89,30	93,55	100,0

T. R. Tempo de Retenção

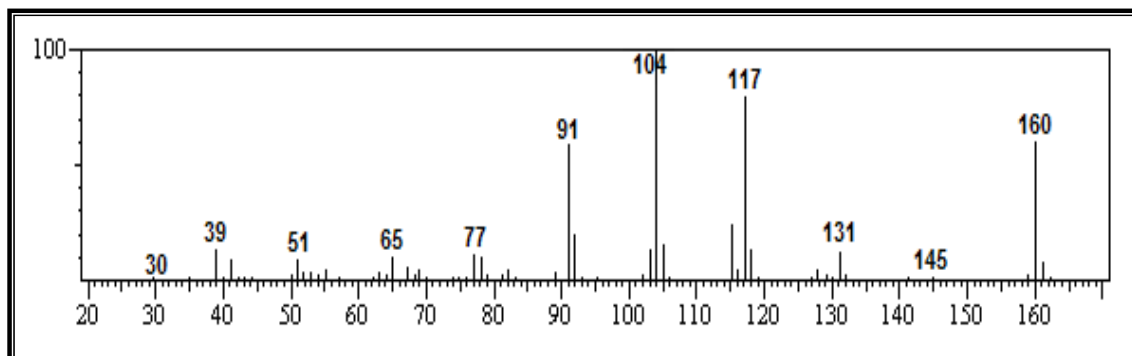


Figura 6.97 - Espectro de massa do ciclo-hexilbenzeno (271)

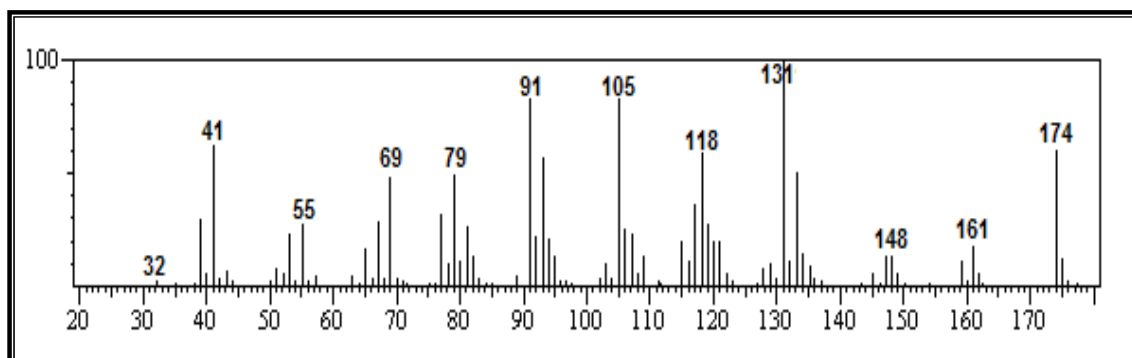


Figura 6.98 - Espectro de massa do 1-ciclo-hexil-3-metilbenzeno (272)

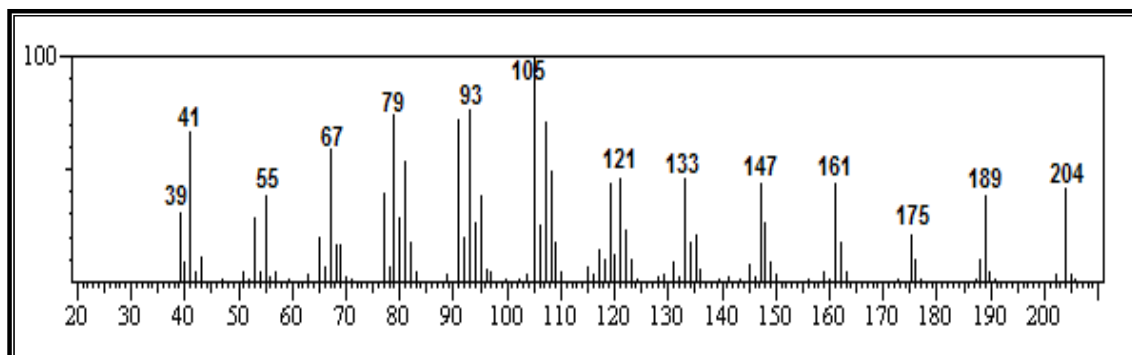


Figura 6.99 - Espectro de massa do β -selineno (273)

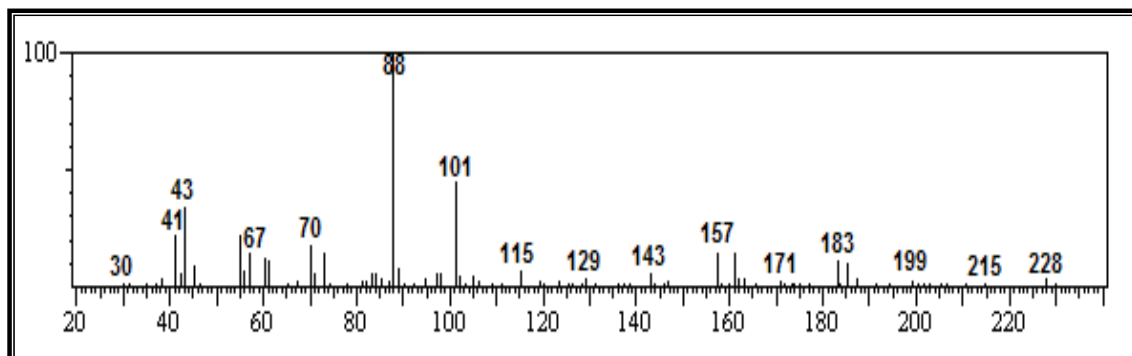


Figura 6.100 - Espectro de massa do dodecanoato de etila (274).

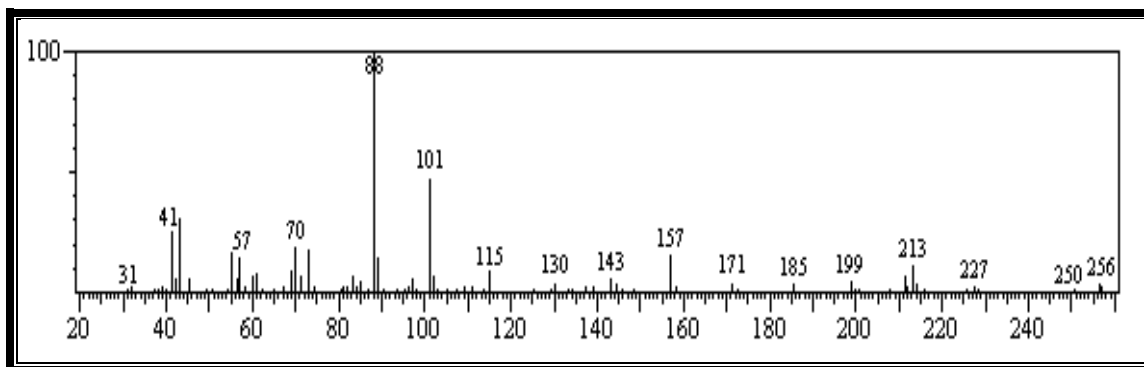


Figura 6.101 - Espectro de massa do tetradecanoato de etila (275)

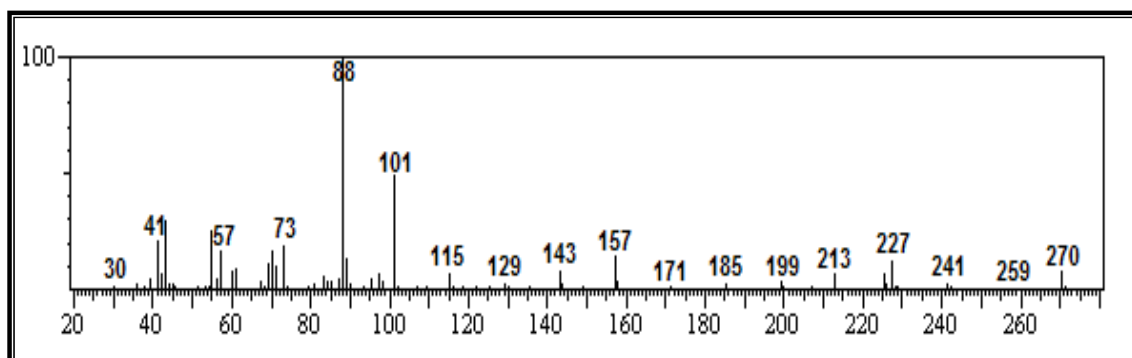


Figura 6.102 - Espectro de massa do pentadecanoato de etila (276)

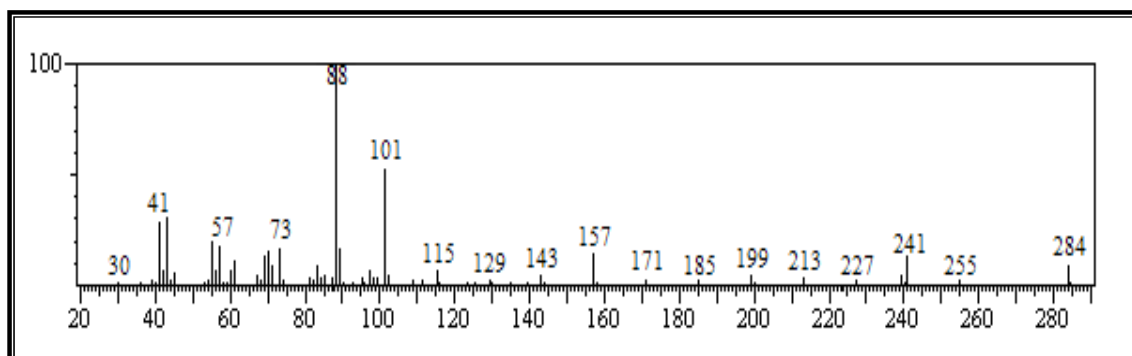


Figura 6.103 - Espectro de massa do hexadecanoato de etila (277)

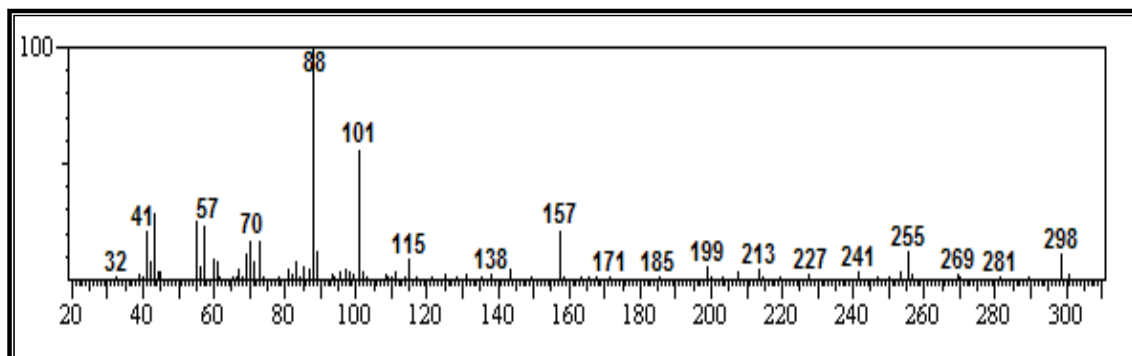


Figura 6.104 - Espectro de massa do heptadecanoato de etila (278)

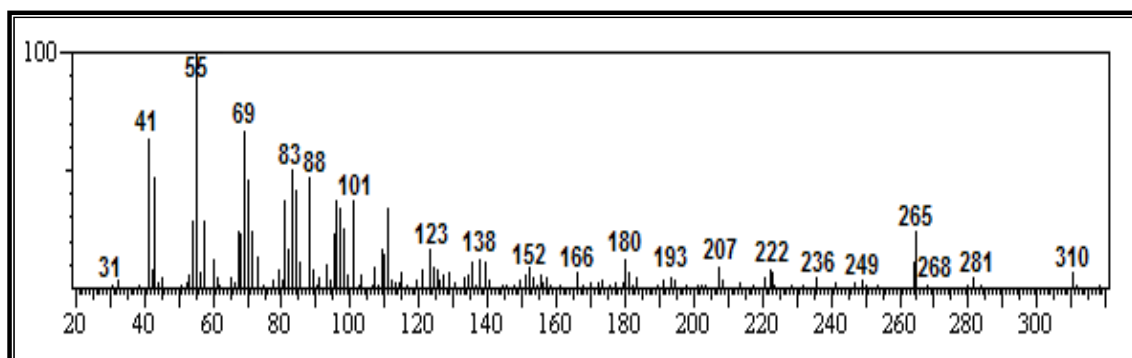


Figura 6.105 - Espectro de massa do 9-hexadecenoato de etila (279)

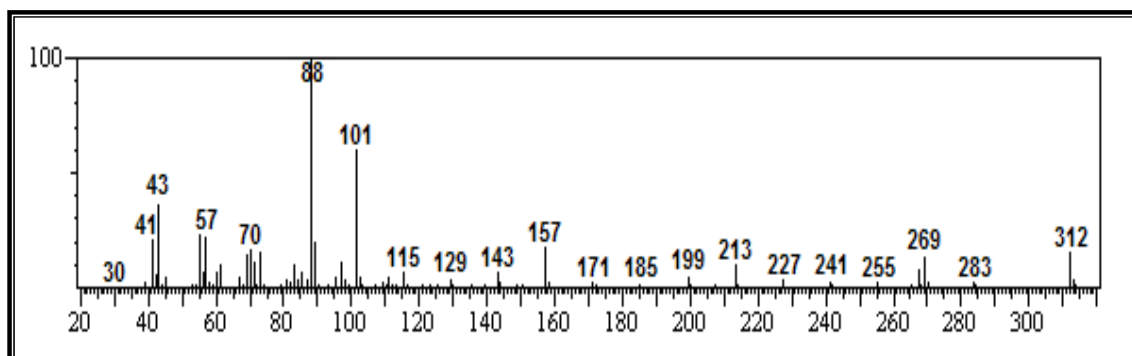


Figura 6.106 - Espectro de massa do octadecanoato de etila (280)

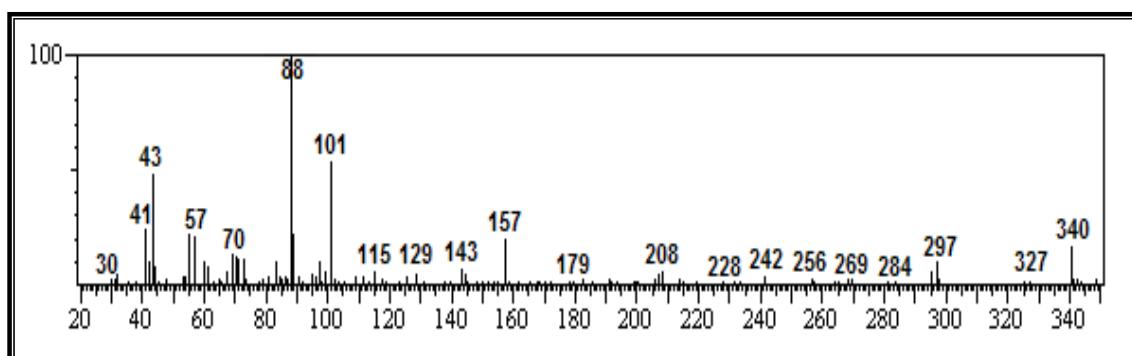


Figura 6.107 - Espectro de massa do eicosanoato de etila (281)

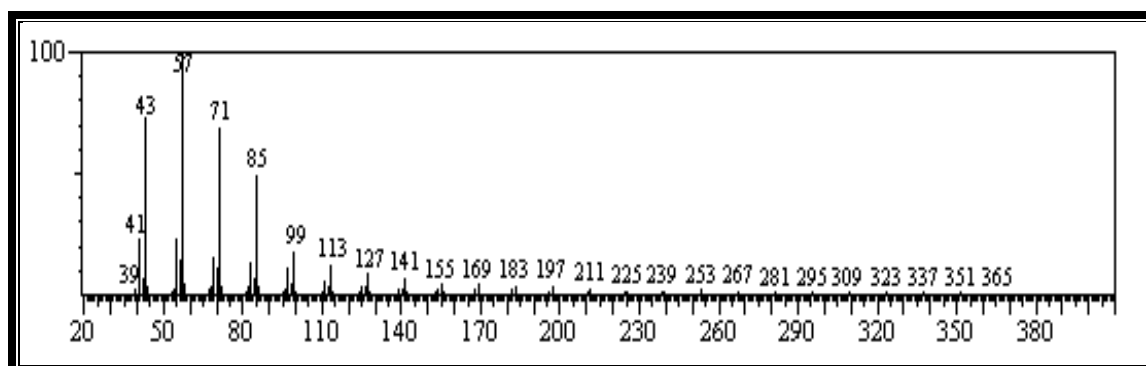


Figura 6.108 - Espectro de massa do heptacosano (282)

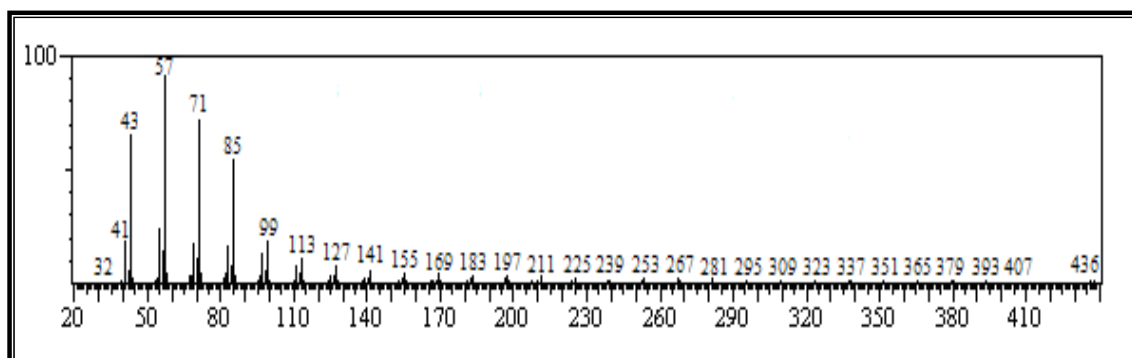


Figura 6.109 - Espectro de massa do hentriacontano (283)

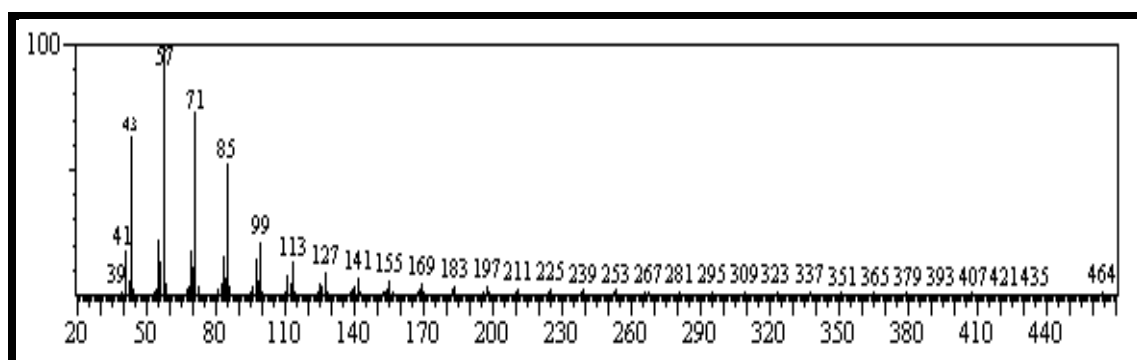


Figura 6.110 - Espectro de massa do tritriacontano (284)

CAPÍTULO 7.

DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL

7 DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL

7.1 Constituintes fixos da resina do *P. hebetatum* Daly

Os extratos éter de petróleo e acetato de etila da resina do *P. hebabatum*, após cromatografia em coluna com gel de sílica, possibilitaram a caracterização de seis triterpenos pentacíclicos (PHB-01a/PHB-02b, PHB-02a/PHB-02b e PHB-07a/PHB-07b) como misturas binárias e de quatro triterpenos tetracíclicos (PHB-03, PHB-05, PHB-06 e PHB-08) em seus estados puros.

7.1.1 Triterpenos pentacíclicos

7.1.1.1 PHB-01a/PHB-01b

Os compostos PHB-01a e PHB-01b foram obtidos como uma mistura binária na proporção relativa, aproximada, de 1:2 respectivamente, determinado pelo método de RMN¹H, e não puderam ser separados por cromatografia em coluna com gel de sílica. O espectro de massa (Fig. 7.111, p. 88) da mistura, obtido por impacto eletrônico (70 eV), mostrou um íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 424 e, o espectro de RMN ¹³C com desacoplamento de hidrogênio (RMN ¹³C HBBDD) (Fig. 7.112, p. 89) em combinação com o espectro de RMN ¹³C usando a sequencia de pulsos DEPT 135° (Fig. 7.113, p. 89), além de um grande número de sinais na região de carbonos sp³, revelou dois pares de sinais para carbonos olefínicos em d_C 145,50 (C)/121,57 (CH) e 139,99 (C)/124,26 (CH) (Tab. 7.7, p. 95). Estes sinais caracterizaram PHB-01a e PHB-01b como derivados triterpênicos das séries oleanano e ursano, respectivamente. Em adição, o espectro de RMN ¹³C mostrou um sinal em d_C 217,81, indicativo de carbono carbonílico de função cetona em sistema cíclico de seis carbonos, em acordo com a absorção em 1704 cm⁻¹ (ν_{C=O}), registrada no espectro na região do infravermelho (IV) (Fig. 7.114, p. 90). Com base nesses dados foi possível estabelecer a fórmula molecular C₃₀H₄₈O para os triterpenos isômeros PHB-01a e PHB-02b. A função cetona (d_C 217,81) foi localizada no átomo de carbono C-3, por comparação com valores de substâncias registradas na literatura (BANDEIRA *et al.*, 2002), o que foi confirmado no espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de duas e três ligações (^{2,3}J_{CH} ¹H - ¹³C HMBC) (Fig. 7.115, p. 90) por intermédio das correlações do C-3 (d_C 217,81), com os átomos de hidrogênios 2H-2 (d_H 2,54 e 2,36) e com os hidrogênios dos grupos metila 3H-23 [d_H 1,10 (oleanano/ursano)] e 3H-24 [d_H 1,08, (oleanano/ursano)].

No espectro de RMN ^1H (Fig. 7.116, p. 91), vale ressaltar os sinais devidos aos hidrogênios olefínicos em d_{H} 5,21 (t, $J = 3,4$ Hz) e 5,16 (t, $J = 3,7$ Hz), característicos desses triterpenos e claramente correlacionados aos seus respectivos carbonos no espectro de RMN bidimensional de correlação heteronuclear de hidrogênio e carbono-13 através de uma ligação ($^1J_{\text{CH}} \text{ } ^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC) (Fig. 7.117, p. 91).

Assim, PHB-01a e PHB-02b foram identificados como sendo os triterpenos 3-oxoolean-12-eno (β -amirenona) e 3-oxours-12-eno (α -amirenona), respectivamente (Fig. 7.118, p. 92).

Diversas outras correlações de confirmação das estruturas foram observadas nos espectros bidimensionais [$^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY (Fig. 7.119, p. 92), $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (Figs. 7.120 e 7.121, p. 93) e $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (Fig. 7.122, p. 94)]. Correlações estruturais dos espectros HMBC e HSQC foram indicadas nas tabelas 7.6 (p. 94) e 7.7 (p. 95), respectivamente.

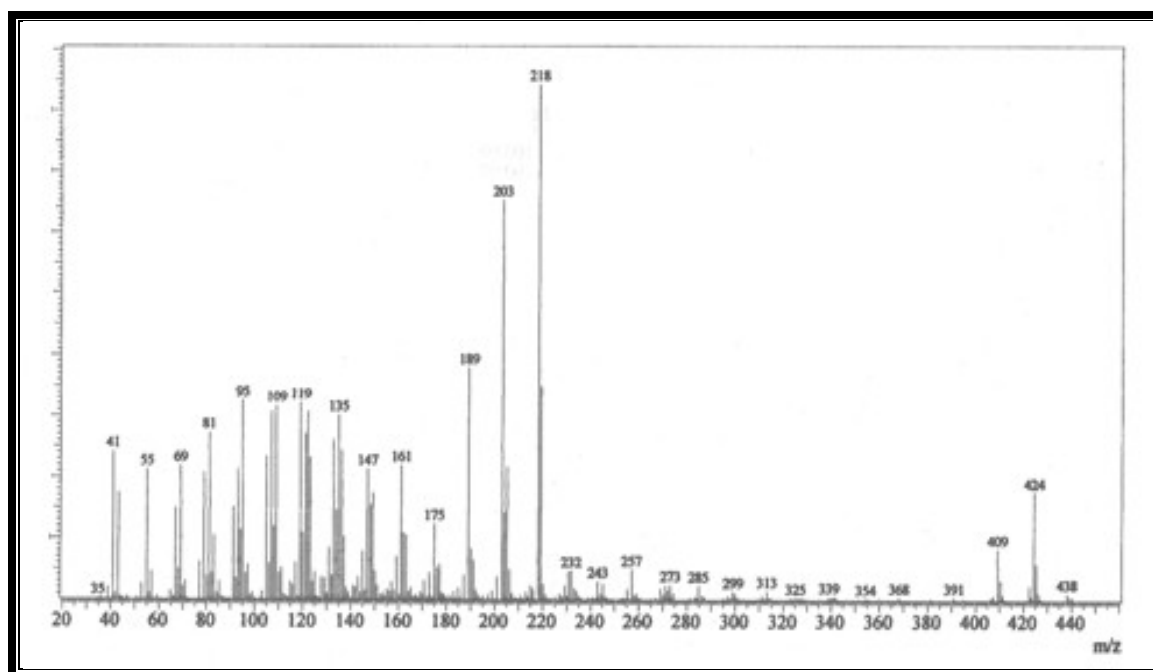


Figura 7.111 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-01a/PHB-01b.

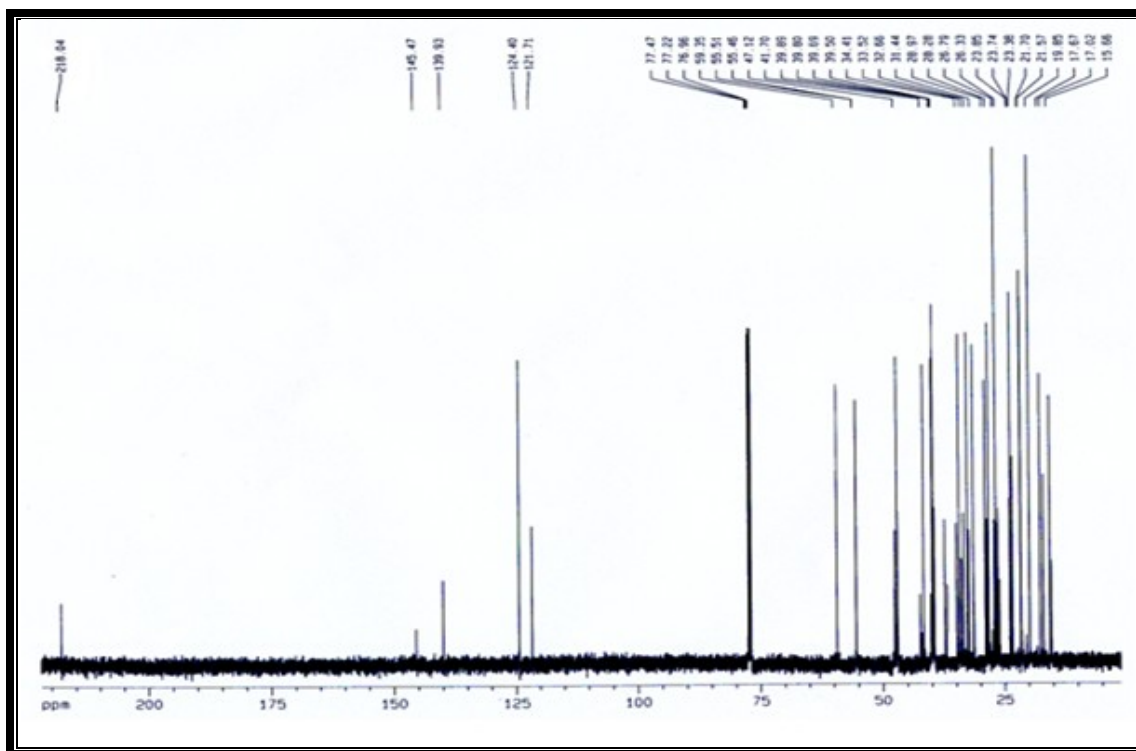


Figura 7.112 – Espectro de RMN¹³C (125 MHz, CDCl₃) de PHB-01a/PHB-01b.

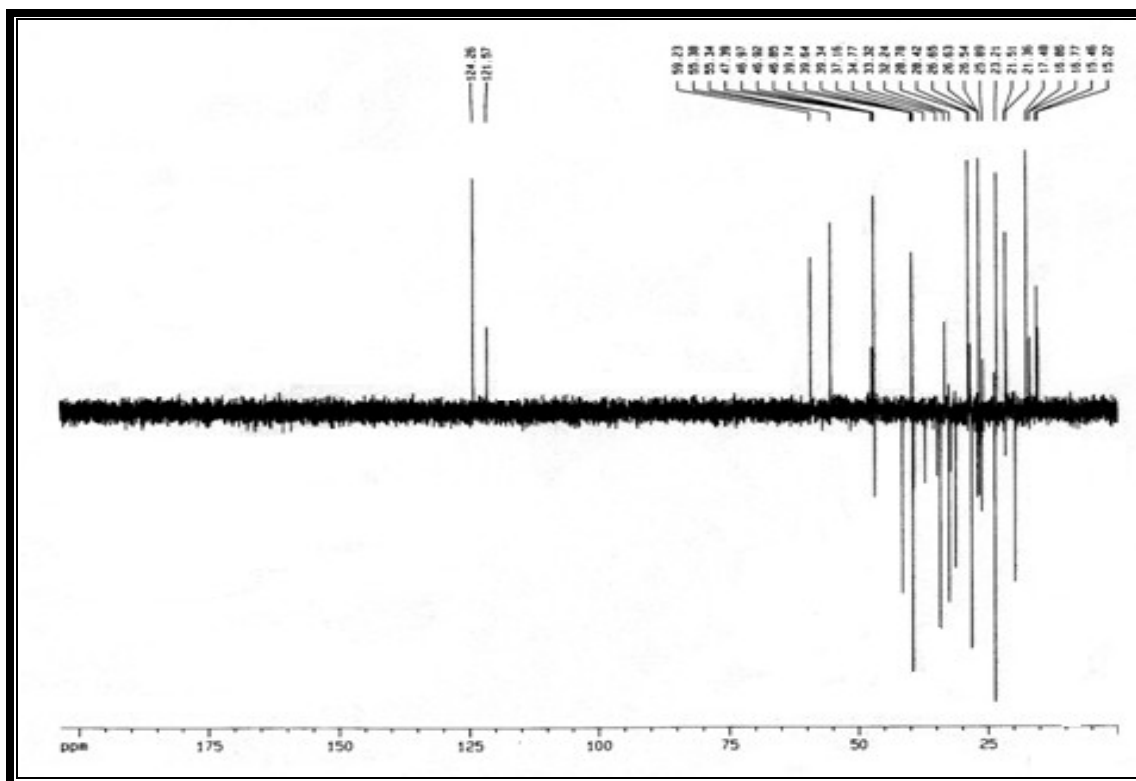


Figura 7.113 - Espectro de RMN¹³C - DEPT 135° (125 MHz, CDCl₃) de PHB-01a/PHB-01b.

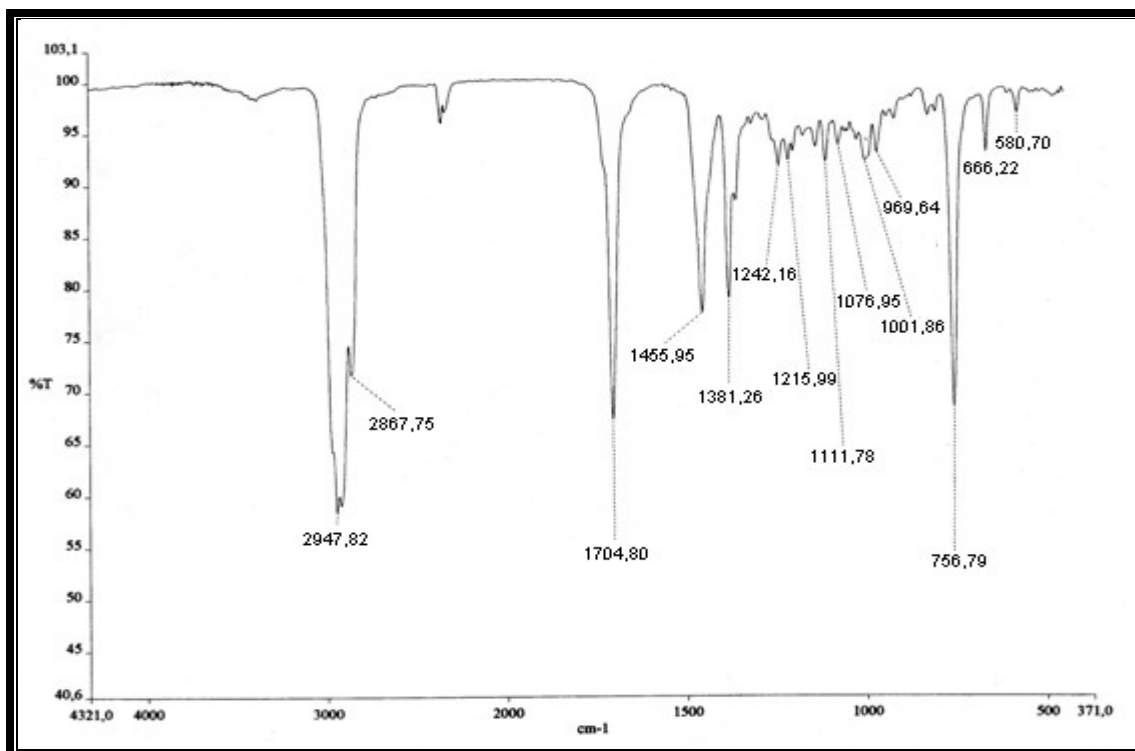


Figura 7.114 - Espectro na região do IV (NaCl) de PHB-01a/PHB-01b.

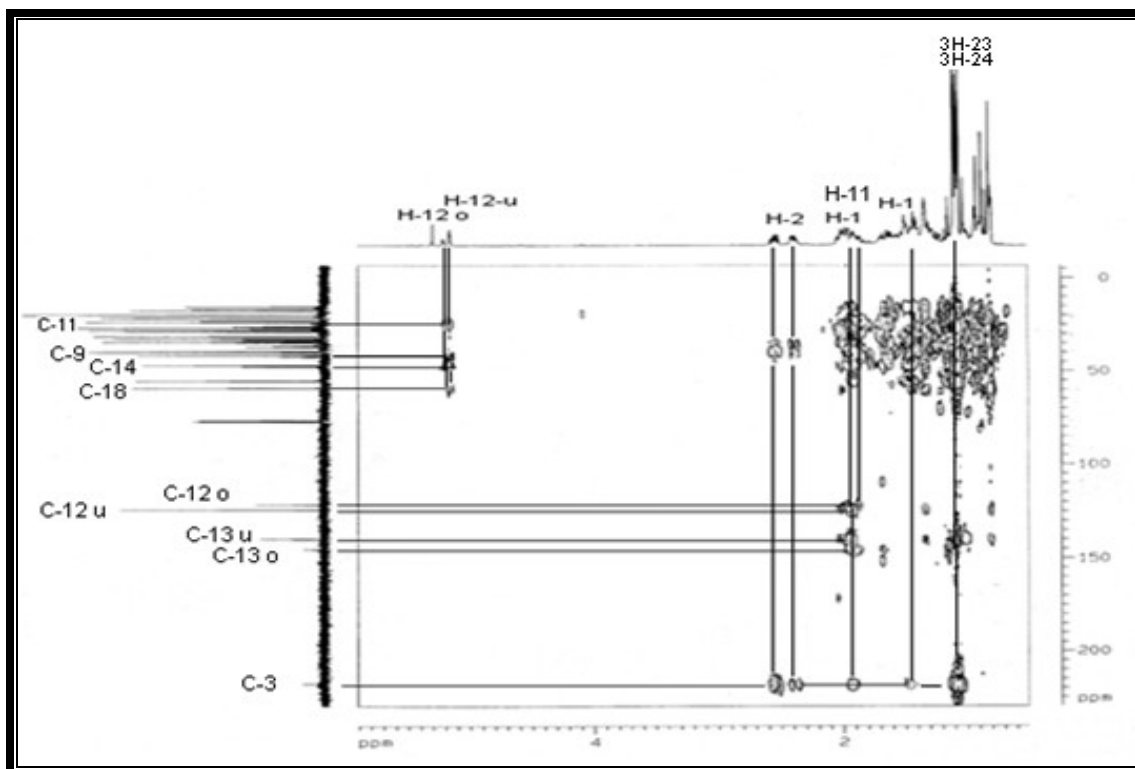


Figura 7.115 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-01a/PHB-01b.

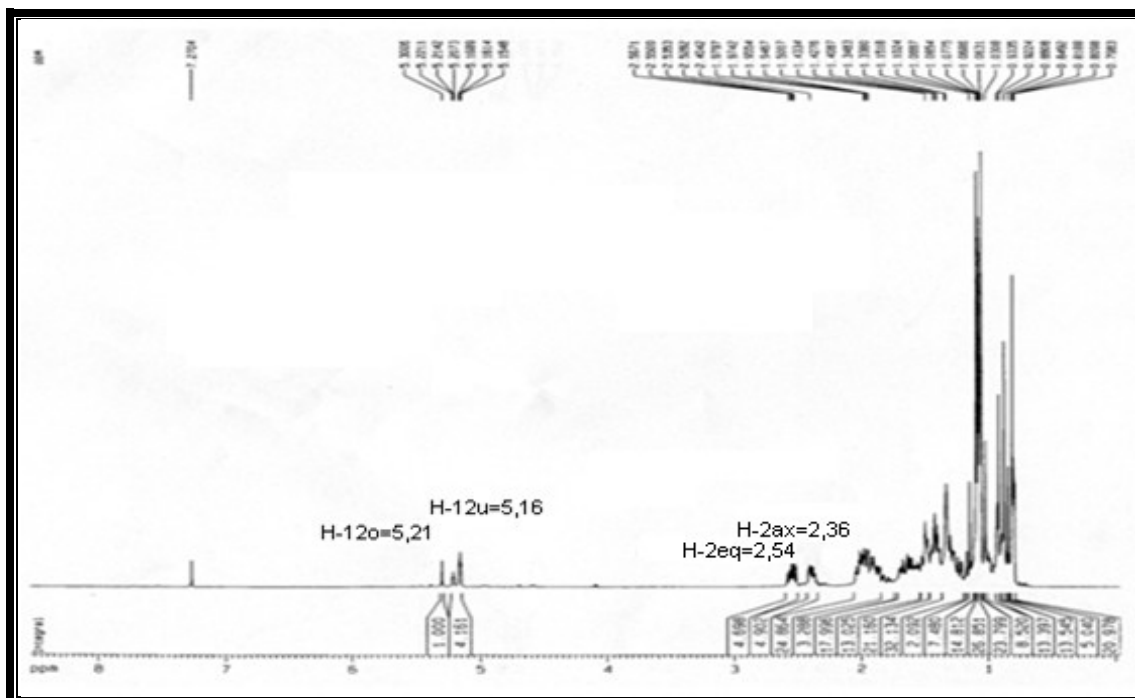


Figura 7.116 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-01a/PHB-01b.

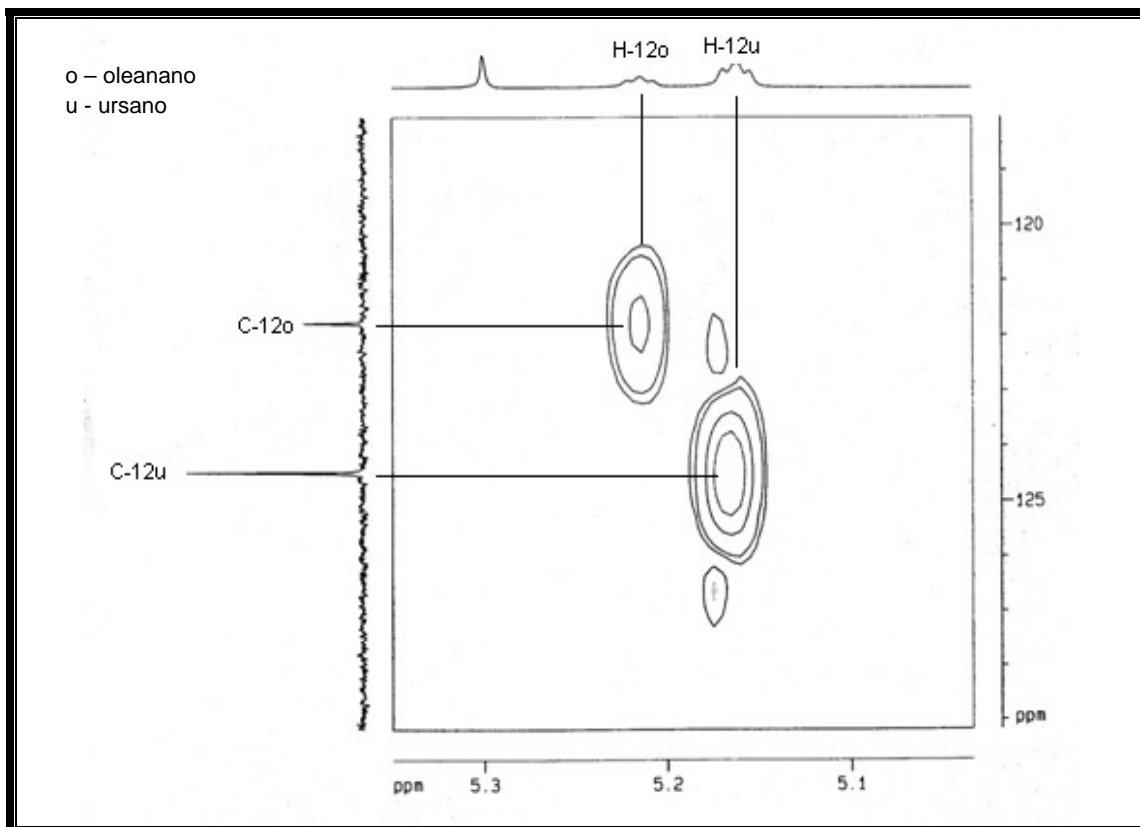


Figura 7.117 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-01a/PHB-01b.

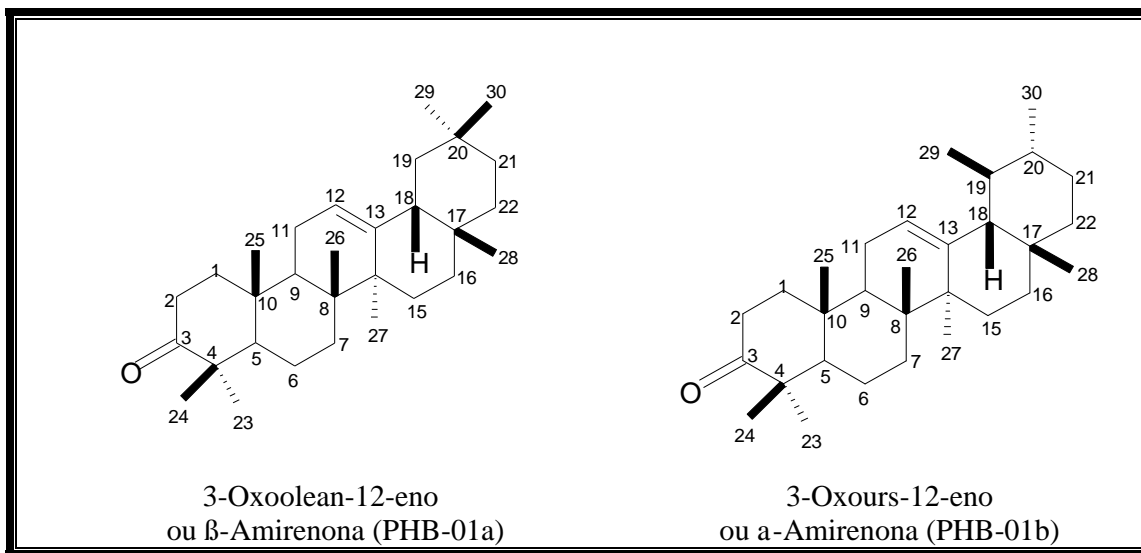


Figura 7.118 - Estrutura molecular de PHB-01a e PHB-01b.

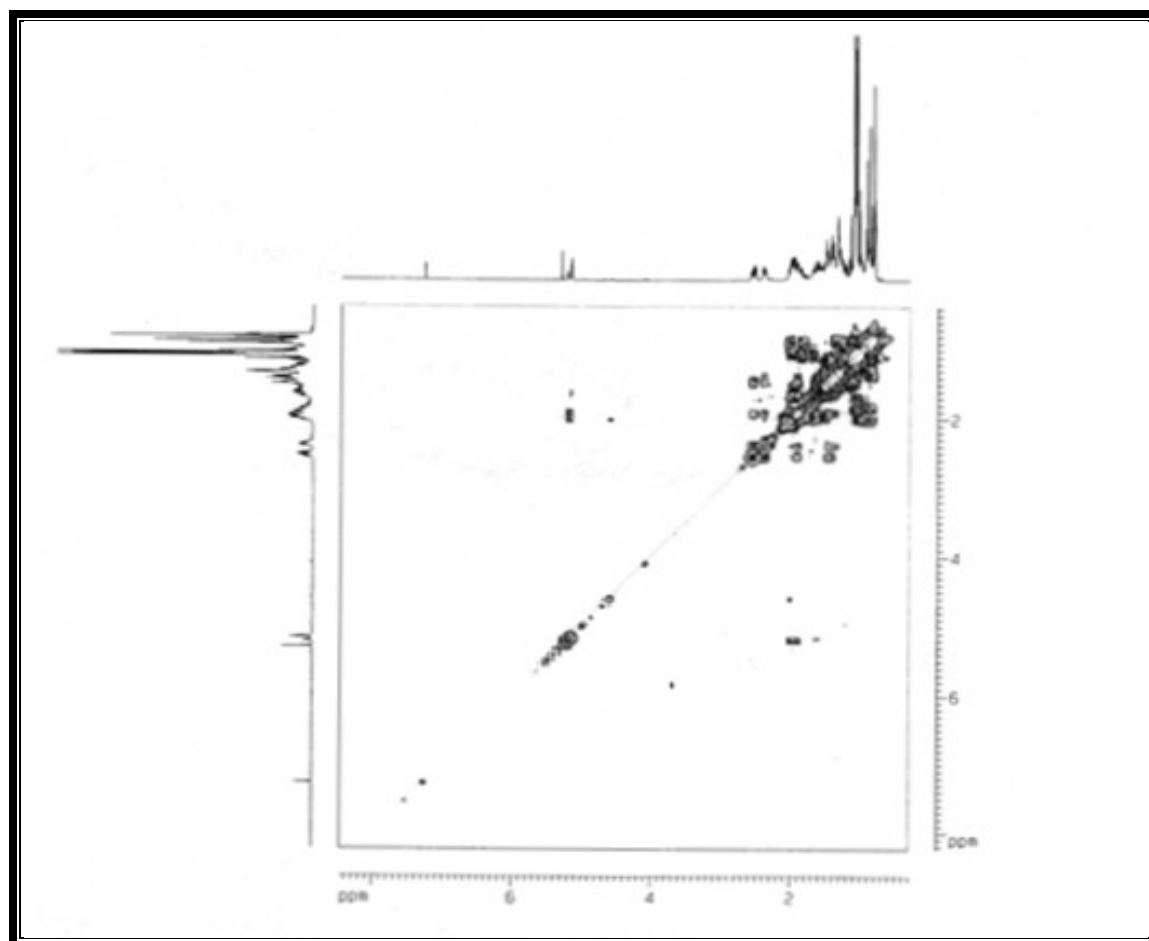


Figura 7.119 - Espectro de RMN ^1H - ^1H COSY (125 MHz, CDCl_3) de PHB-01a/PHB-01b.

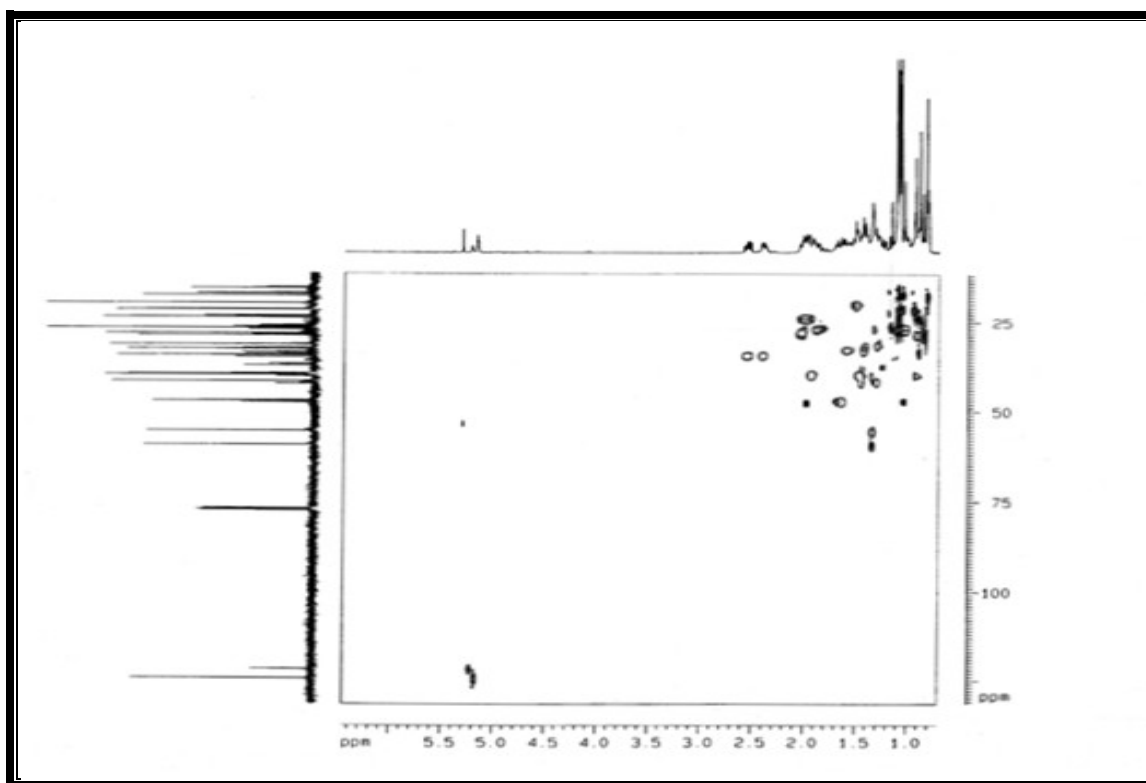


Figura 7.120 - Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-01a/PHB-01b.

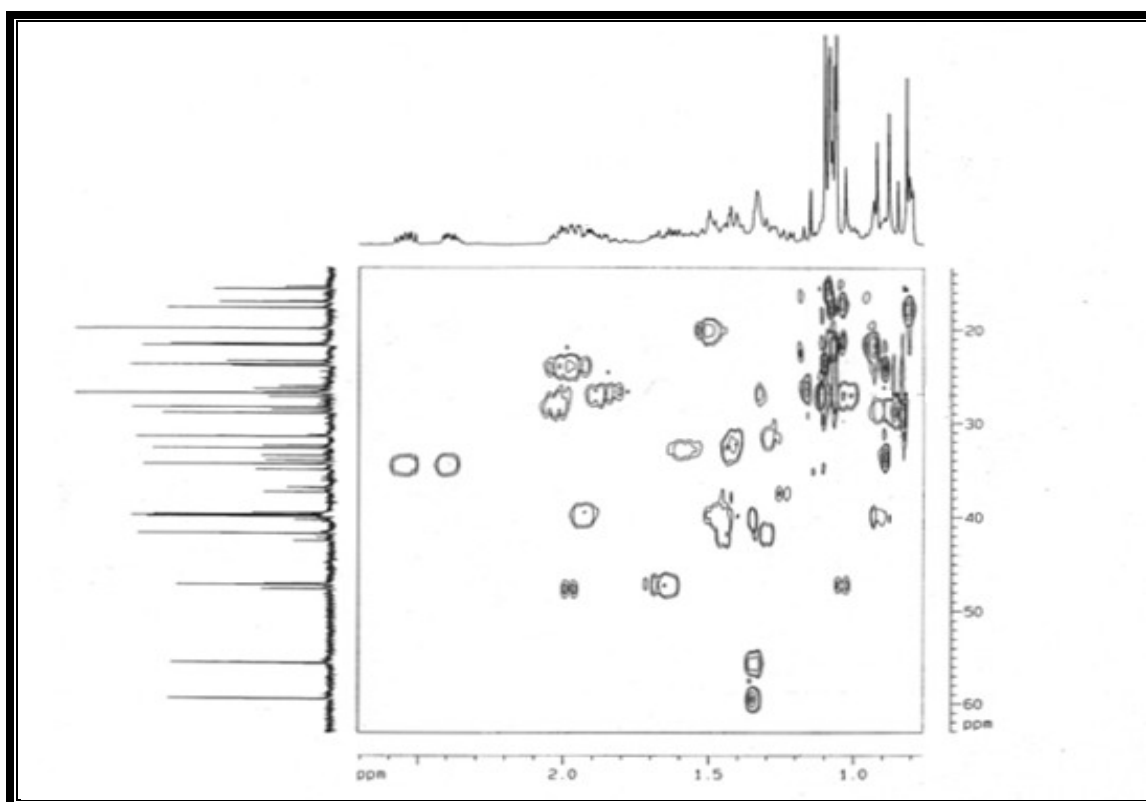


Figura 7.121 - Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-01a/PHB-01b.

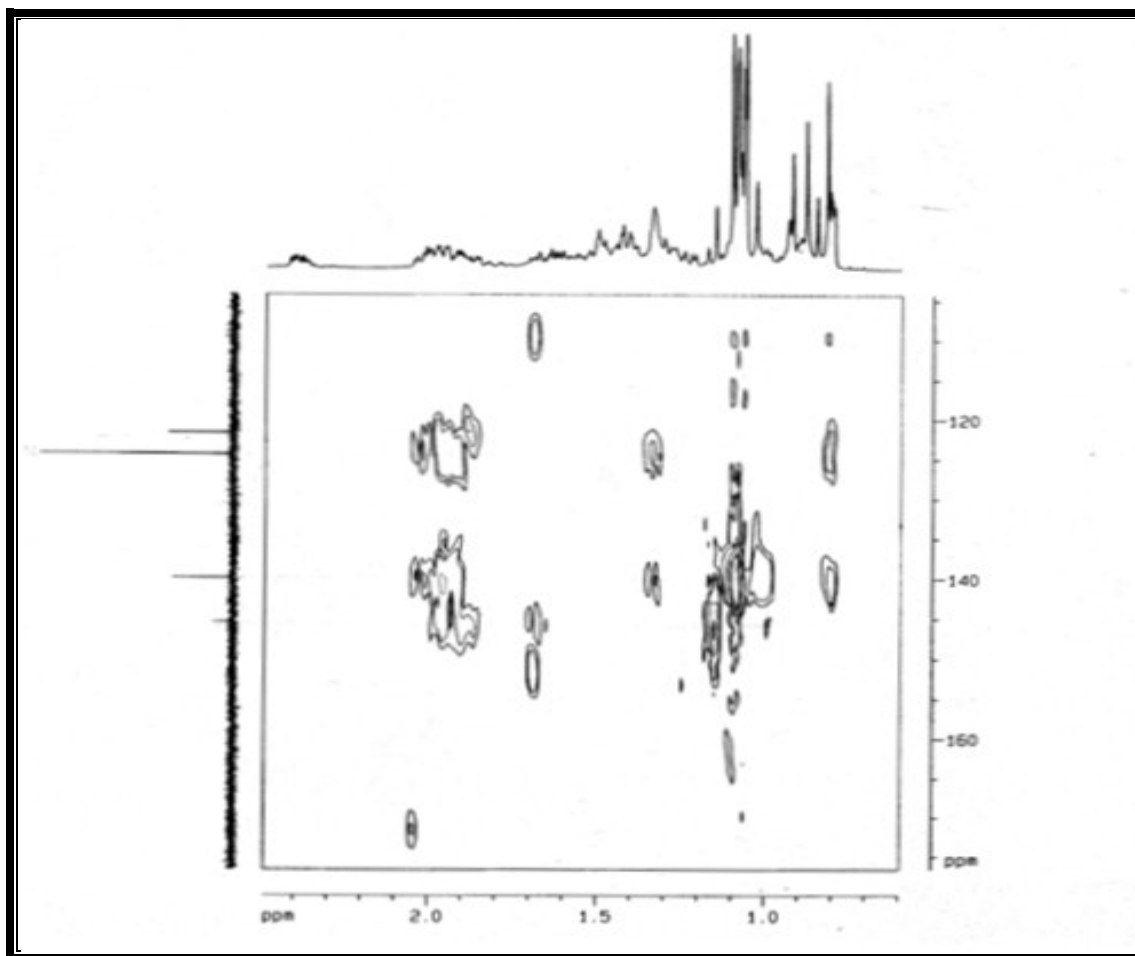


Figura 7.122 - Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-01a/PHB-01b.

Tabela 7.6 - Correlações $^{2,3}J_{\text{CH}}$ $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC de PHB-01a e PHB-01b.

C	(PHB-01a) 3-Oxoolean-12-eno ou β -Amirenona			(PHB-01b) 3-Oxours-12-eno ou α -Amirenona		
	d_{C}	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	d_{C}	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$
1	39,33	2H-2		39,53	2H-2	
3	217,81	2H-2	2H-1, 3H-24, 3H-23	217,81	2H-2	2H-1, 3H-24, 3H-23
9	46,97		H-12	46,92		H-12
11	23,57	H-12		23,68	H-12	
12	121,57	2H-11		124,26	2H-11	
13	145,50		2H-11, 3H-27	139,99		2H-11, 3H-27
14	41,76		H-12	41,76		H-12
18	47,39		H-12	59,23		H-12

Tabela 7.7 - Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-01a e PHB-01b

C	(PHB-01a) 3-Oxoolean-12-eno ou β -Amirenona			(PHB-01b) 3-Oxours-12-eno ou α -Amirenona		
	dc	d_{H} (J Hz)	dcLit	dc	d_{H} (J Hz)	dcLit
1	39,33	1,91 (m); 1,40 (m)	39,2	39,53	1,91 (m); 1,40 (m)	39,3
2 β	34,21	2,54 (ddd, 14,7, 13,3 e 7,3)		34,21	2,54 (ddd, 14,7, 13,3 e 7,3)	
2a	34,21	2,36 (ddd, 11,0, 9,4 e 3,7)		34,21	2,36 (ddd, 11,0, 9,4 e 3,7)	
3	217,81		217,6	217,81		217,8
4	46,85			46,85		
5	55,38		55,2	55,34		55,2
6	19,69		19,6	19,63		19,6
7	32,51		32,4	32,51		32,4
8	39,53		39,3	39,53		39,3
9	46,97		47,1	46,92		47,3
10	36,94		36,6	36,87		36,5
11	23,57	1,97 (m)	23,6	23,68	1,97 (m)	23,4
12	121,57	5,21 (t, 3,4)	121,2	124,26	5,16 (t, 3,7)	124,1
13	145,50		145,2	139,99		139,6
14	41,76		41,5	41,76		43,1
15	26,18		26,0	27,00		26,5
16	27,00		26,8	26,63		26,4
17	34,99		32,1	34,99		34,2
18	47,39		46,8	59,23		60,7
19	46,97		46,7	39,73		39,4
20	31,30		35,0	39,63		39,2
21	34,21		34,6	31,27		31,2
22	37,15		37,0	41,55		41,4
23	26,65	1,10 (s)		26,65	1,10 (s)	
24	15,46	1,08 (s)	15,1	16,76	1,08 (s)	16,6
25	15,22	1,08 (s)	15,4	17,47		17,4
26	17,47		16,7	17,47		17,5
27	25,88	1,14 (s)	25,8	23,21	1,08 (s)	23,1
28	28,77	0,81 (s)		28,77	0,81 (s)	
29	33,31	0,87 (s)	34,1	16,85		17,5
30	23,21		23,6	21,36		21,4

Lit. BANDEIRA *et al.*, 2002

7.1.1.2 PHB-02a/PHB-02b

Os compostos PHB-02a e PHB-02b foram obtidos como uma mistura binária na proporção relativa, aproximada, de 1:1,7, respectivamente, determinado pelo método de RMN¹H, e não puderam ser separados por cromatografia em coluna com gel de sílica. O espectro de massa (Fig. 7.123, p. 97) da mistura, obtido por impacto eletrônico (70 eV), mostrou um íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 426 (duas unidades de massa a mais que PHB-01a/PHB-01b).

O espectro de RMN ¹³C HBBD (Fig. 7.124, p. 97) em combinação com o espectro de DEPT 135° (Fig. 7.125, p. 98), além de um grande número de sinais na região de carbonos sp³, revelou dois pares de sinais para carbonos olefínicos em d_C 145,40 (C)/121,94 (CH) e 139,80 (C)/124,63 (CH) (Tab. 7.9, Pág. 103). Estes sinais caracterizaram PHB-02a e PHB-02b como derivados triterpênicos das séries oleanano e ursano, respectivamente. O espectro de RMN ¹³C HBBD não exibiu o sinal em d_C 217,81, observado no espectro de PHB-01a e PHB-01b, porém, registrou dois sinais, quase superpostos, para carbonos metínicos oxigenados em d_C 79,22 e 79,25. Por outro lado, o espectro no IV (Fig. 7.126, p. 98), também não mostrou absorção do grupo carbonila, mas, apresentou uma banda intensa e larga em 3475 cm⁻¹ (ν_{O-H}), característica de grupo hidroxila. Essas deduções tornaram evidente que PHB-02a e PHB-02b tratavam-se dos produtos de redução, no grupo carbonila, de PHB-01a e PHB-01b. Todas as deduções acima permitiram estabelecer a fórmula molecular C₃₀H₅₀O para os triterpenos isômeros PHB-02a e PHB-02b. O grupo hidroxila foi localizado no átomo de carbono C-3, por comparação com valores registrados na literatura (TAMAI *et al.*, 1989) situação confirmada no espectro de HMBC (Fig. 7.127, p. 99), através das correlações dos átomos de carbono C-3 (d_C 79,22 e 79,25) com os hidrogênios dos grupos metila 3H-23 (d_H 0,99) e 3H-24 (d_H 0,79).

No espectro de RMN ¹H (Fig.7.128, p. 99), vale ressaltar os sinais devidos aos hidrogênios olefínicos em d_H 5,20 (t, $J = 5,8$ Hz) e 5,14 (t, $J = 5,9$ Hz), característicos desses triterpenos e claramente correlacionados aos seus respectivos carbonos no espectro de HSQC, (Fig. 7.129, p. 100). A estereoquímica *beta* atribuída ao grupo hidroxila no carbono C-3 teve como base o sinal dubleto de dubleto registrado no espectro de RMN ¹H para os hidrogênios H-3 em d_H 3,22 (2H, dd, $J = 10,4$ e $5,0$ Hz) e o deslocamento químico do carbono C-5 de PHB-01a e PHB-02b em d_C 55,39 valor este, semelhante aos registrados na literatura (TAMAI *et al.*, 1989). Quando a hidroxila em C-3 ocupa posição axial, o carbono C-5 sofre

efeito *gamma* e seu deslocamento químico ocorre em torno de d_C 48,0 (MAHATO; KUNDU, 1994).

Assim, PHB-01a e PHB-02b foram identificados como sendo os triterpenos 3 β -hidroxiolean-12-eno (β -amirina) e 3 β -hidroxiurs-12-eno (α -amirina), respectivamente (Fig. 7.130, p. 100).

Diversas outras correlações, de confirmação das estruturas, foram observadas nos espectros bidimensionais [COSY (Fig. 7.131, p. 101), HSQC (Fig. 7.132, p. 101) e HMBC (Fig. 7.133, p. 102)]. Correlações estruturais dos espectros de HMBC e HSQC foram indicadas nas tabelas 7.8 (p. 102) e 7.9 (p. 103), respectivamente.

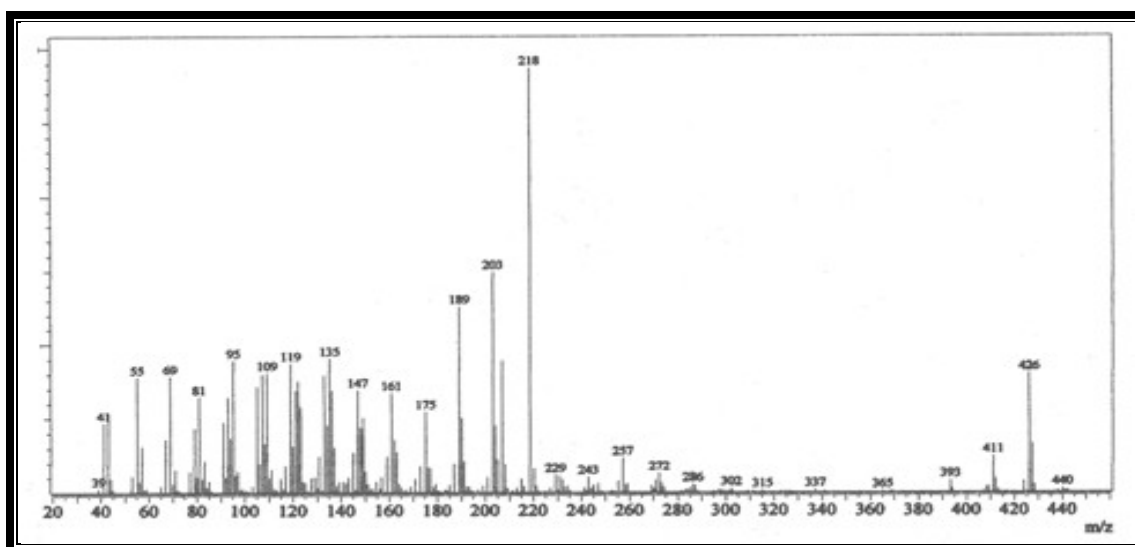


Figura 7.123 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-02a/PHB-02b.

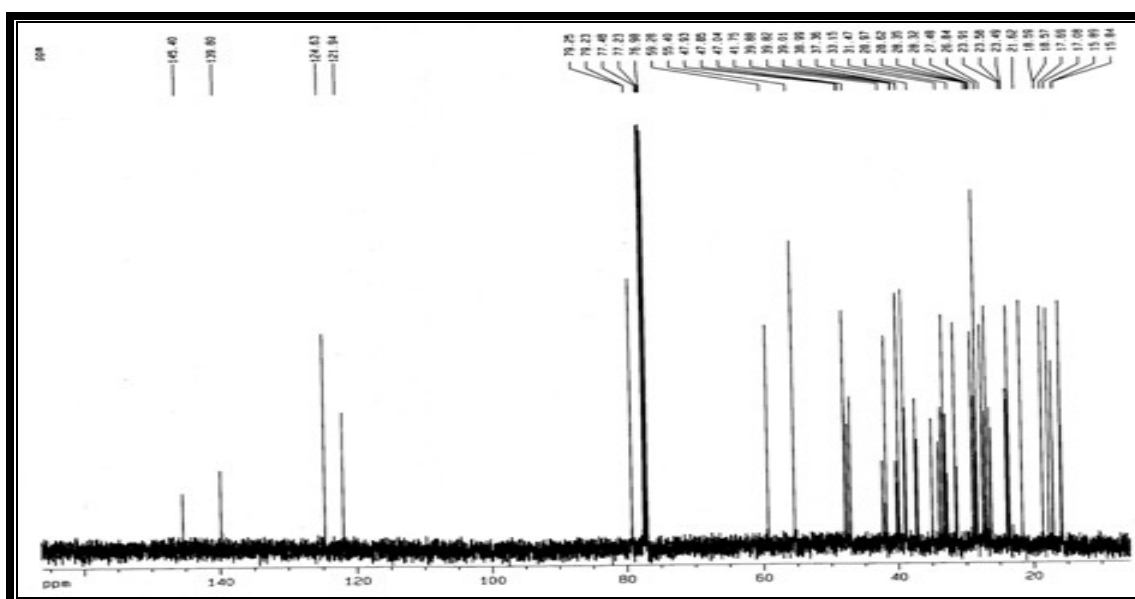


Figura 7.124 – Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) de PHB-02a/PHB-02b.

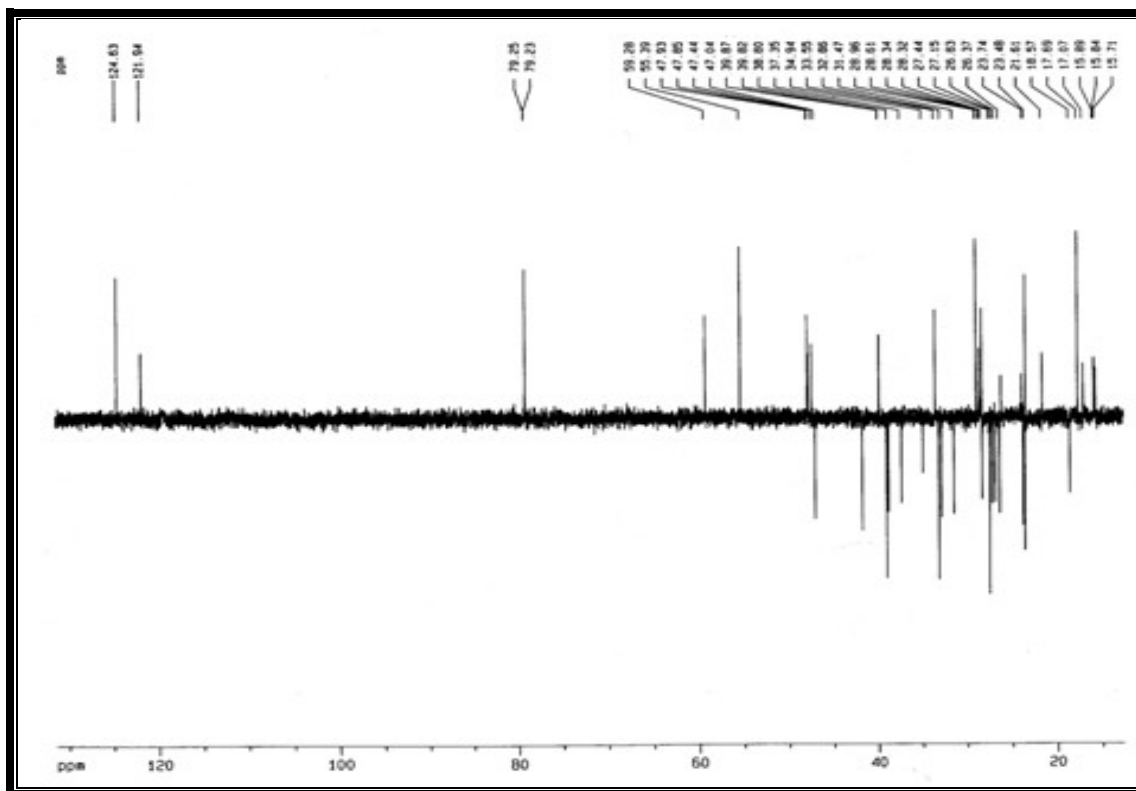


Figura 7.125 – Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b.

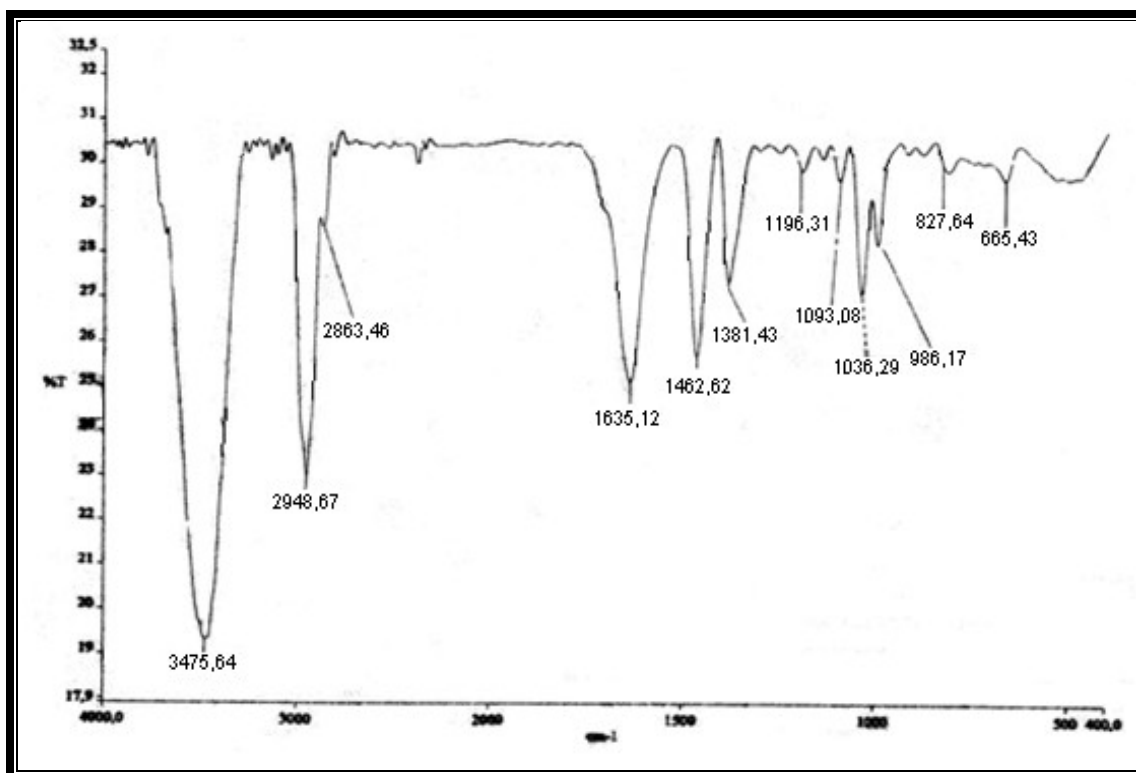


Figura 7.126 - Espectro na região do IV (NaCl) de PHB-02a/PHB-02b.

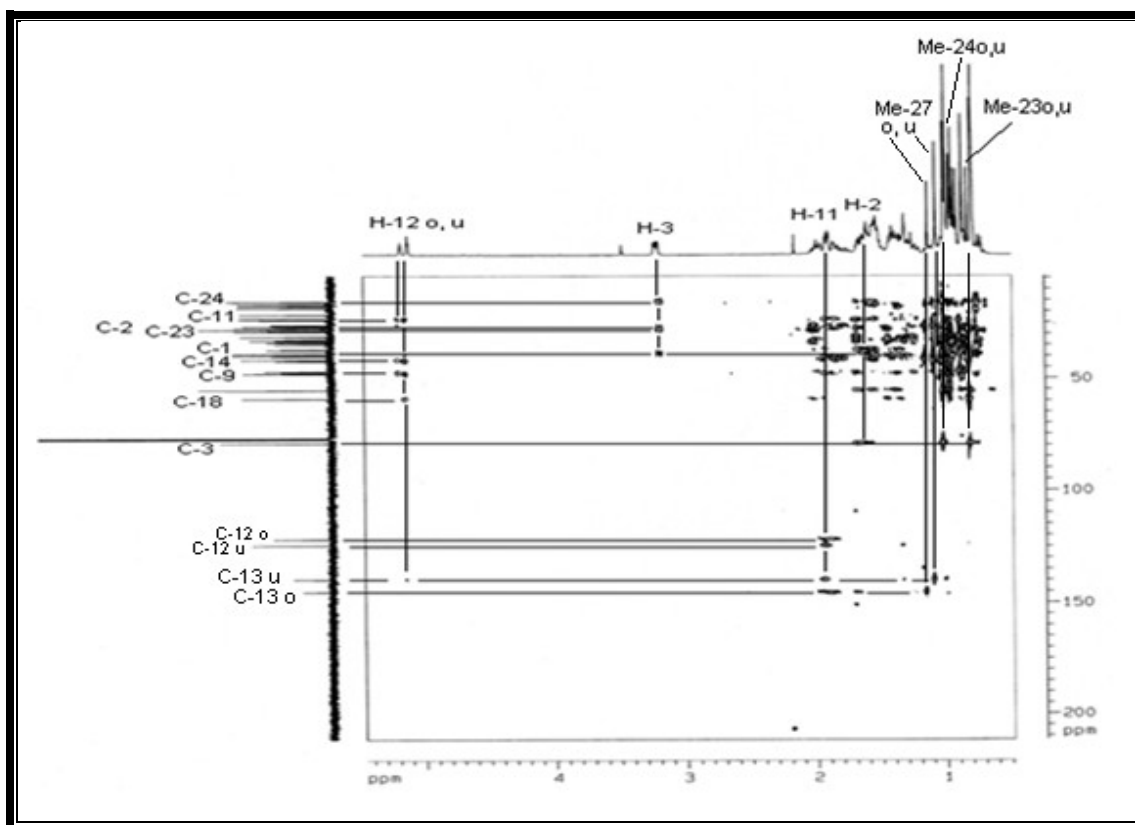


Figura 7.127 – Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b.

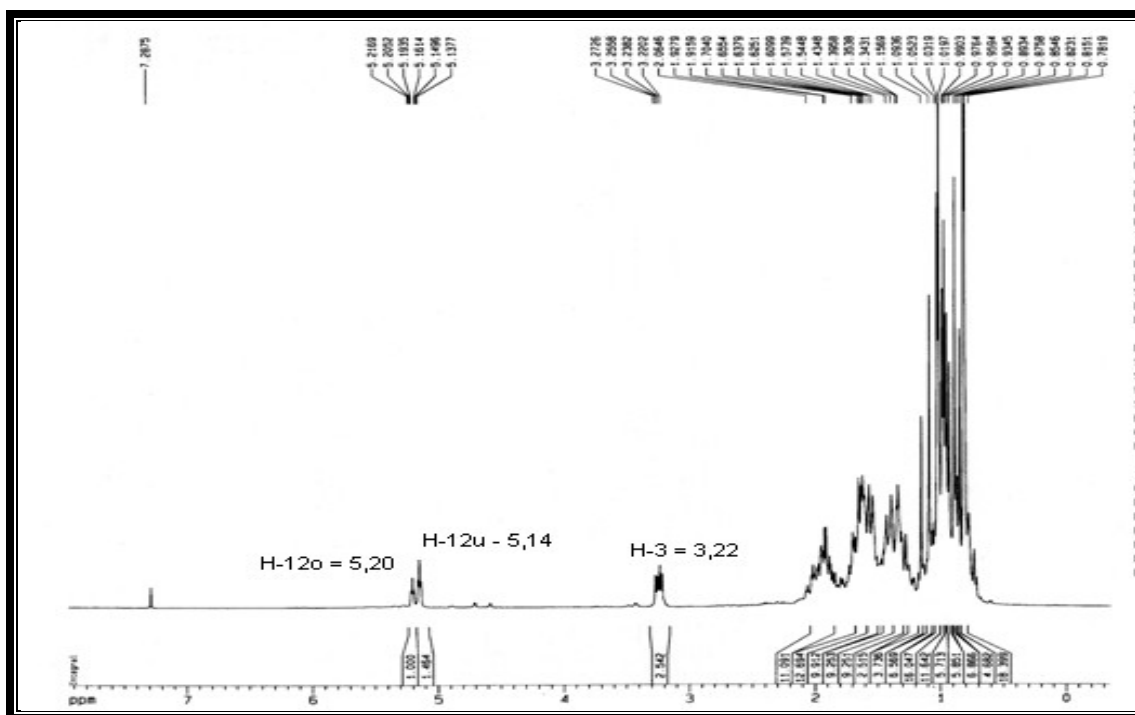


Figura 7.128 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b.

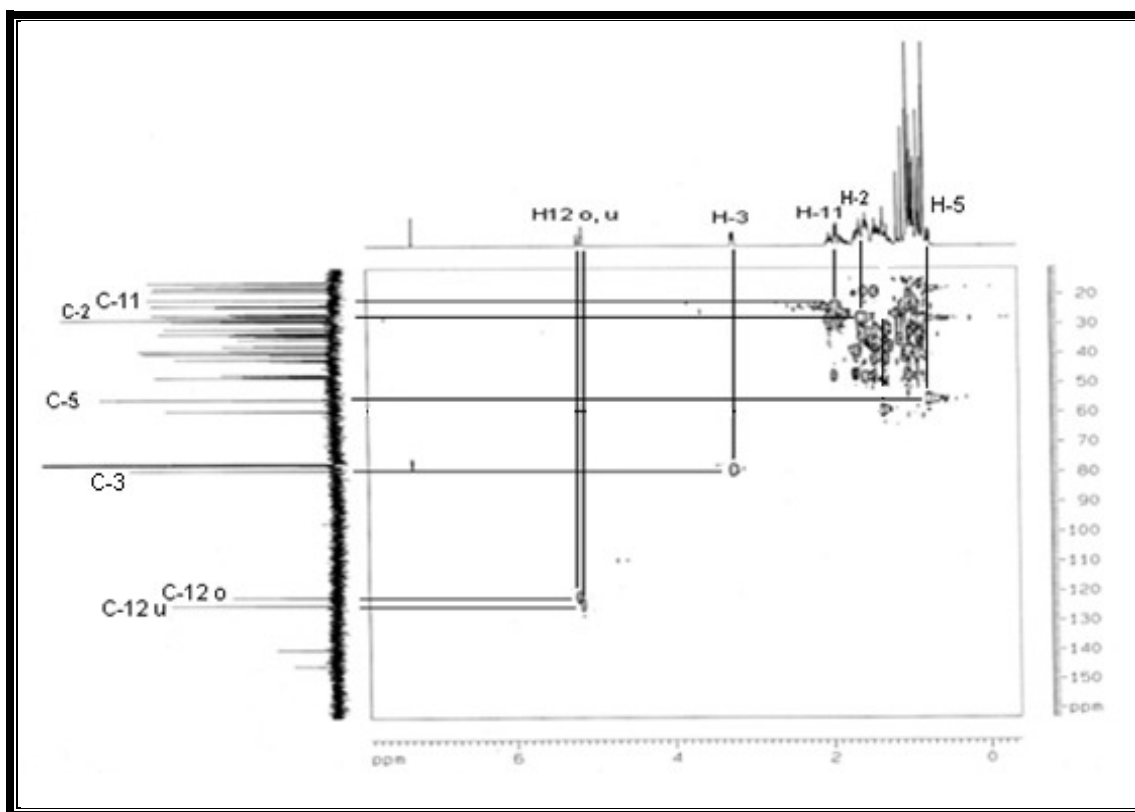


Figura 7.129 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b.

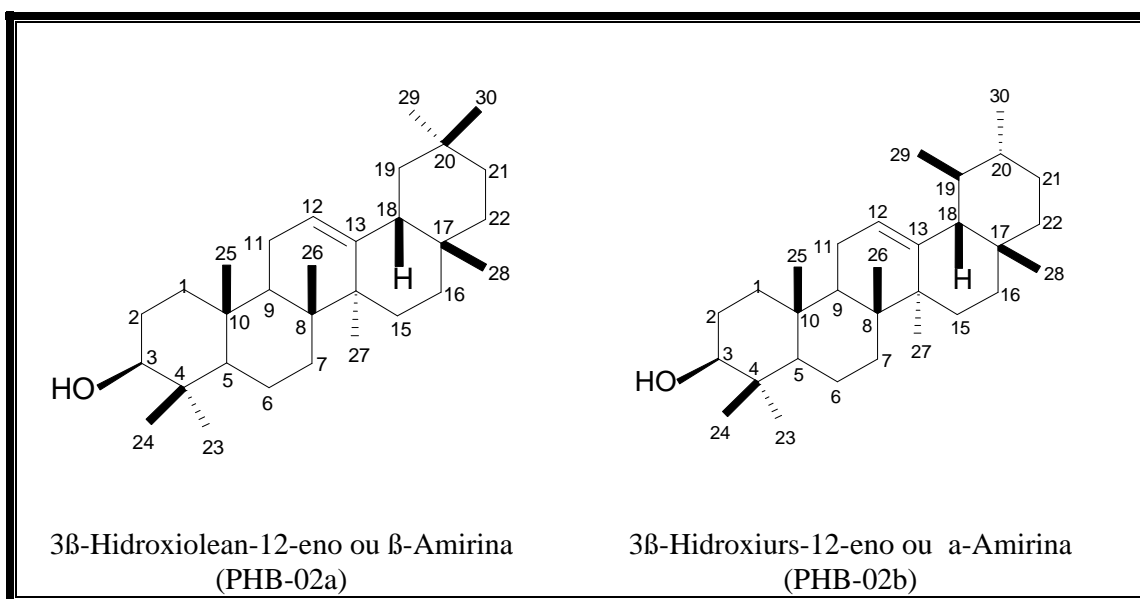


Figura 7.130 - Estrutura molecular de PHB-02a e PHB-02b

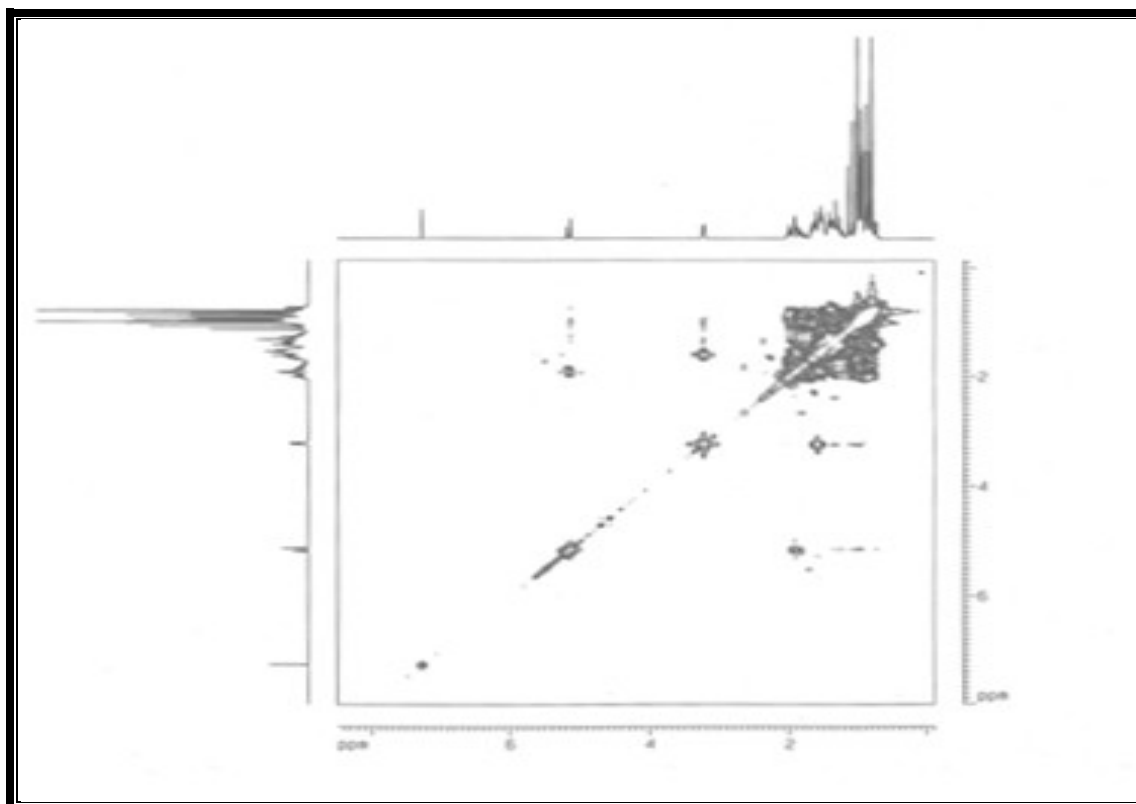


Figura 7.131 - Espectro de RMN ¹H - ¹H COSY (125 MHz, CDCl₃) de PHB-02a/PHB-02b.

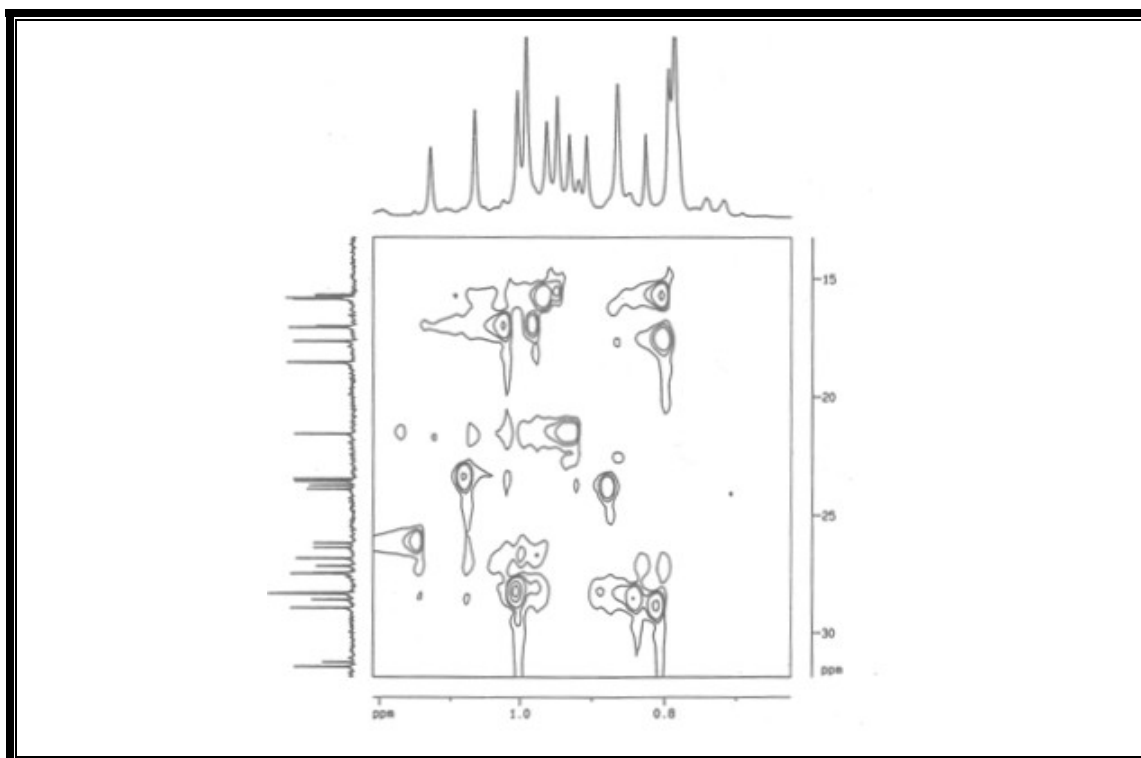


Figura 7.132 - Espectro de RMN ¹H - ¹³C HSQC (125 MHz, CDCl₃) de PHB-02a/PHB-02b.

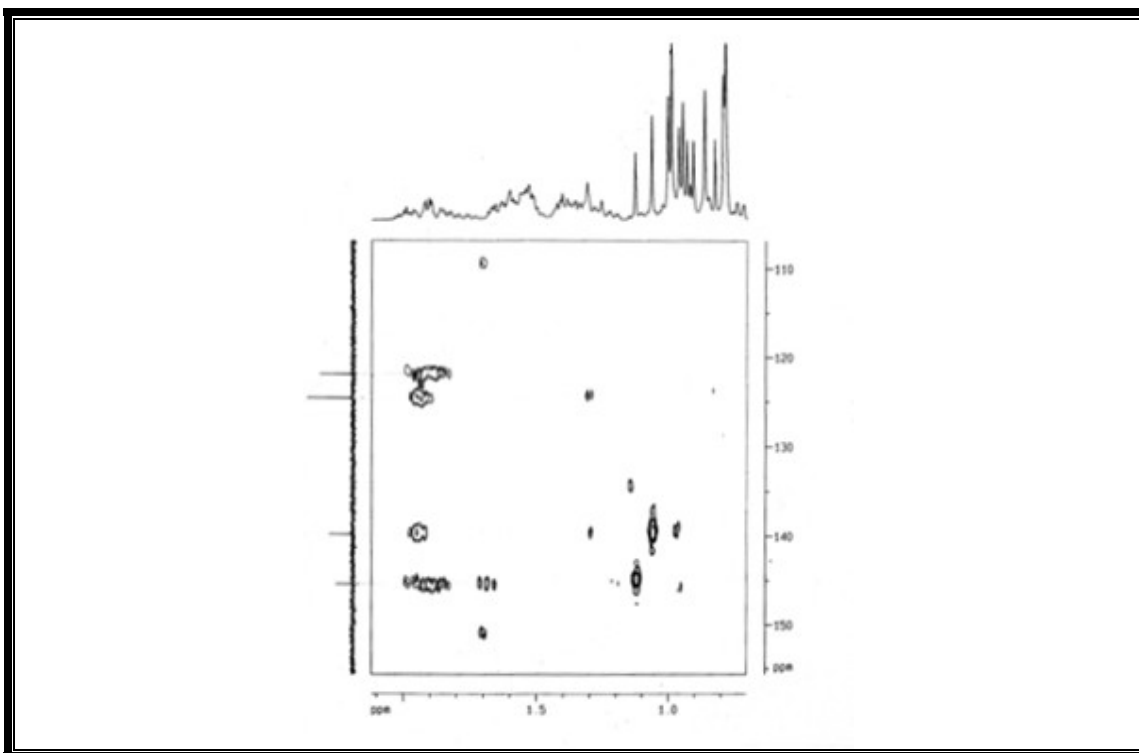


Figura 7.133 - Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02a/PHB-02b.

Tabela 7.8 - Correlações $^{2,3}J_{\text{CH}}$ $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC de PHB-02a e PHB-02b.

C	(PHB-02a) 3 β -Hidroiolean-12-eno ou β -Amirina			(PHB-02b) 3 β -Hidroxiurs-12-eno ou α -Amirina		
	d_{C}	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	d_{C}	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$
1	38,80	H-2	H-3	39,00	H-2	H-3
2	27,14	H-3		27,43	H-3	
3	79,22	H-2	Me-23, Me-24	79,25	H-2	Me-23, Me-24
9	47,84		H-12	47,43		H-12
11	23,57	H-12		23,57	H-12	
12	121,94	H-11		124,63	H-11	
13	145,40		3H-27, H-11	139,80	H-12	3H-27, H-11
14	42,29		H-12	42,29		H-12
18	47,92			59,21	H-12	
23	28,34		H-3	28,34		H-3
24	15,71		H-3	17,68		H-3

Tabela 7.9 - Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-02a e PHB-02b

C	(PHB-02a) 3 β -Hidroxiolean-12-eno ou β -Amirina			(PHB-02b) 3 β -Hidroxiurs-12-eno ou α -Amirina		
	dc	d _H (J Hz)	dcLit	dc	d _H (J Hz)	dcLit
1	38,80	1,66 (m), 1,05 (m)	38,58	39,00	1,66 (m), 1,05 (m)	38,76
2	27,14	1,68 (m), 1,35 (m)	27,23	27,43	1,68 (m), 1,35 (m)	27,26
3	79,22	3,22 (dd, 10,4 e 5,0)	79,01	79,25	3,22 (dd, 10,4 e 5,0)	79,03
4	38,98		38,77	38,99		38,76
5	55,39	0,75 (m)	55,17	55,39	0,75 (m)	55,17
6	18,57		18,37	18,57		18,35
7	32,86		32,64	33,15		32,92
8	40,00		39,78	40,22		39,99
9	47,84	1,53 (m)	47,62	47,43	1,56 (m)	47,70
10	37,11		36,94	37,11		36,88
11	23,57	1,90 (m)	23,52	23,57	1,92 (m)	23,36
12	121,94	5,20 (t, 5,8)	121,72	124,63	5,14 (t, 5,9)	124,40
13	145,40		145,19	139,80		139,57
14	42,29		41,71	42,29		42,06
15	28,31		26,14	28,31		26,61
16	26,82		26,93	26,36		28,09
17	32,70		32,48	33,96		33,74
18	47,92		47,22	59,21		59,04
19	47,04		46,82	39,81		39,60
20	31,29		31,07	39,87		39,60
21	34,94		34,72	31,46		31,25
22	37,35		37,13	41,74		41,53
23	28,34	0,99 (s)	28,10	28,34	0,99 (s)	28,12
24	15,71	0,79 (s)	15,57	15,88	0,79 (s)	15,62
25	15,83	0,79 (s)	15,49	15,83	0,79 (s)	15,68
26	17,07	1,01 (s)	16,80	17,62	1,01 (s)	16,88
27	26,36	1,12 (s)	25,98	23,48	1,06 (s)	23,27
28	28,61	0,78 (s)	28,39	28,61	0,78 (s)	28,75
29	33,55		33,33	15,71		17,47
30	23,48	0,86 (s)	23,68	21,61	0,90 (d, 5,6)	21,40

Lit. TAMAI *et al.*, 1989

7.1.1.3 PHB-07a/PHB-07b

Os compostos PHB-07a e PHB-07b foram obtidos como uma mistura binária na proporção relativa, aproximada, de 1,0:1,8, respectivamente, determinado pelo método de RMN¹H, e não puderam ser separados por cromatografia em coluna com gel de sílica. O espectro de massa (Fig. 7.134, p. 105) da mistura, obtido por impacto eletrônico (70 eV), mostrou o íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 442 (16 unidades de massa a mais que PHB-02a/PHB-02b). O espectro de RMN ¹³C HBBD (Fig. 7.135, p. 106) em combinação com o espectro DEPT 135° (Fig. 7.136, p. 106), além de um grande número de sinais na região de carbonos sp³, revelou dois pares de sinais para carbonos olefínicos em d_C 143,73 (C)/122,51 (CH) e 138,19 (C)/125,33 (CH) (Tab. 7.11, p. 113). Estes sinais caracterizaram PHB-07a e PHB-07b como derivados triterpênicos das séries oleanano e ursano, respectivamente. Os espectros de RMN ¹³C HBBD e DEPT 135° exibiram também dois pares de sinais (d_C 78,91/78,93 e 65,95/66,99) devidos a carbonos metínicos oxigenados, enquanto, o espectro no IV (Fig. 7.137, p. 107) apresentou uma banda intensa e larga em 3405 cm⁻¹ (ν_{O-H}), característica de grupo hidroxila. O peso molecular com 16 unidades de massa a mais que PHB-02a/PHB-02b e a existência de dois carbonos metínicos oxigenados indicaram a presença de um grupo hidroxila adicional em PHB-07a/PHB-07b. As deduções acima permitiram deduzir a fórmula molecular C₃₀H₅₀O₂ para os triterpenos isômeros PHB-07a e PHB-07b. Um dos grupos hidroxila foi localizado no átomo de carbono C-3, por comparação com os dados espectrais de RMN ¹³C HBBD de PHB-07a/PHB-07b com os de PHB-02a/PHB-02b e com valores registrados na literatura (MAIA *et al.*, 2000), condição estrutural confirmada no espectro HMBC (Fig. 7.138, p. 107), através da correlação dos átomos de carbono C-3 (d_C 78,91 e 78,93) com os hidrogênios dos grupos metila 3H-23 (d_H 1,02) e 3H-24 (d_H 0,79) de PHB-07a/PHB-07b.

No espectro de RMN ¹H (Fig. 7.139, p. 108), vale ressaltar os sinais devidos aos hidrogênios olefínicos em d_H 5,24 (sl) e 5,18 (sl) característicos desses triterpenos e vistos claramente no espectro HSQC (Fig. 7.140, p. 108).

A estereoquímica relativa no carbono C-3 foi deduzida a partir do espectro de RMN ¹H. O sinal em d_H 3,22 do hidrogênio H-3, como um dubleto de dubleto e constantes de acoplamento $J = 11,0$ Hz (J_{ax-ax}) e 4,8 Hz (J_{ax-eq}), indicou que o grupo hidroxila em C-3 deve ser equatorial e, conseqüentemente, com orientação *beta*, o que está em acordo com os

deslocamentos químicos (d_C 55,29 e 55,12) dos carbonos C-5 de PHB-07a/PHB-07b, conforme argumentado no caso dos triterpenos PHB-02a/PHB-02b e segundo a literatura (MAIA *et al.*, 2000). O outro grupo hidroxila foi localizado no carbono C-16 (d_C 65,95 e 66,99), por comparação com compostos tomados como modelos (MAIA *et al.*, 2000) e em acordo com o pico base em m/z 234 ($C_{16}H_{26}O$) resultante de uma fragmentação retro Diels-Alder no anel C. As constantes de acoplamento, $J = 13,8$ Hz (J_{ax-ax}) e 4,8 Hz (J_{ax-eq}) do sinal dubleto de dubleto em d_H 4,18, devido ao H-16, indicaram que o grupo hidroxila deve ser equatorial e, assim, com orientação *beta*.

Assim, PHB-07a e PHB-07b foram identificados como sendo os triterpenos 3 β ,16 β -di-hidroxiolean-12-eno (maniladiol) e 3 β ,16 β -di-hidroxiurs-12-eno (breína) (Fig. 7.141, p. 109), respectivamente.

Diversas outras correlações, de confirmação das estruturas, foram observadas nos espectros bidimensionais [COSY (Fig. 7.142, p. 109), HSQC (Figs. 7.143 e 7.144, p. 110) e HMBC (Figs. 7.145 e 7.146, p. 111)]. Correlações estruturais dos espectros HMBC e HSQC foram indicadas nas tabelas 7.10 (p. 112) e 7.11 (p. 113), respectivamente.

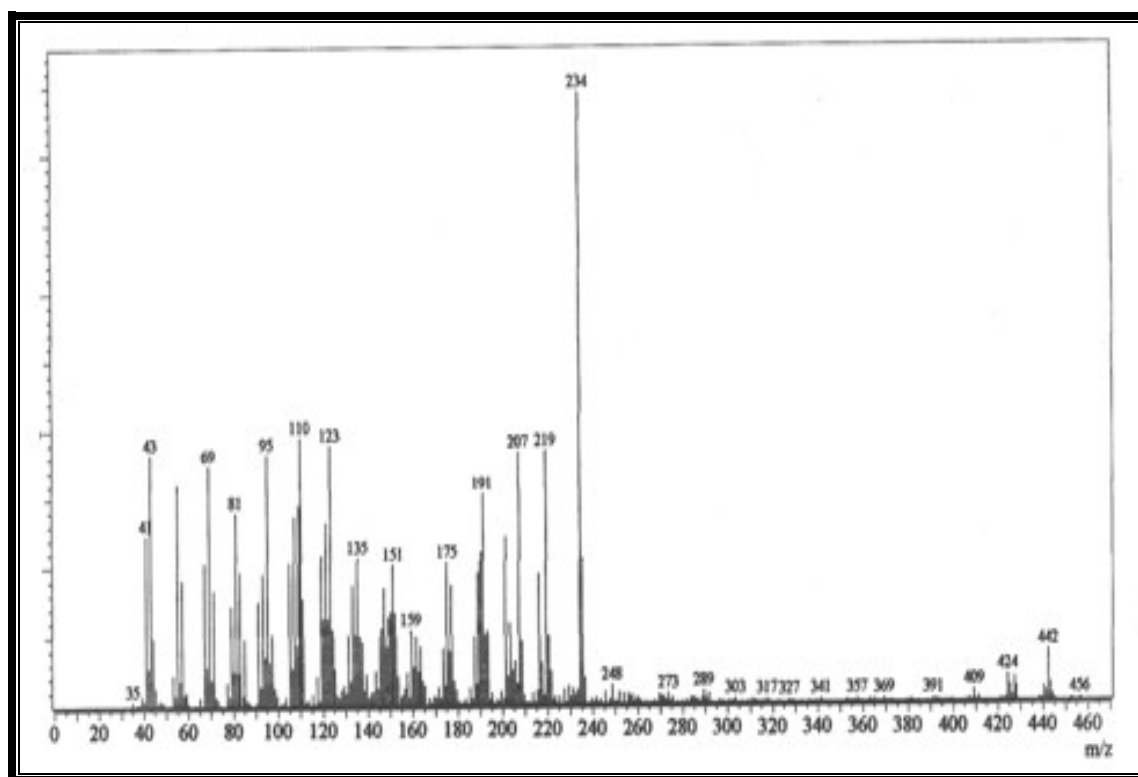


Figura 7.134 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-07a/PHB-07b.

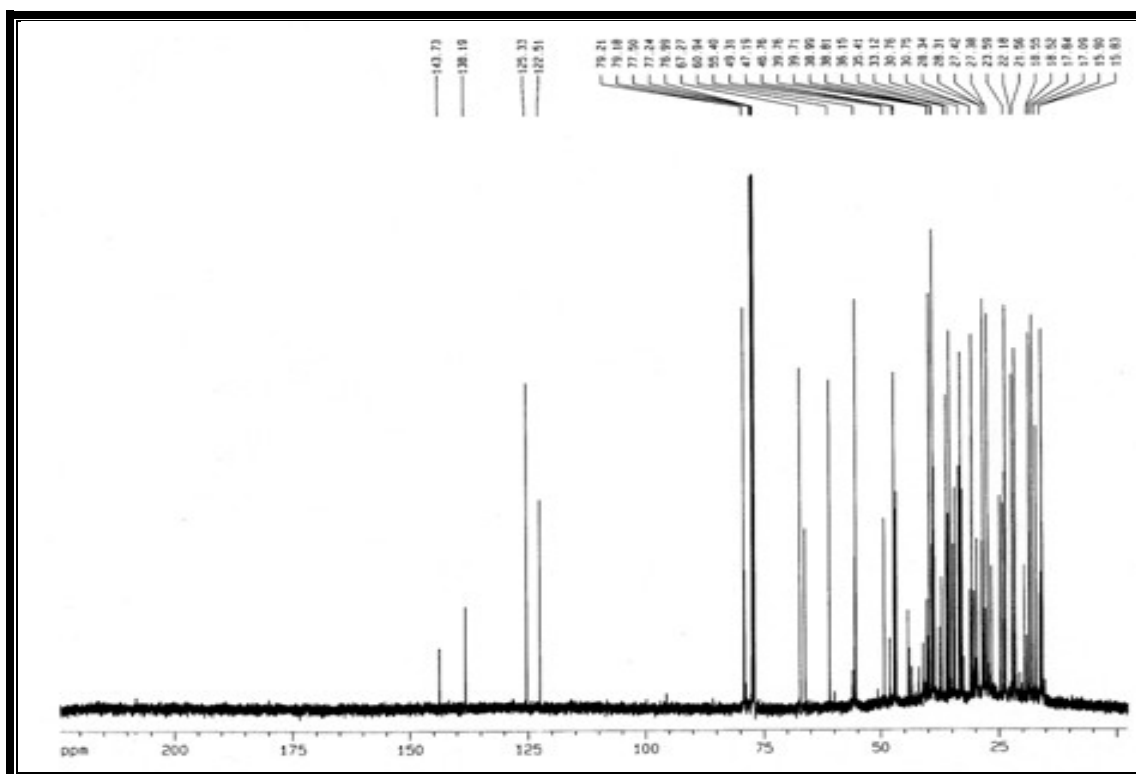


Figura 7.135 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b

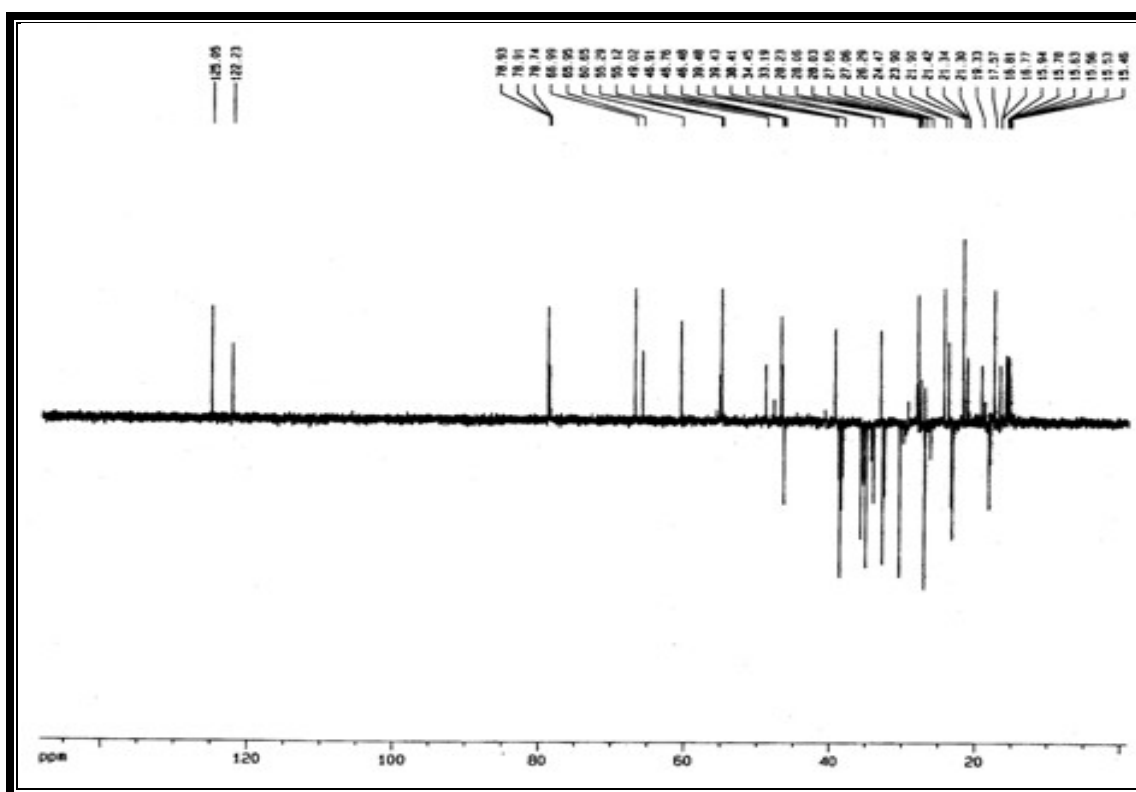


Figura 7.136 – Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b.

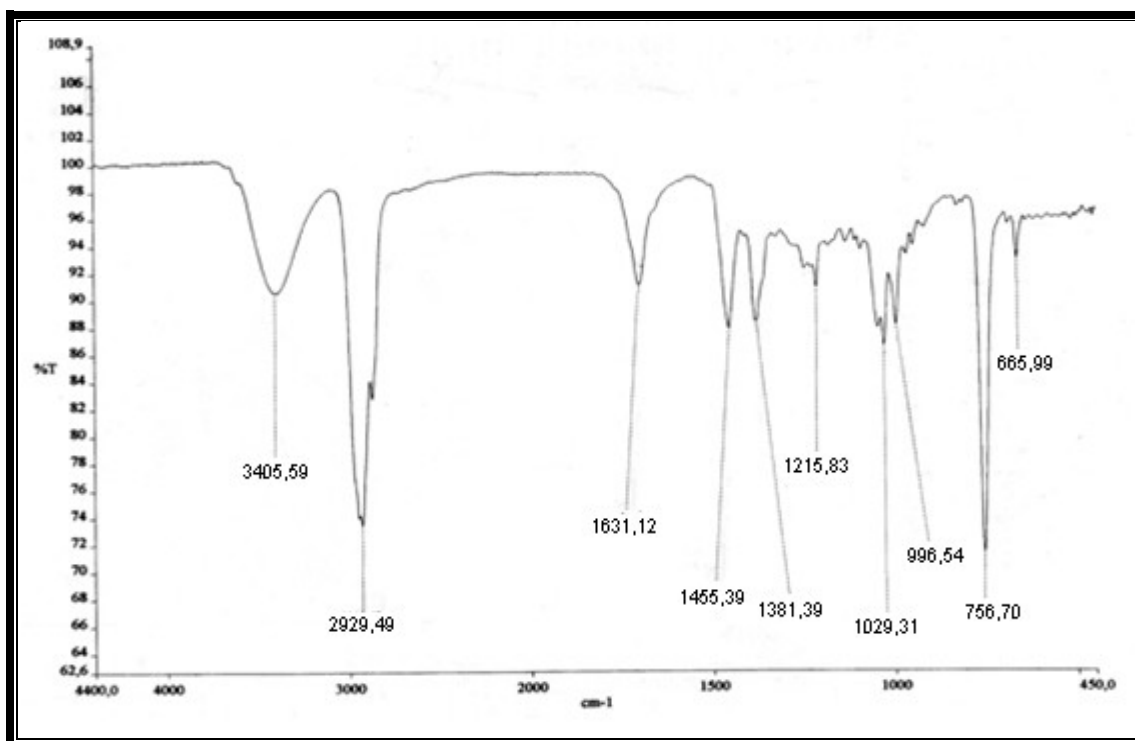


Figura 7.137 - Espectro na região do IV (NaCl) de PHB-07a/PHB-07b.

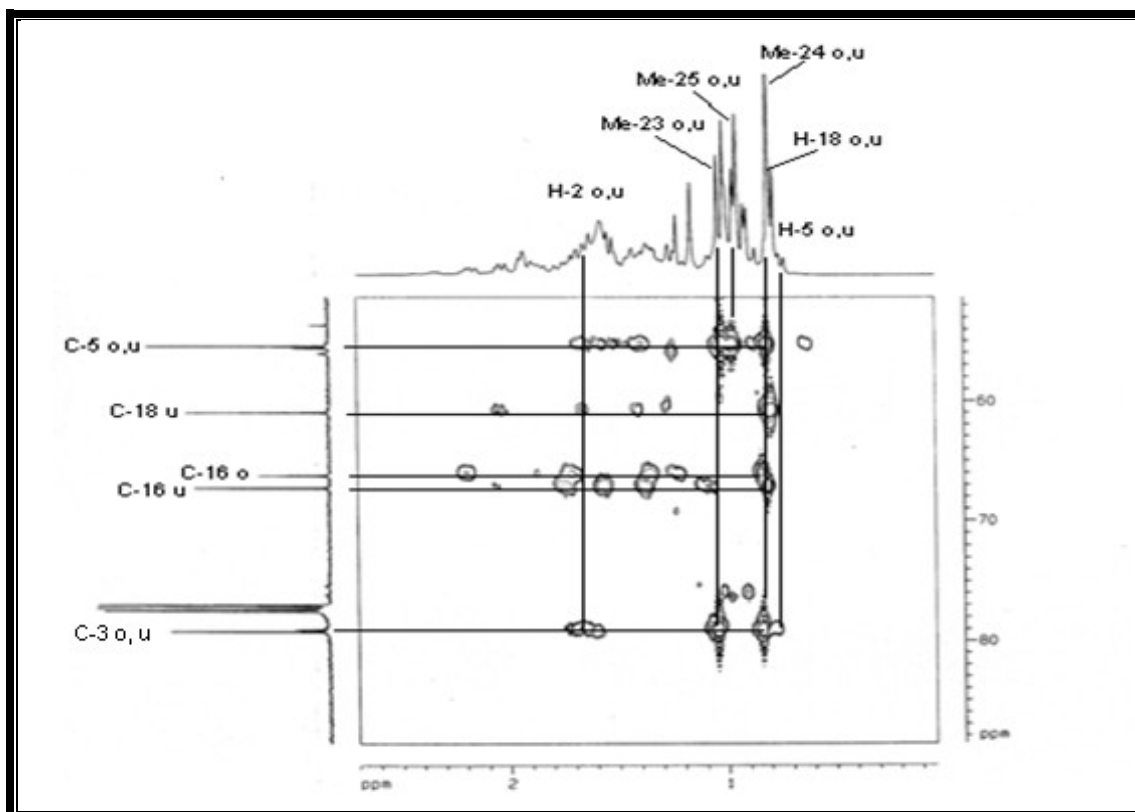


Figura 7.138 - Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b.

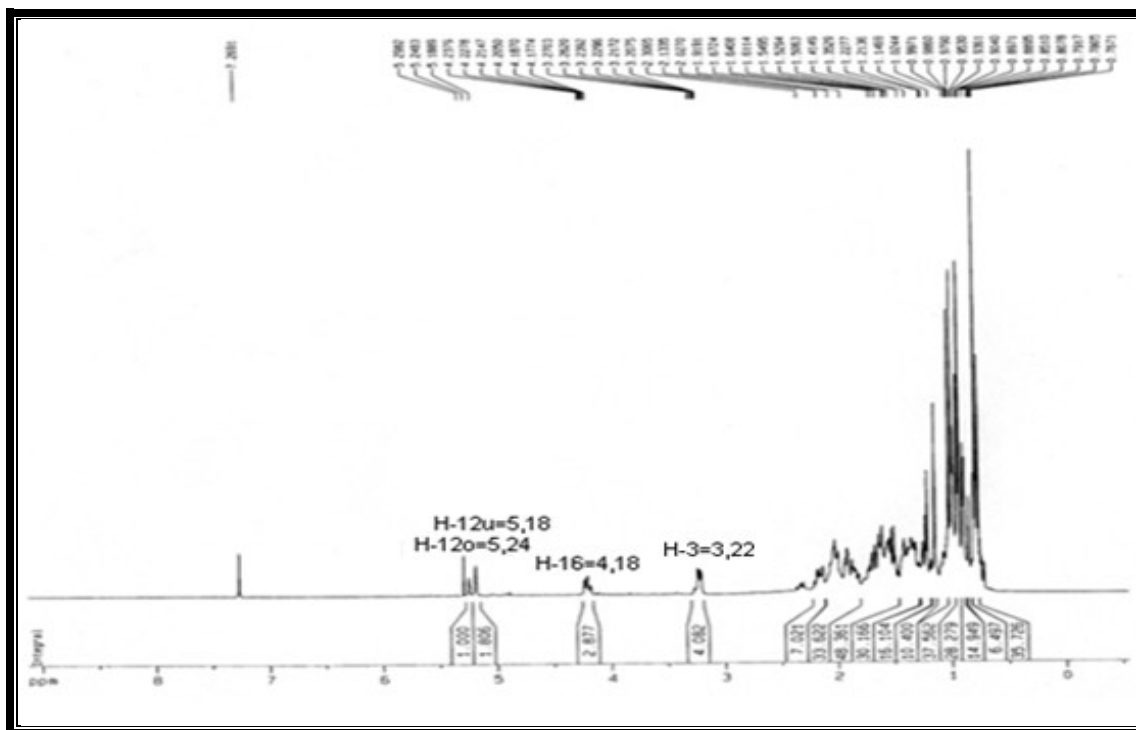


Figura 7.139 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b.

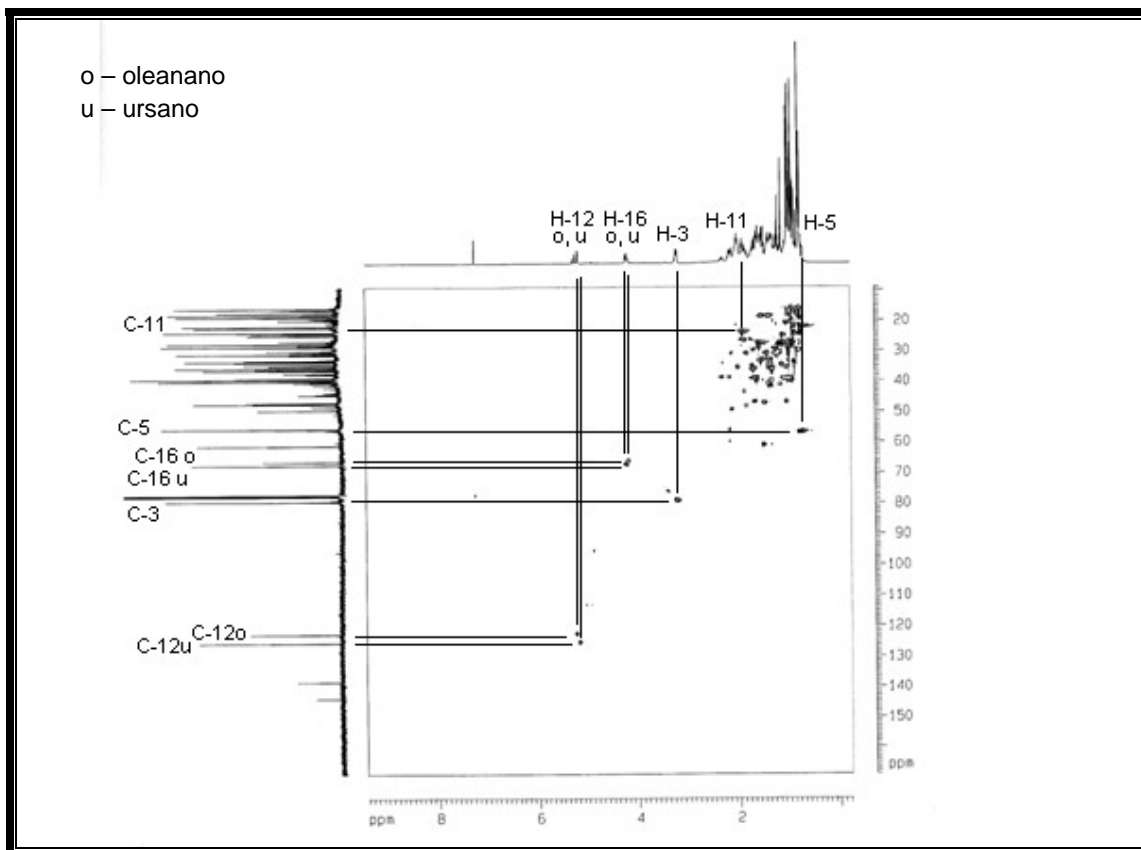


Figura 7.140 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b.

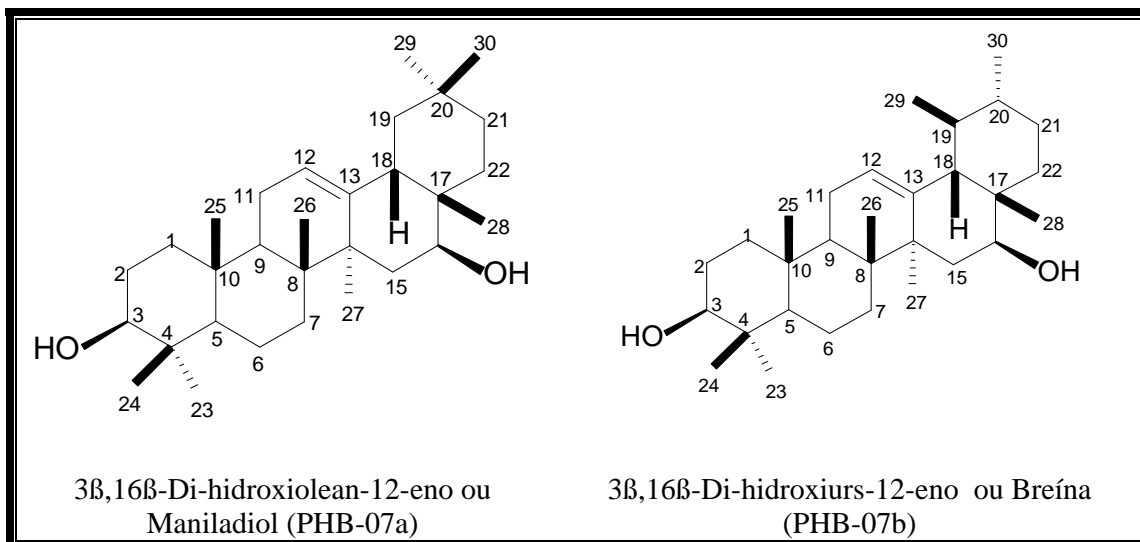


Figura 7.141 - Estrutura molecular de PHB-07a e PHB-07b.

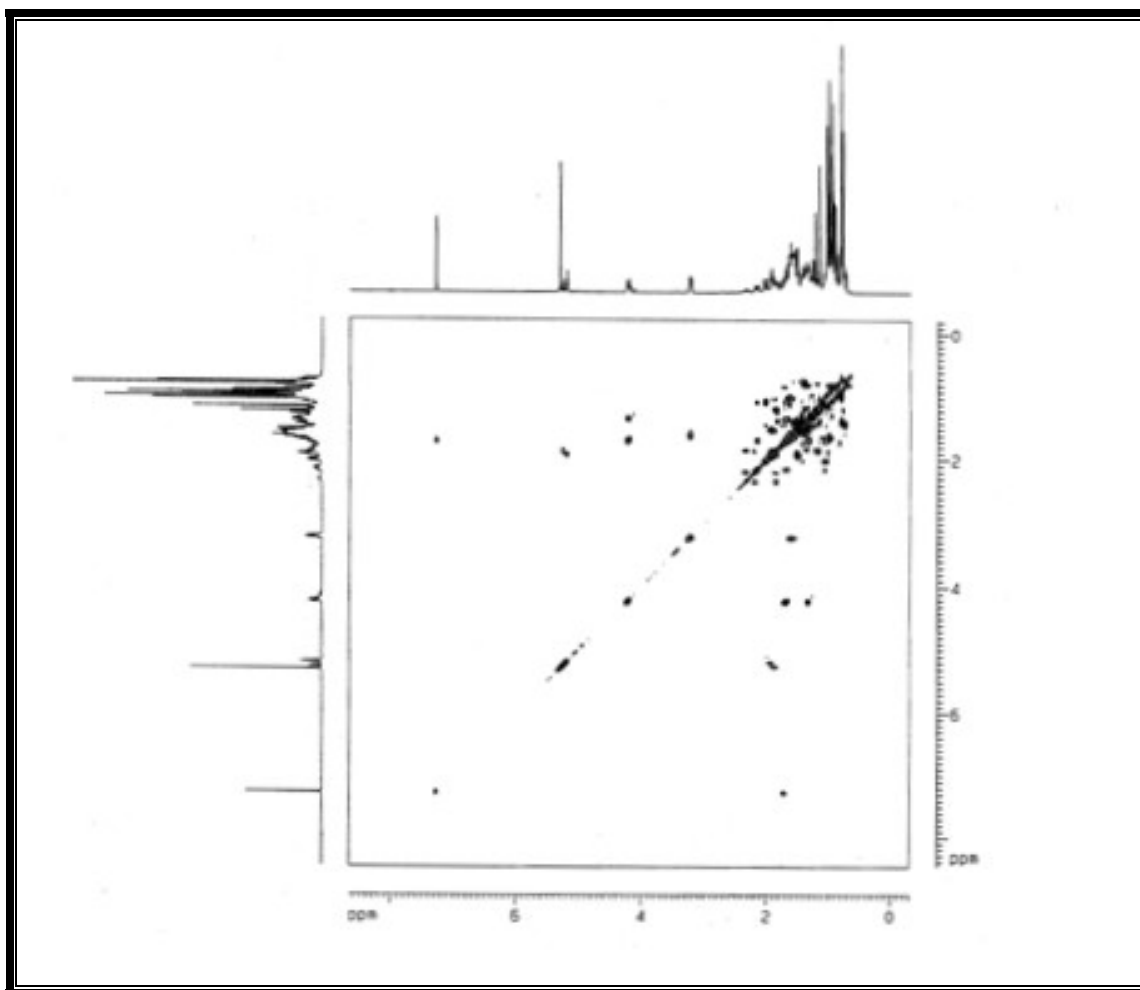


Figura 7.142 - Espectro de RMN $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b.

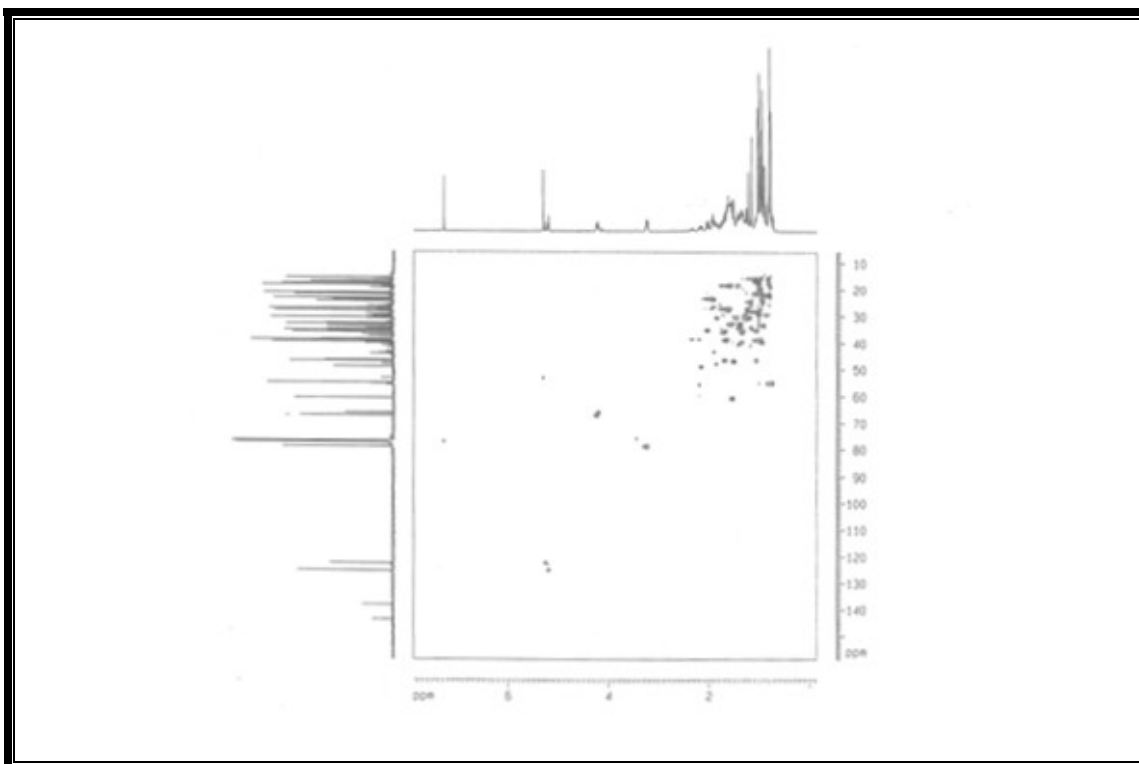


Figura 7.143 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b.

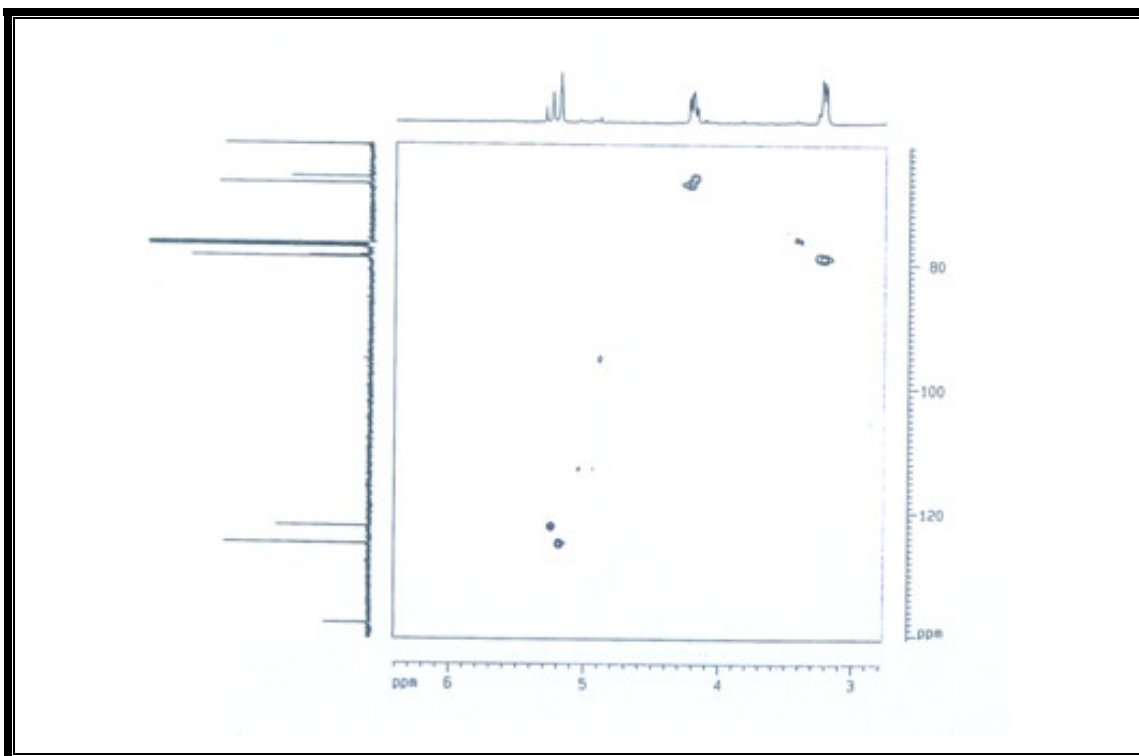


Figura 7.144 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b.

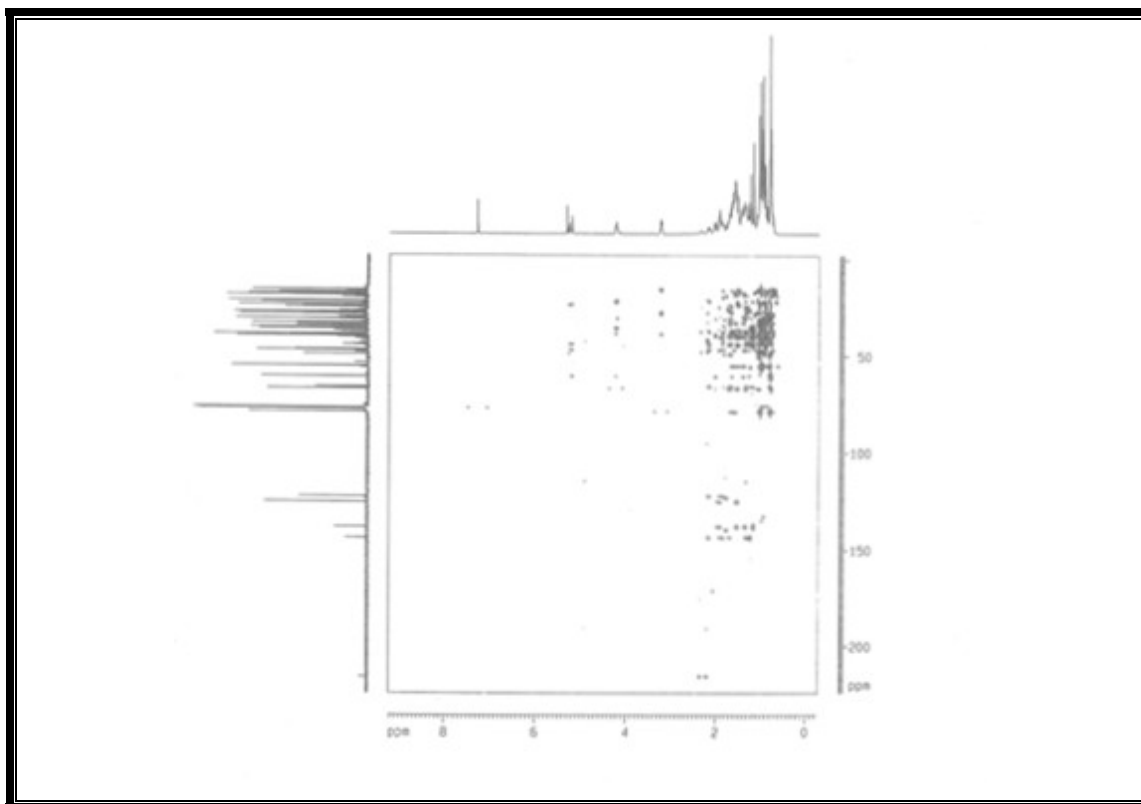


Figura 7.145 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b.

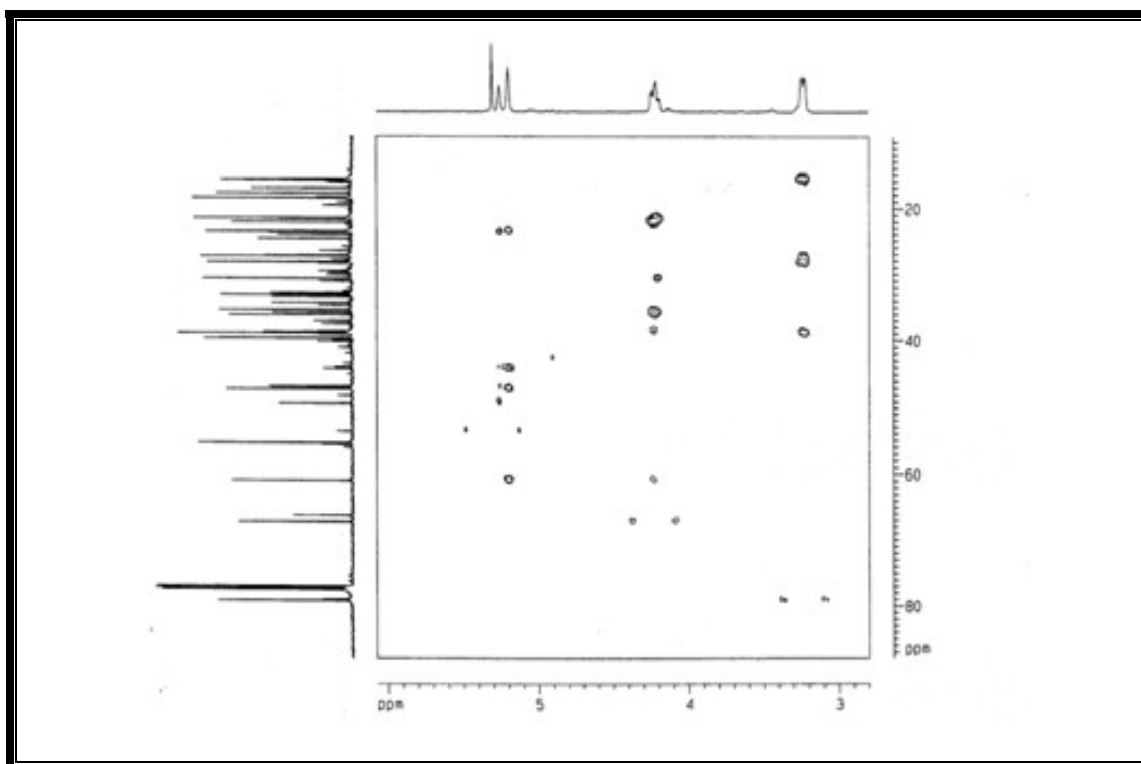


Figura 7.146 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07a/PHB-07b.

Tabela 7.10 - Correlações $^{2,3}J_{CH}$ $^1H \times ^{13}C$ HMBC de PHB-07a e PHB-07b.

C	3 β ,16 β -Di-hidroxiolean-12-eno ou maniladiol (PHB-07a)			3 β ,16 β -Di-hidroxiurs-12-eno ou breína (PHB-07b)		
	d _C	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$	d _C	$^2J_{CH}$	$^3J_{CH}$
2	27,03	H-3		26,29	H-3	
3	78,91	2H-2	3H-23, 3H-24	79,85	2H-2	3H-23, 3H-24
4	38,96	H-3		38,96	H-3	
5	55,29		3H-23, 3H-24, 3H-25	55,12		3H-23, 3H-24, 3H-25
9	46,91		H-12	46,76		H-12
11	23,31	H-12		23,45	H-12	
12	122,51		H-9	125,33		H-9
13	143,73		2H-11, H-15, 3H-27	138,19	H-18	2H-15, H-19, 3H-27
14	43,98		H-12	44,10		H-12
15	35,13	H-16		35,86	H-16	
16	65,95	2H-15	3H-28	66,99	2H-15	3H-28
17	36,15	H-16		39,48	H-16	
18	49,02		H-12	60,65	H-16	H-12
23	28,03		H-3	27,64		H-3
24	15,56		H-3	15,46		H-3
28	21,29		H-16	21,42		H-16

Tabela 7.11 - Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-07a e PHB-07b

C	3 β ,16 β -Di-hidroiolean-12-eno ou maniladiol (PHB-07a)			3 β ,16 β -Di-hidroxiurs-12-eno ou breína (PHB-07b)		
	dc	d _{CH} (J Hz)	dcLit	dc	d _{CH} (J Hz)	dcLit
1	38,40		38,0	38,52		38,8
2	26,29	1,54 (m), 1,02 (m)	26,7	27,03	1,54 (m), 1,20 (m)	26,7
3	78,91	3,22 (dd,11,0 e 4,8)	78,4	78,93	3,22 (dd,11,0 e 4,8)	78,4
4	38,98		38,2	38,98		38,2
5	55,29	0,71 (sl)	54,7	55,12	0,71 (sl)	54,7
6	18,11		17,8	18,25		17,8
7	32,58		32,2	32,83		32,4
8	40,26		39,4	40,26		39,5
9	46,76	1,52 (m)	46,3	46,91	1,52 (m)	46,5
10	36,15		36,8	36,15		36,3
11	23,45	2,04 (m)	23,0	23,31	2,04 (m)	22,8
12	122,51	5,24 (sl)	121,7	125,33	5,18 (sl)	125,6
13	143,73		143,0	138,19		137,5
14	43,99		43,3	44,10		43,5
15	35,49	1,73 (m), 1,35 (m)	35,1	35,13	1,73 (m), 1,35 (m)	35,5
16	65,95	4,18 (dd,13,8 e 4,8)	65,4	66,99	4,18 (dd,13,8 e 4,8)	66,4
17	36,15		36,8	38,80		38,0
18	49,02		48,6	60,65		60,2
19	46,48		46,1	39,43		39,0
20	30,74		30,3	39,48		39,0
21	34,44		33,7	30,46		30,0
22	30,46		29,1	34,10		34,7
23	28,03	1,02	27,6	28,06	1,02	27,6
24	15,63	0,79	15,0	15,93	0,79	15,0
25	15,46	0,93	14,9	15,56	0,93	15,1
26	16,77	0,99	17,0	16,81	0,99	16,3
27	27,06	1,21	26,7	24,46	1,14	24,0
28	21,90	0,75	20,9	21,90	0,75	21,4
29	33,18	0,90	32,7	17,57	0,78 (d, 5,6)	17,0
30	23,89	0,90	23,4	21,29	0,89 (d, 3,8)	21,4

Lit. MAIA *et al.*, 2000

7.1.2 Triterpenos tetracíclicos

7.1.2.1 PHB-03

O composto catalogado como PHB-03 foi isolado como um sólido amorfo, branco, com faixa de fusão 123,7 – 126,5 °C (Lit. 122 - 124 °C, ROBLES *et al.*, 2005) e rotação ótica específica $[\alpha]_D^{20} = + 18^\circ$ ($c = 0,001$ g/mL, CHCl_3). O espectro de RMN ^{13}C HBBD (Fig. 7.147, p. 116) exibiu sinais para 30 carbonos, incluindo, a presença das funções cetona [d_C 218,00 (em anel ciclo-hexano)], ácido carboxílico (d_C 183,11) e duas ligações olefínicas, sendo uma tetrassubstituída [d_C 134,63(C) e 132,86(C)] e a outra trissubstituída [d_C 132,42(C) e 123,57(CH)]. O espectro de RMN ^1H (Fig. 7.148, p. 116), mostrou sinais característicos para sete grupos metila, sendo cinco terciários [0,81 (s), 0,90 (s), 1,02 (s), 1,04 (s), 1,08 (s)] e dois vinílicos [1,58 (sl), 1,67 (sl)] e um sinal tripleto ($J = 6,8$ Hz) devido ao hidrogênio olefínico em d_H 5,09. A análise do espectro COSY (Fig. 7.149, p. 117), revelou o sinal em d_H 5,09 acoplado, adicionalmente, com os sinais singletos dos grupos metila em d_H 1,58 e 1,67 e permitiu identificar o segmento $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ da estrutura de PHB-03. Em adição, o espectro COSY mostrou correlação de um sinal em d_H 2,28 (dt, $J = 10,0$ e 5,3 Hz) com os sinais em d_H 2,06 e 1,55. Os carbonos correspondentes a esses hidrogênios são metínico (CH, d_C 47,63), metínico (CH, d_C 46,98) e metilênico (CH_2 , d_C 32,41), respectivamente, conforme o espectro HSQC (Fig. 7.150, p. 117) (Tab. 7.12, p. 121). Por outro lado, o espectro HMBC (Fig. 7.151, p. 118) revelou correlação do hidrogênio metínico em d_H 2,28 com o carbono em d_C 183,11 (CO_2H), assim como, com os carbonos em d_C 46,98 (CH) e 32,41 (CH_2). Todas essas informações, permitiram identificar outro segmento, $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH})-\text{CH}_2-$, da estrutura de PHB-03. Os espectros RMN ^{13}C HBBD e DEPT 135° (Fig. 7.152, p. 118) possibilitaram definir o padrão de hidrogenação de todos os átomos de carbono e, com a ajuda do espectro de massa (Fig. 7.153, p. 119) com razão de massa/carga (m/z) 454, foi possível estabelecer a fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ para PHB-03. Assim, os 8 índices de deficiência de hidrogênio consistiram de quatro ligações duplas [sinais no espectro de RMN ^{13}C devido a duas ligações $\text{C} = \text{O}$ (d_C 218,00 e 183,11) e a duas ligações $\text{C} = \text{C}$ (d_C 134,63, 132,86, 132,42 e 123,57)]. Consequentemente, a estrutura de PHB-03 exigiu um esqueleto carbônico triterpênico de quatro anéis.

Três tipos de esqueletos de triterpenos tetracíclicos com as características descritas acima foram previstos inicialmente: eufano, lanostano e tirucalano. Os triterpenos do tipo

eufano em Burseraceae foram encontrados em *Garuga pinnata* (VENKATRAMAN *et al.*, 1993, 1994), e, nesse caso, os compostos não apresentam oxidação no carbono C-21. Do tipo lanostano, foram isolados dois compostos na espécie *Santiria trimera* (SILVA *et al.*, 1990) e um norlanostano na espécie *Commiphora incisa* (PROVAN; WATERMAN, 1988), todos também sem oxidação no carbono C-21. No gênero *Protium*, tirucalanos foram isolados do *P. crenatum* (USUBILLAGA *et al.*, 2004) e do *P. heptaphyllum* (MAIA *et al.*, 2000). O isolamento de triterpenos da série tirucalano mostrando oxidação no átomo de carbono C-21, é uma evidência quimiotaxonômica significativa, demonstrando o vínculo entre a Burseraceae, da ordem Sapidales, e seus parentes próximos Rutaceae, Meliaceae, Simarubaceae, da ordem Rurales que apresentam compostos com a oxidação em C-21 (ROBLES *et al.*, 2005).

Os dados espectrais revelados, juntamente, com as evidências de ordem taxonômica, indicaram triterpeno pertencente ao tipo tirucalano, ao invés de eufano ou lanostano.

Assim, com base em dados espectrais de compostos modelo (USUBILLAGA *et al.*, 2004), além de outras correlações extraídas dos espectros bidimensionais, os fragmentos estruturais descritos anteriormente, foram conectados, para formar a cadeia lateral do triterpeno tetracíclico tirucalano, constituída de oito carbonos [HO₂C-C^{*}H-CH₂-CH₂-CH=C(CH₃)₂], típica desses triterpenos. O carbono metínico (d_C 47,63), correspondente ao C-20 liga-se ao carbono metínico (CH-17, d_C 46,98) do sistema cíclico triterpenoidal. O espectro de massa de PHB-03 exibiu um pico intenso em *m/z* 69 (⁺CH₂-CH=C(CH₃)₂) resultante de uma fragmentação alílica na cadeia lateral. A função cetona (d_C 218,00) foi localizada no átomo de carbono C-3 por comparação com valores registrados na literatura (USUBILLAGA *et al.*, 2004), sendo também confirmada no espectro HMBC (Fig. 7.151, p. 118) que mostrou correlações do C-3 (d_C 218,00) com os hidrogênios dos grupos metila 3H-28 (d_H 1,08) e 3H-29 (d_H 1,04). Este espectro (Fig. 7.154, p. 119), também permitiu localizar a ligação dupla tetrassubstituída entre os carbonos C-8 (d_C 134,63) e C-9 (d_C 132,86) em decorrência das correlações desses carbonos com os hidrogênios metílicos 3H-30 (d_H 0,90) e 3H-19 (d_H 1,02), respectivamente. Os grupos metila foram devidamente identificados por intermédio do espectro HSQC (Fig. 7.155, p. 120).

Assim, PHB-03 foi identificado como sendo o ácido 3-oxotirucala-8,24-dien-21-óico ou ácido β-elemônico (Fig. 7.156, p. 120).

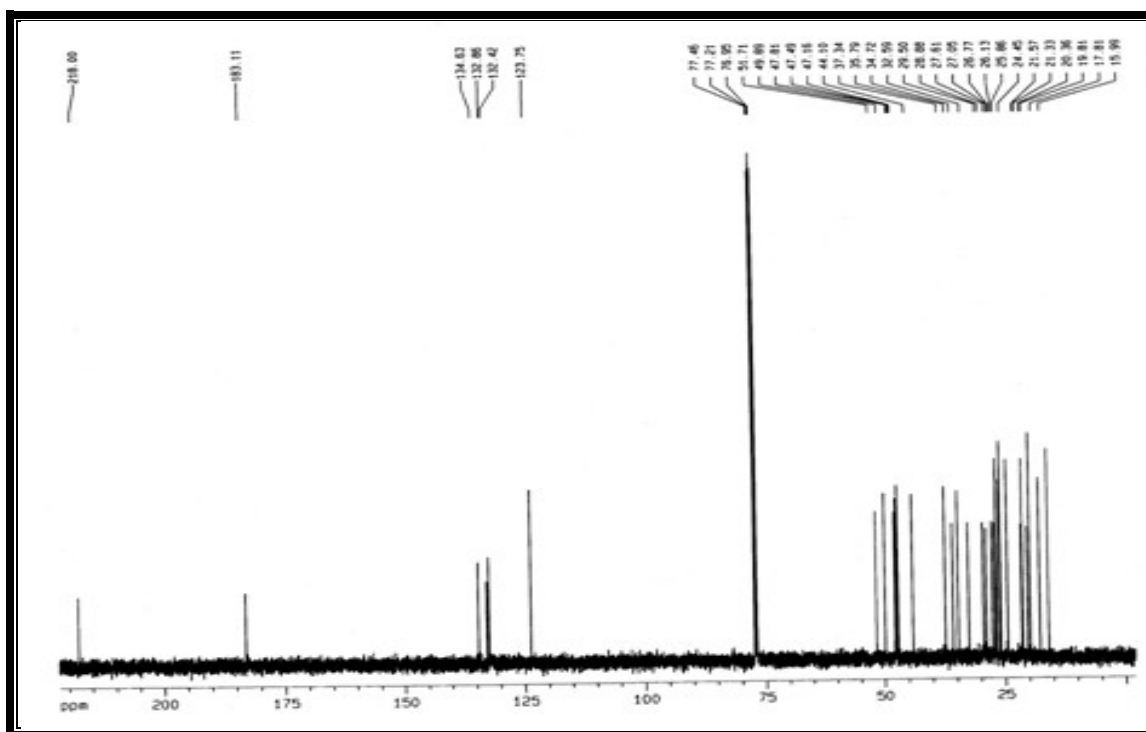


Figura 7.147 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03

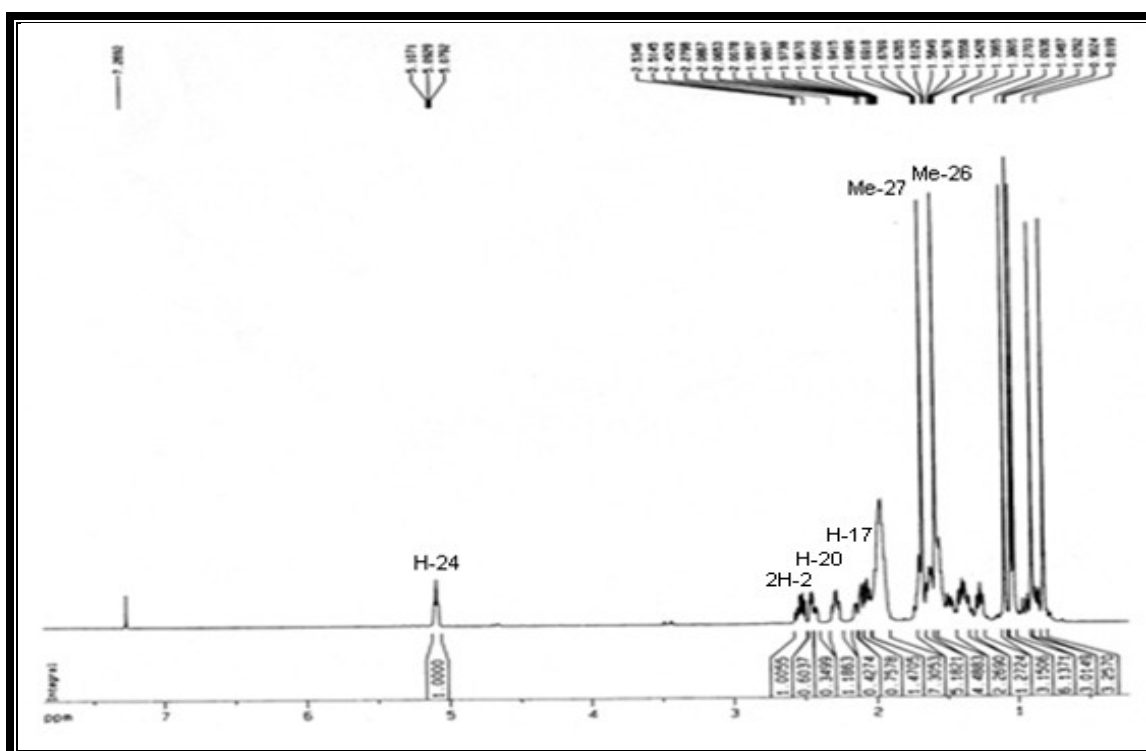


Figura 7.148 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-03

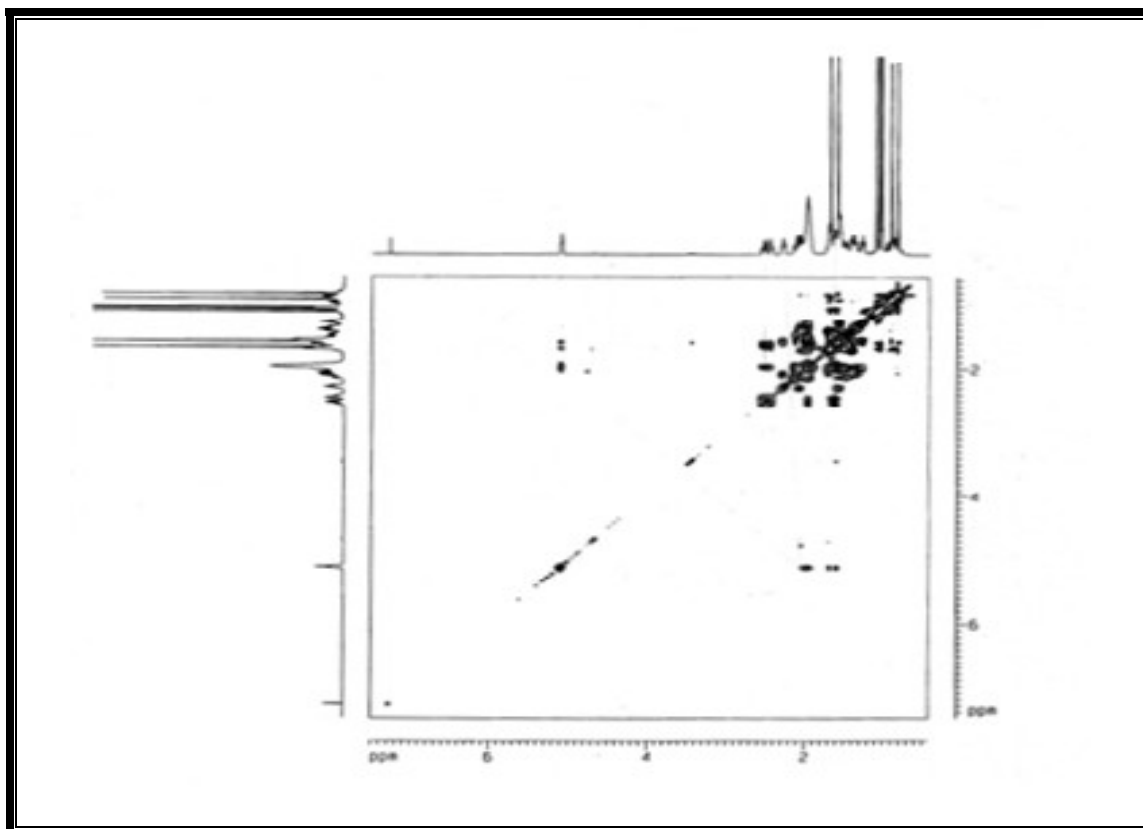


Figura 7.149 - Espectro de RMN $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03

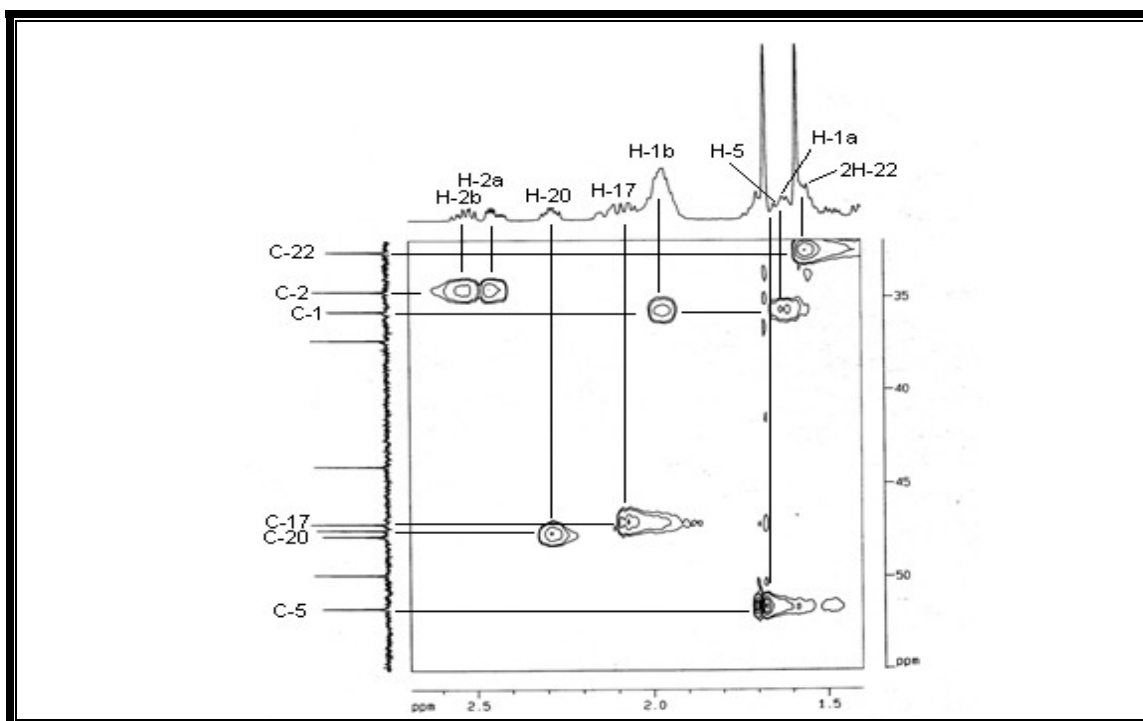


Figura 7.150 - Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03.

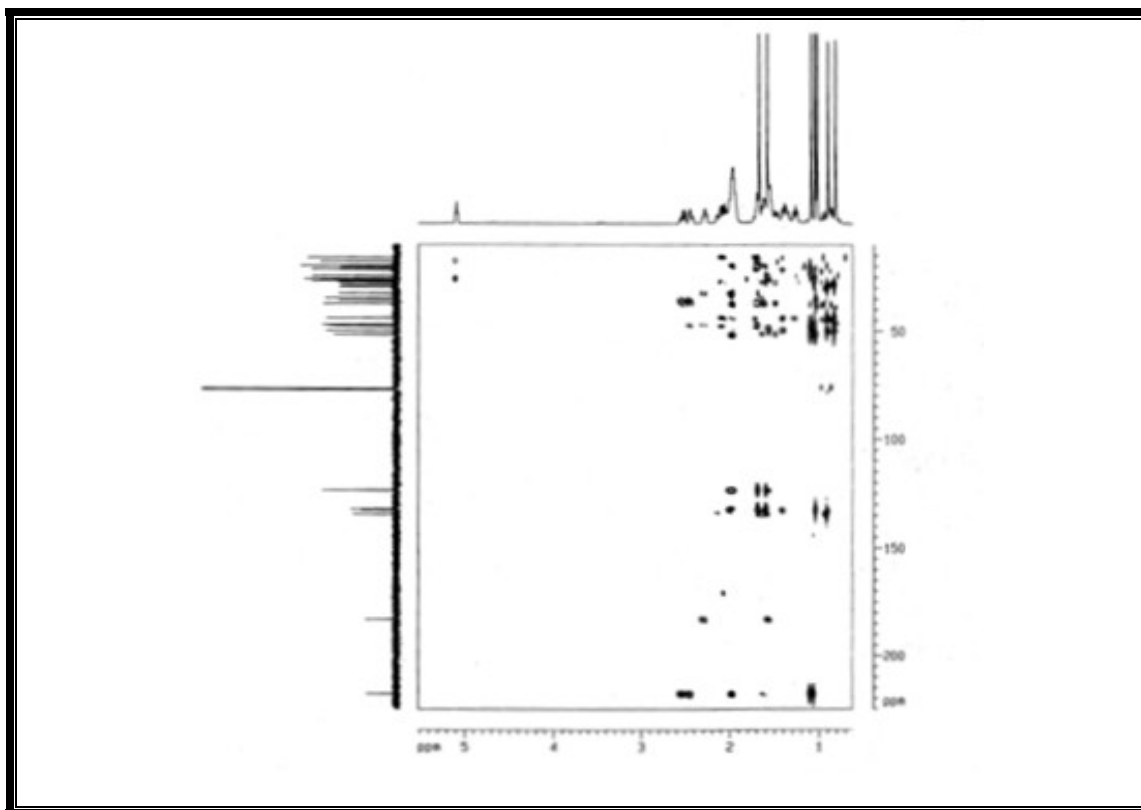


Figura 7.151 - Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03.

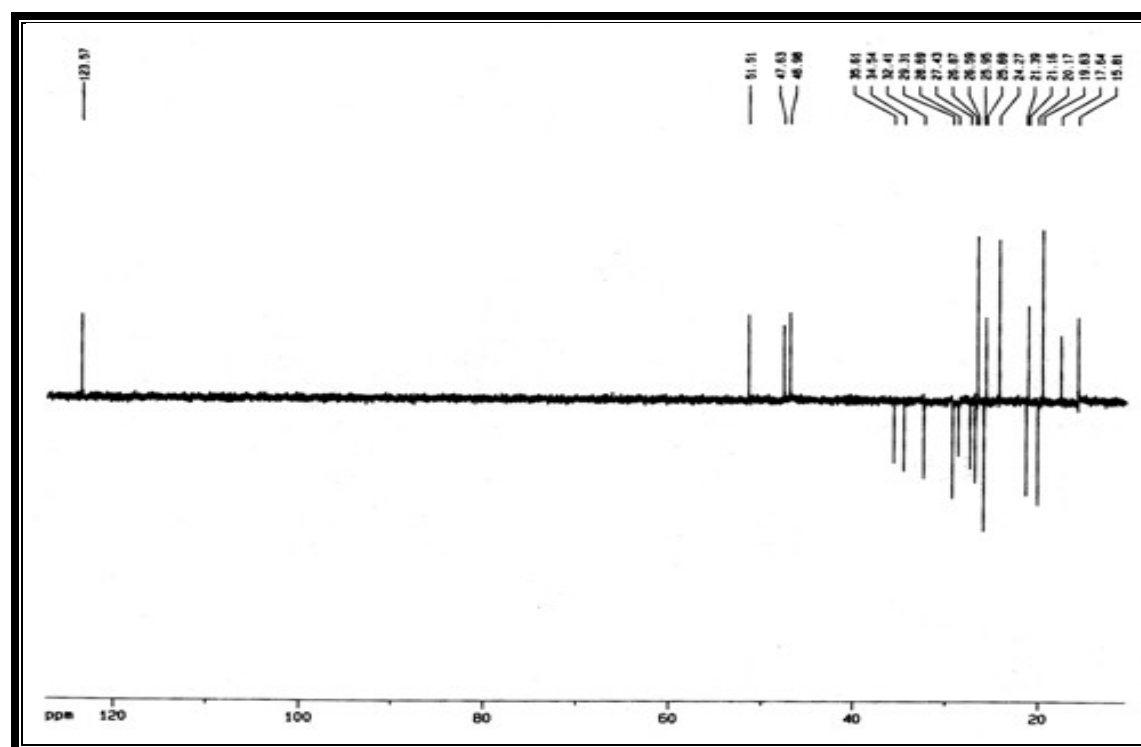


Figura 7.152 - Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03.

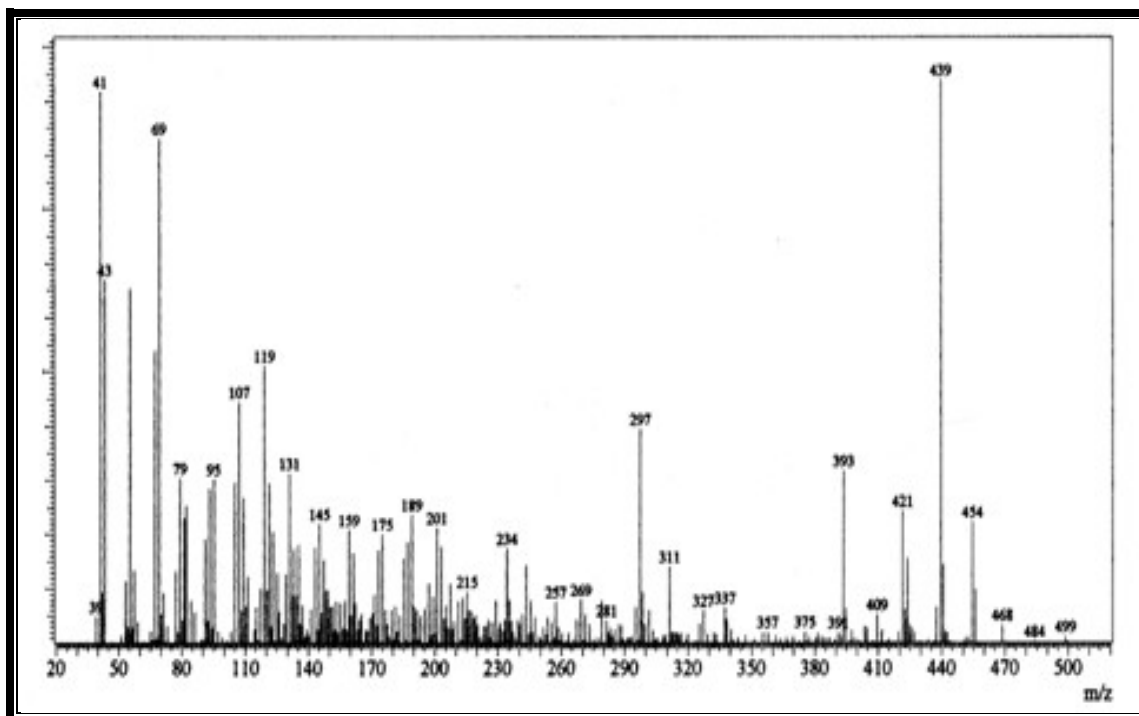


Figura 7.153 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-03.

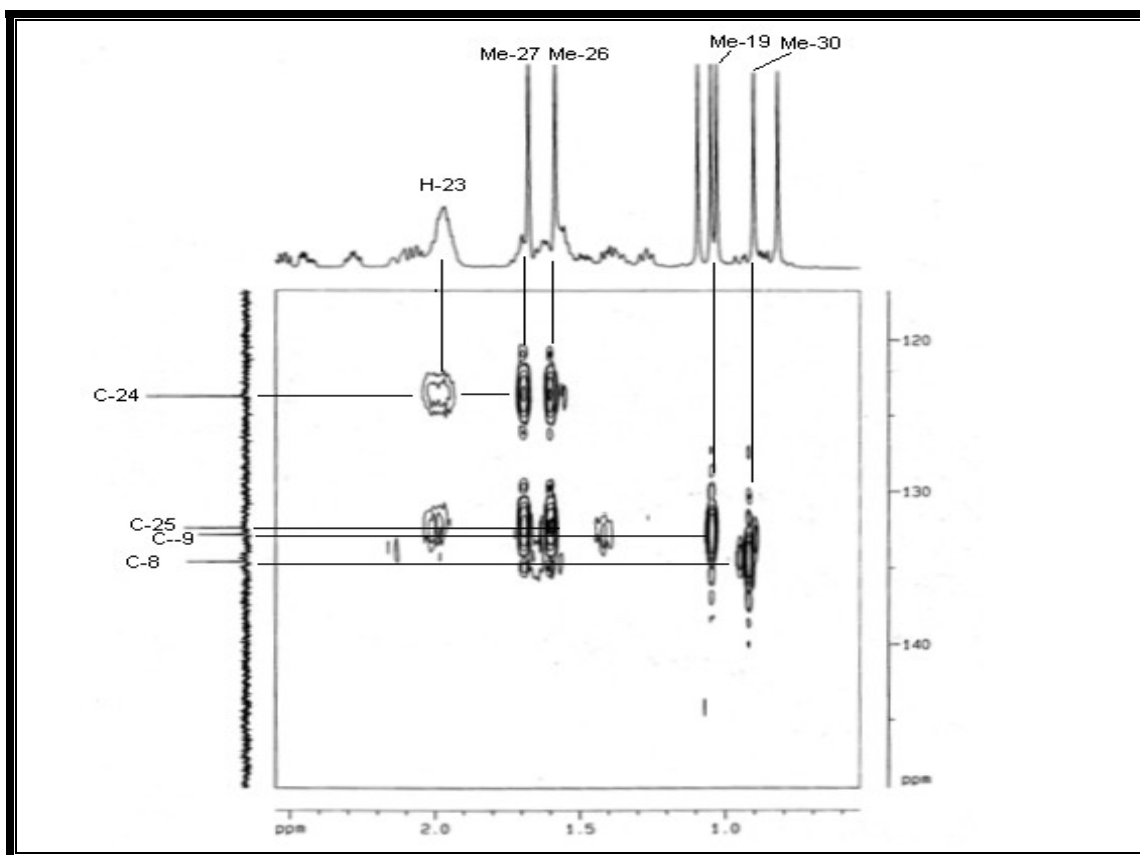


Figura 7.154 - Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03.

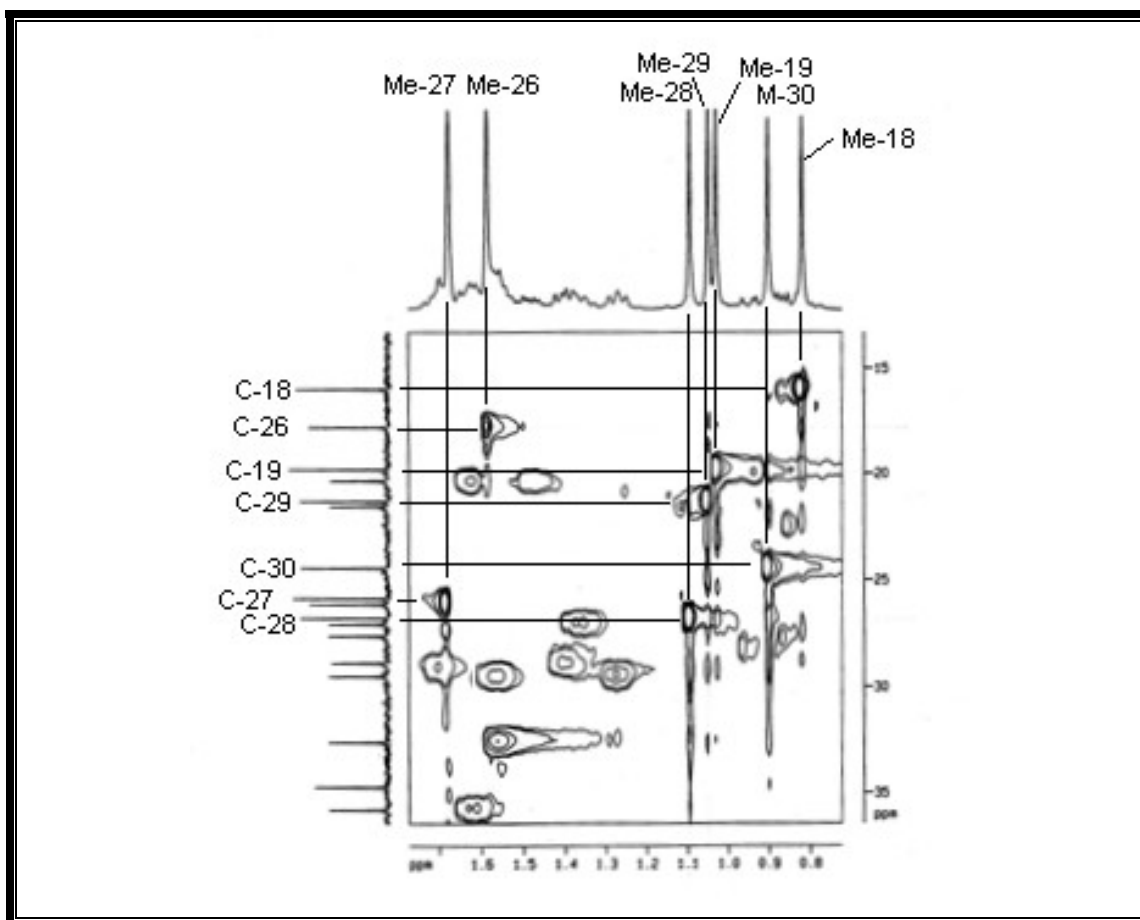


Figura 6.155 - Espectro de RMN $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03.

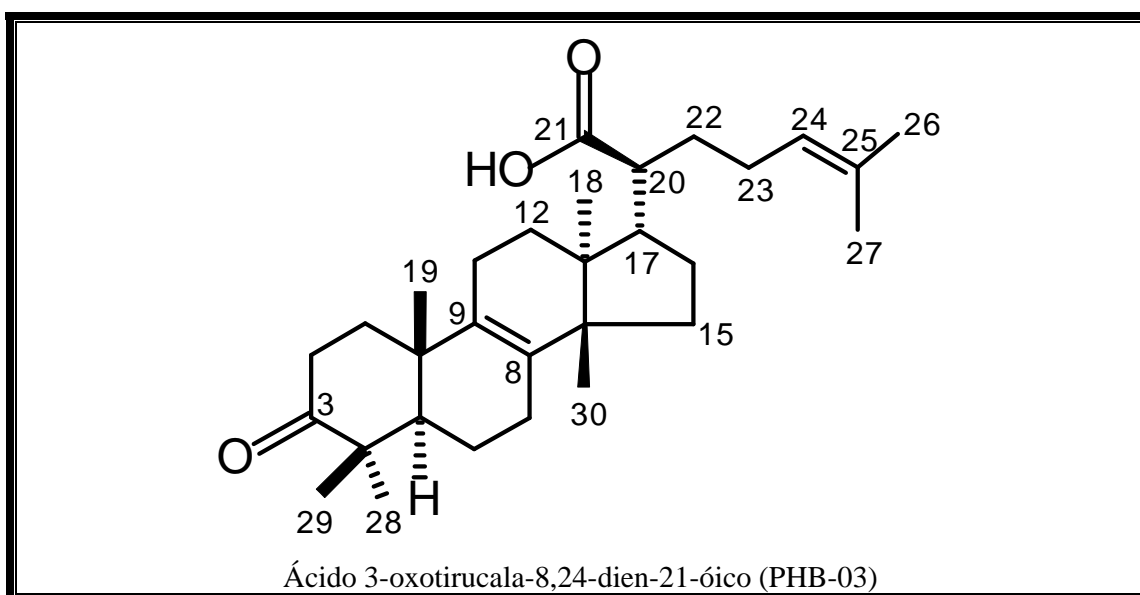


Figura 7.156 - Estrutura molecular de PHB-03

Tabela 7.12 - Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-03

C	(PHB-03) Ácido 3-oxotirucala-8,24-dien-21-óico					dcLit
	dc		d_{H} (J Hz)	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	
1	35,61	1,94 (m), 1,67(m)				35,5
2 β	34,54	2,51 (dd, 10,0 e 7,4)				34,5
2a	34,54	2,45 (dd, 7,2 e 3,7)				34,5
3	218,00			2H-2	3H-28; 3H-29, 2H-1	218,1
4	47,81			3H-28, 3H-29	2H-6	47,3
5	51,51	1,62 (m)			3H-28, 3H-29	51,4
6 β	20,17	1,61 (m)				20,1
6a	20,17	1,47, (dd, 12,3 e 5,5).				20,1
7	26,87	1,98 (m)				21,4
8	134,63				3H-30	134,4
9	132,86			2H-11	1H-5, 2H-7, 3H-19	132,6
10	37,34			1H-5	2H-6	37,1
11	21,39	1,96 (m)				26,8
12	28,69	1,71; 1,40 (m)			3H-18	28,6
13	44,10			3H-18	3H-30	43,9
14	49,89			3H-30	3H-18	49,6
15 β	29,31	1,53(m),				29,2
15a	29,31	1,27(t, 10,0)			3H-30	29,2
16	27,43	1,54 (m)				17,4
17	46,98	2,06 (m)				47,6
18	15,81	0,81 (s)				15,8
19	19,63	1,02 (s)			1H-5	19,6
20	47,63	2,28 (dt 10,0 e 5,3)				46,9
21	183,11			1H-20	2H-22, 1H-17	183,1
22	32,41	1,55 (m)				32,4
23	25,95	1,98 (m), 1,64 (m)				25,9
24	123,57	5,09 (t, 6,8)		2H-23	3H-26, 3H-27	123,5
25	132,42			3H-26; 3H-27	2H-23	132,4
26	17,64	1,58 (s)			1H-24	17,6
27	25,69	1,67 (s)			1H-24	25,6
28	26,59	1,08 (s)			3H-29	26,5
29	21,16	1,04 (s)			3H-28	21,1
30	24,27	0,90 (s)				24,3

Lit. USUBILLAGA *et al.*, 2004.

7.1.2.2 PHB-05

O composto catalogado como PHB-05 foi isolado como um sólido amorfo, branco, com faixa de fusão 181,2 – 184,6 °C (Lit. 194-197 °C, USUBILLAGA *et al.*, 1004) e rotação óptica específica $[\alpha]_D^{20} = -15^\circ$ ($c = 0,001$ g/mL, CHCl_3). O espectro de massa (Fig. 7.157, p. 123) de PHB-05 registrou pico do íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 456, ou seja, 02 unidades de massa a mais que PHB-03, possibilitando estabelecer a fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, para PHB-05. No espectro de RMN ^{13}C HBBD (Fig. 7.158, p. 123) de PHB-05, em comparação ao do PHB-03, à ausência do sinal em d_C 218,00 (grupo C=O no C-3 em PHB-03) e o aparecimento do sinal em d_C 76,53, devido a um carbono metínico, conforme o espectro DEPT 135° (Fig. 7.159, p. 124), foram às diferenças mais evidentes. No espectro de RMN ^1H (Fig. 7.160, p. 124) de PHB-05, ainda em comparação ao do PHB-03, ocorreu um sinal em d_H 3,45 (sl) característico de hidrogênio oximetínico e que foi correlacionado com o carbono em d_C 76,53 no espectro HSQC (Fig. 7.161, p. 125). Adicionalmente, o experimento HMBC (Fig. 7.162, p. 125) mostrou correlações do carbono sp^3 oxigenado (C-3, d_C 76,53) com os grupos metila geminados (3H-28, d_H 0,97 e 3H-29, d_H 0,86), ligados no carbono C-4. O sinal em d_H 3,45 atribuído ao hidrogênio H-3, na forma de singleto largo, indicou a orientação *alfa* para a função hidroxila. O deslocamento químico do carbono C-5 (d_C 45,25) (Tab. 7.13, p. 127) está em acordo com esta orientação, conforme compostos descritos na literatura (MAIA *et al.*, 2000) com a mesma estereoquímica (3a-OH) e, como argumentado no caso de PHB-02a/PHB/02b. Vale ressaltar a alternância no deslocamento químico da dupla olefínica C-8(9), em comparação com PHB-03, revelado no experimento HMBC (Fig. 7.163, p. 126), claramente identificada, por meio das correlações do C-8 (d_C 133,18) e do C-9 (d_C 134,51), com os hidrogênios dos grupos metila 3H-30 (d_H 0,96) e 3H-19 (d_H 0,88), respectivamente (Tab. 7.13, p.127).

Assim, PHB-05 foi identificado como sendo o triterpeno 3a-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico ou ácido a-elemólico (Fig. 7.164, p. 126). Este triterpeno foi isolado previamente (SAWADOGO *et al.*, 1985, PARDHY *et al.*, 1978) a partir de outra resina. Entretanto, os dados de RMN ^{13}C foram determinados (MAIA *et al.*, 2000) a partir de uma mistura binária constituída dos compostos PHB-05 e PHB-06, e as atribuições dos deslocamentos químicos dos carbonos C-9, C-12, C-13, C-15, C-20, C-22, C-23, C-24, C-25, C-28 e C-30 registrados na literatura, foram discrepantes. Neste trabalho, os átomos de carbono e hidrogênio do PHB-05 foram inequivocamente assinalados usando uma

combinação de técnicas bidimensionais de correlação espectral (COSY, HSQC e HMBC) (Tab. 7.13, p. 127).

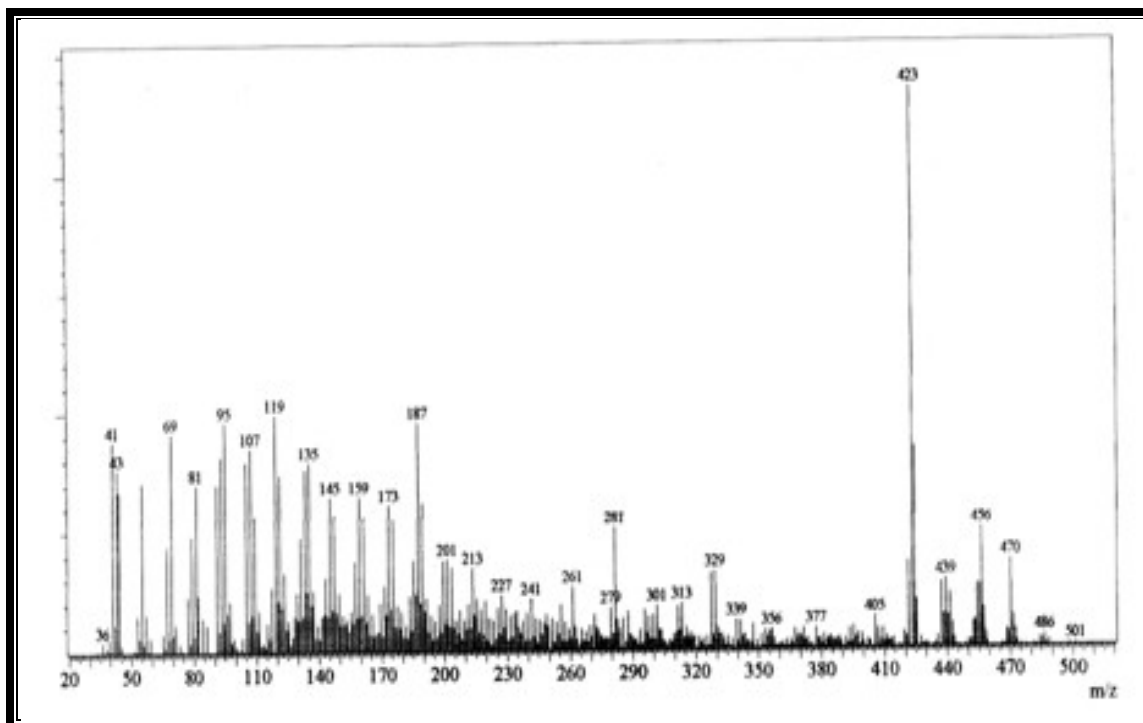


Figura 7.157 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-05.

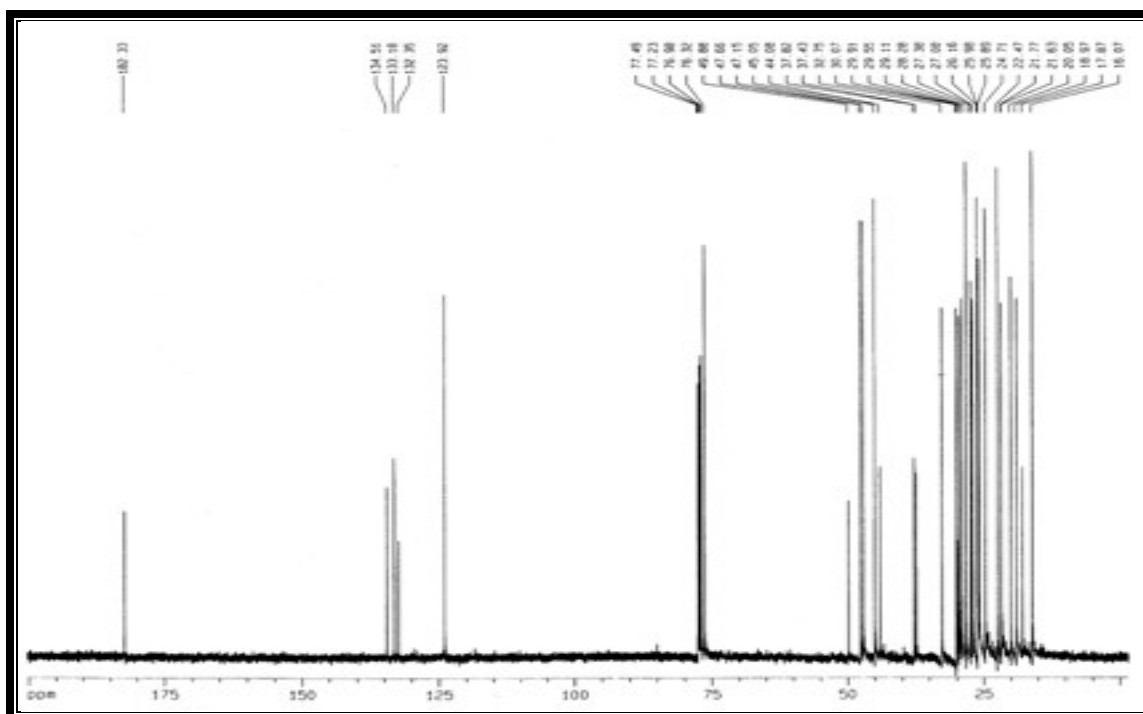


Figura 7.158 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-05.

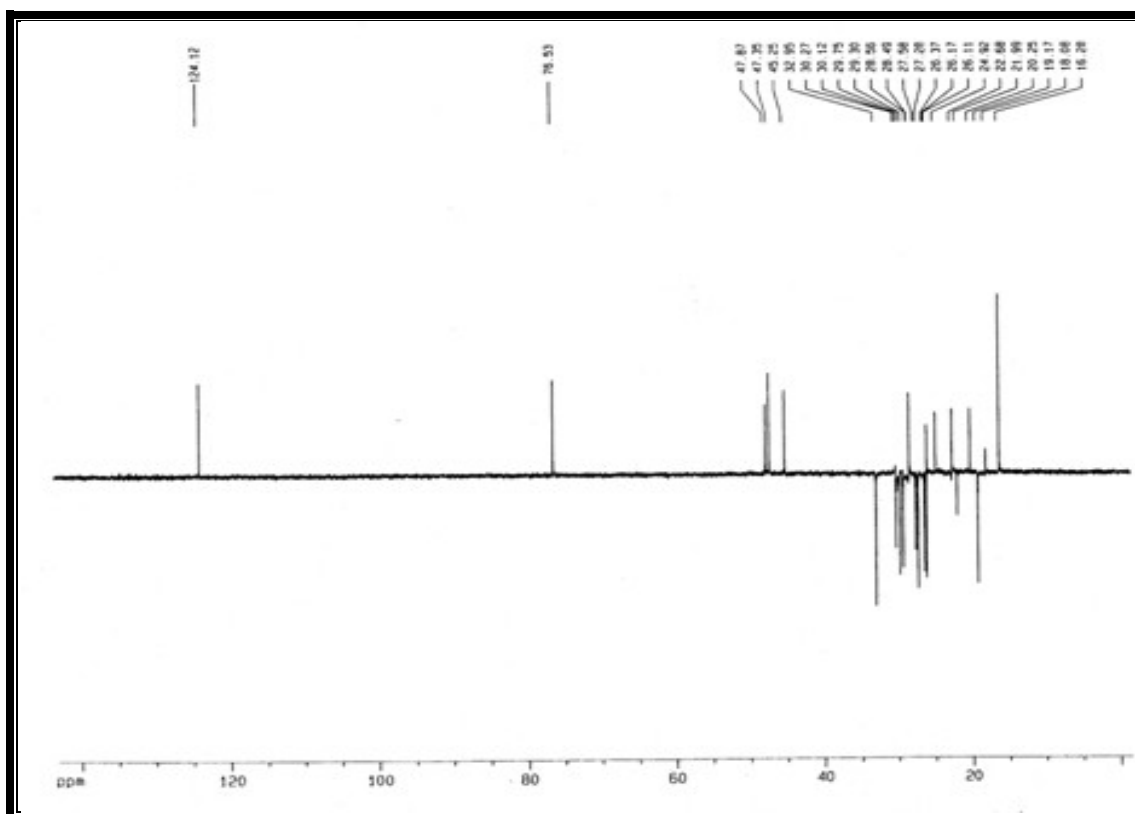


Figura 7.159 - Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl₃) de PHB-05.

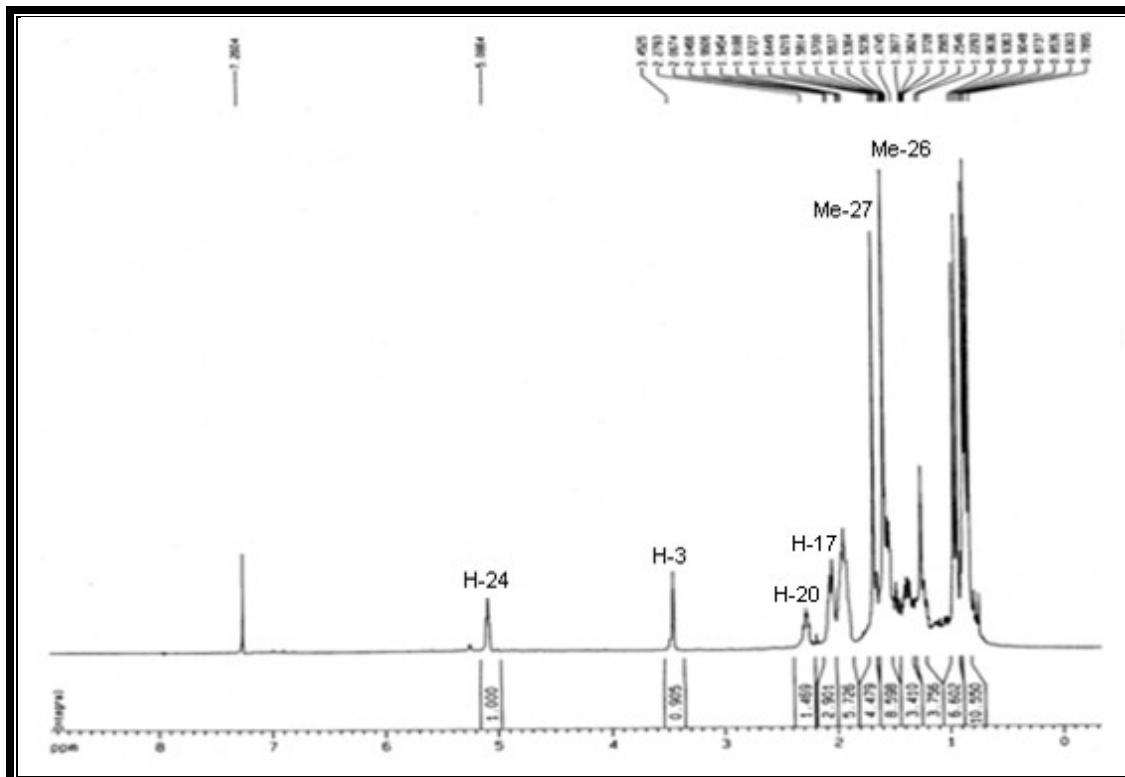


Figura 7.160 - Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de PHB-05.

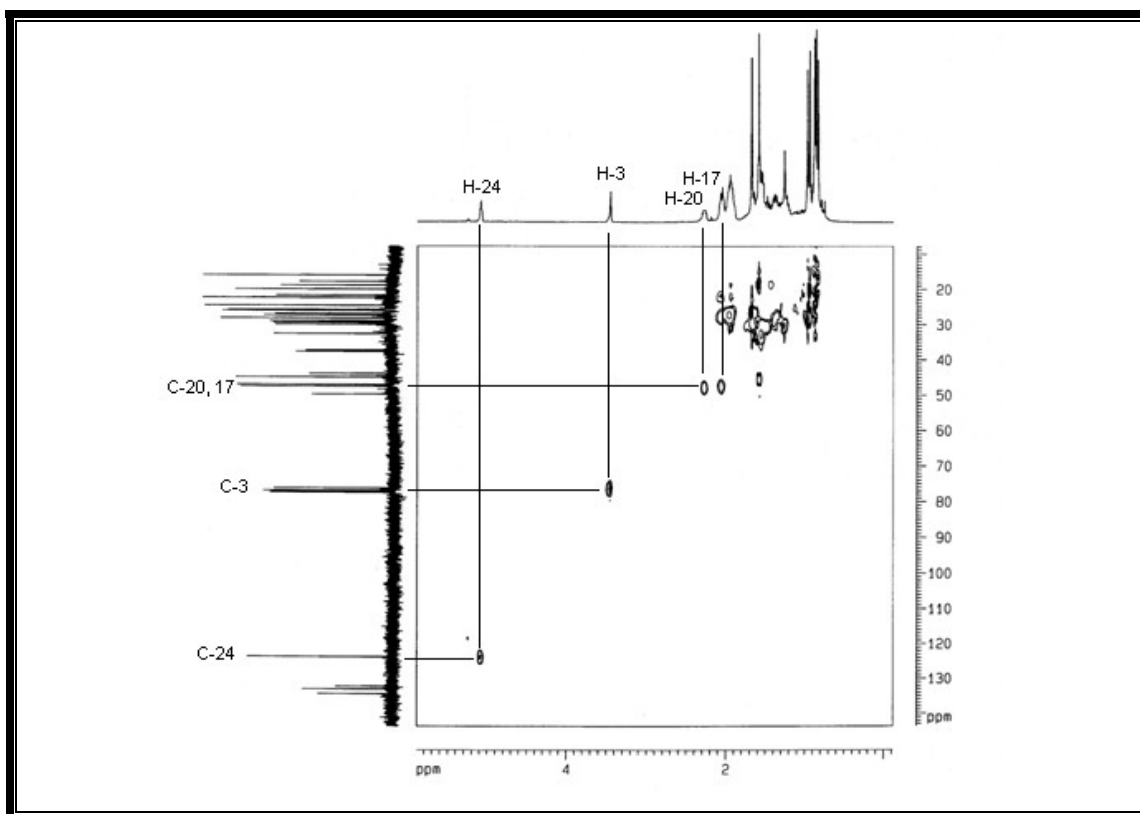


Figura 7.161 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC(125 MHz, CDCl_3) de PHB-05.

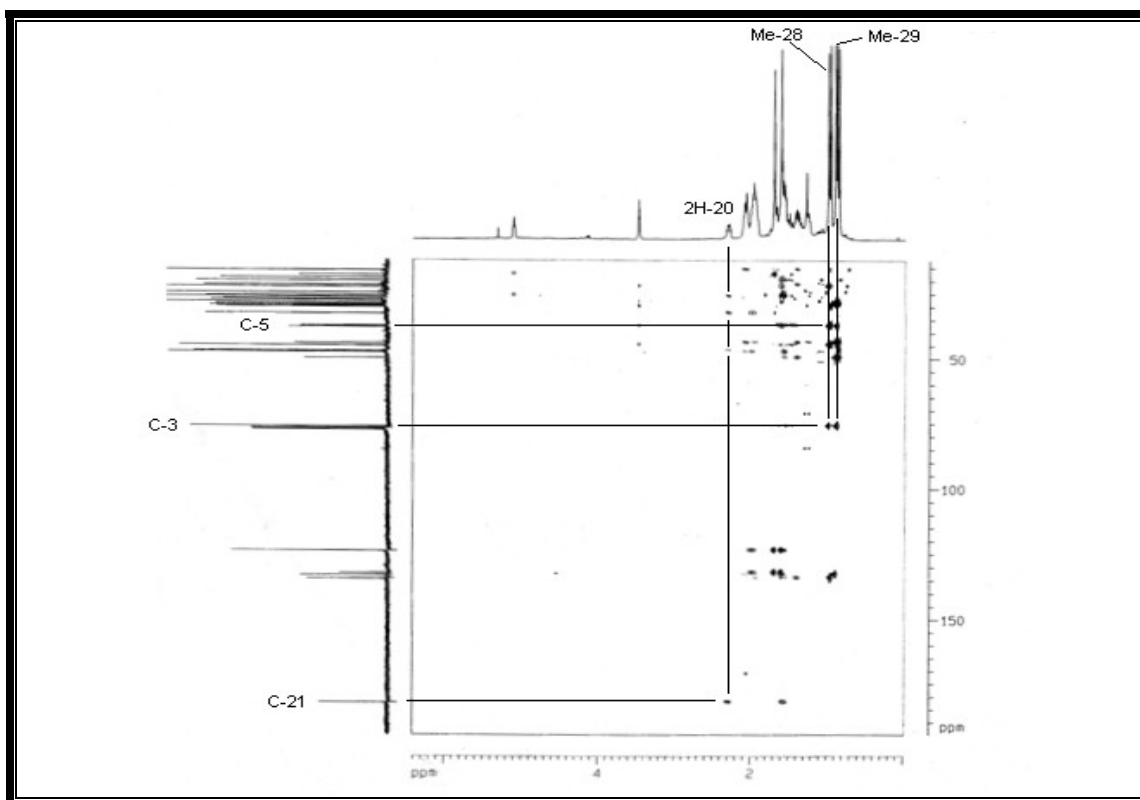


Figura 7.162 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-05.

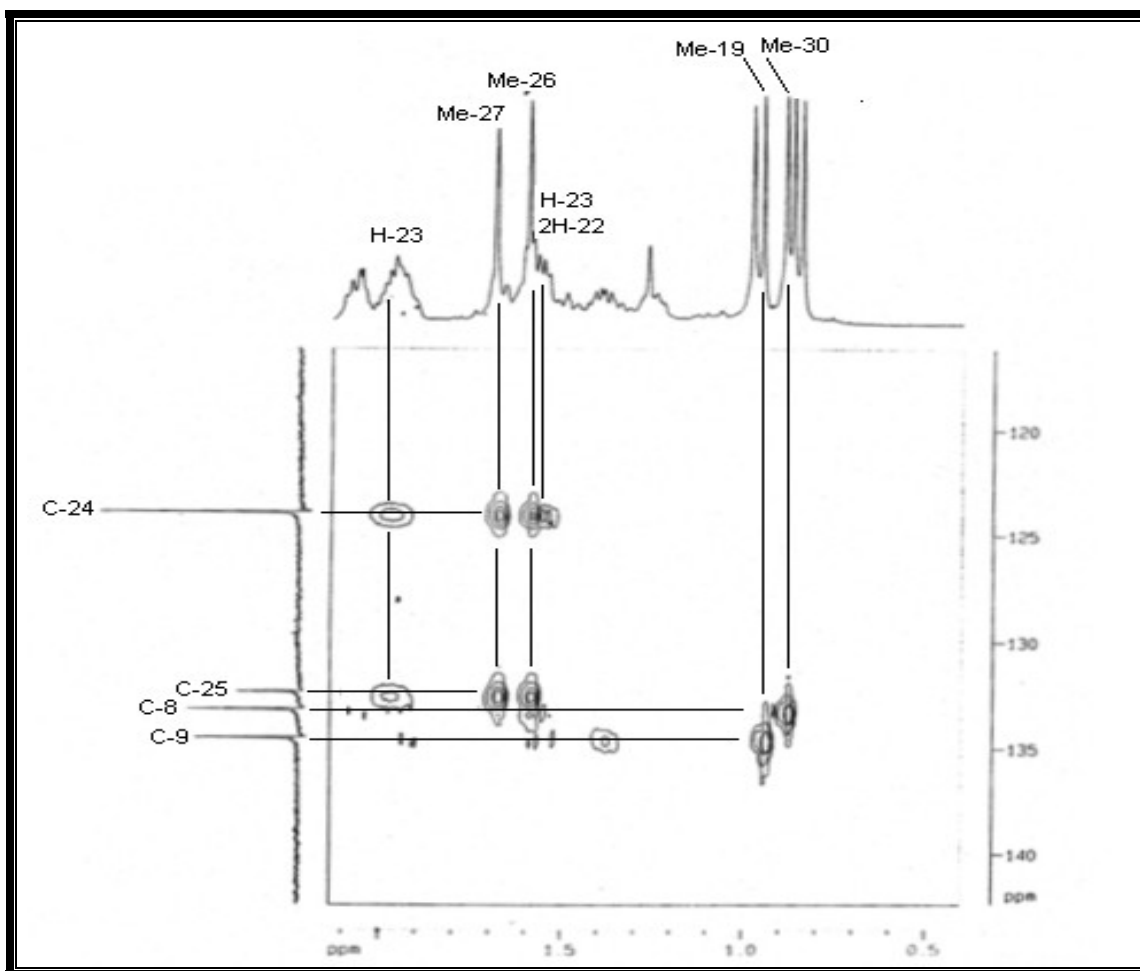


Figura 7.163 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-05.

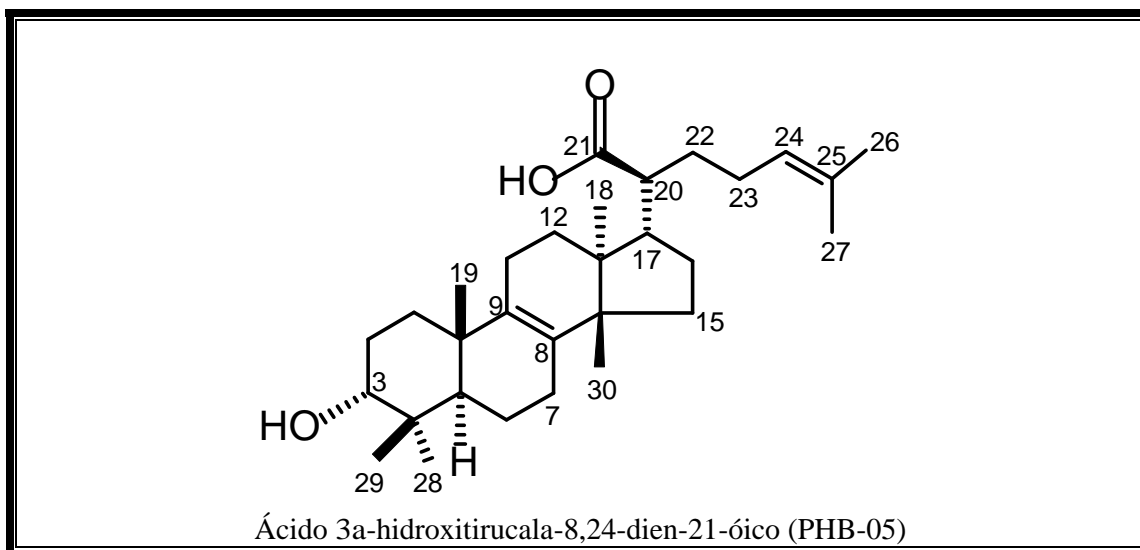


Figura 7.164 - Estrutura molecular de PHB-05.

Tabela 7.13 - Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-05.

C	(PHB-05) Ácido 3a-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico				
	dc	d_{H} (J Hz)	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	dcLit
1	32,95				32,00
2	26,36	1,93 (m), 1,53 (m)			26,67
3	76,53	3,45 (sl)			75,58
4	37,43		3H-28, 3H-29		37,13
5	45,25			3H-19	44,35
6	19,16	1,36 (m), 1,56 (m)			18,26
7	27,27				28,45
8	133,18			2H-6, 3H-30	133,85
9	134,51			3H-19	132,46
10	37,82		3H-19		36,73
11	21,95	2,06 (m), 1,93 (m)			21,01
12	29,74	1,26 (m)			26,37
13	44,08				42,34
14	49,88				50,52
15	30,11				32,01
16	27,58	1,99 (m)			28,84
17	47,35	2,05 (m)			46,50
18	16,27	0,84 (s)			15,37
19	20,24	0,96 (s)			19,36
20	47,67	2,29 (dt, 7,4 e 5,4)			44,19
21	182,33				181,10
22	30,27	1,53 (m)			25,28
23	26,16	1,97 (m), 1,59 (m)			24,49
24	123,92	5,10 (t, 5,9)	2H-23	3H-27, 3H-26, 2H-22	26,34
25	132,35		3H-27, 3H-26	2H-23	30,35
26	18,08	1,60 (s)		3H-27	23,17
27	26,10	1,68 (s)		3H-26	25,12
28	28,48	0,97 (s)		3H-29	23,97
29	22,67	0,86 (s)		3H-28	21,75
30	24,91	0,88 (s)			27,53

Lit. MAIA *et al.*, 2000

7.1.2.3 PHB-08

O composto catalogado como PHB-08 foi isolado como um sólido amorfo, branco, com faixa de fusão 118,4 -121,2°C. O espectro de massa (Fig.7.165, p. 129) de PHB-08 registrou pico do íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 498, ou seja, 42 unidades de massa a mais que PHB-05. A comparação dos espectros de RMN ^1H (Fig. 7.166, p. 129) e de ^{13}C (Fig. 7.167, p. 130) do PHB-08 (Tab. 7.14, p. 132), com os espectros do PHB-05, revelou uma grande similaridade entre as duas estruturas, exceto, pela presença de um grupo acetoxila em PHB-08, demonstrado pelos sinais em d_{C} 170,89 (C=O), 21,85 (CH₃) e d_{H} 2,10 (s, 3H). Com base nos espectros de RMN ^{13}C HBBDD, DEPT (Fig. 7.168, p. 130) e de massa, foi possível deduzir a fórmula molecular C₃₂H₅₀O₄ de PHB-08. O grupo acetoxi foi localizado no carbono C-3 (d_{C} 77,99) através de correlações observadas no espectro HMBC (Fig.169, p. 131) entre este carbono e os hidrogênios metílicos 3H-28 (d_{H} 0,89) e 3H-29 (d_{H} 0,91). A mudança no carbono C-3, do grupo hidroxila pelo grupo acetoxila ocasionou, como esperado, um grande deslocamento para campo baixo no sinal do hidrogênio H-3 ($d_{\text{H-3}}$ 3,45 em PHB-05 e d_{H} 4,66 em PHB-08; Δd_{H} + 1,21). O grupo acetoxi, pelas razões expostas na determinação estrutural do PHB-05, foi posicionado também em orientação *alfa*.

Os deslocamentos químicos dos carbonos foram estabelecidos através da análise dos espectros de RMN ^{13}C HBBDD, DEPT 135°, experimentos de RMN 2D e por comparação com dados do PHB-05 (Tab. 7.14, p. 132).

Assim, PHB-08 foi identificado como sendo o Ácido 3a-acetoxitirucala-8,24-dien-21-óico, inédito na literatura como produto natural (Fig. 7.170, p. 131).

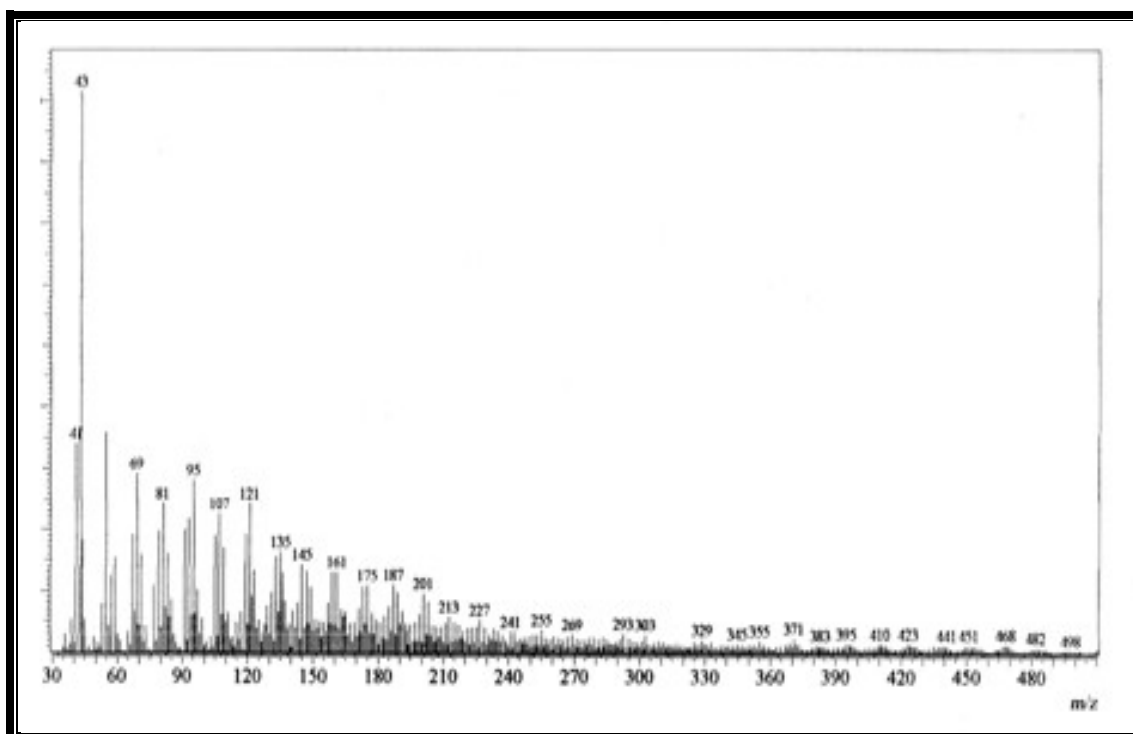


Figura 7.165 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-08.

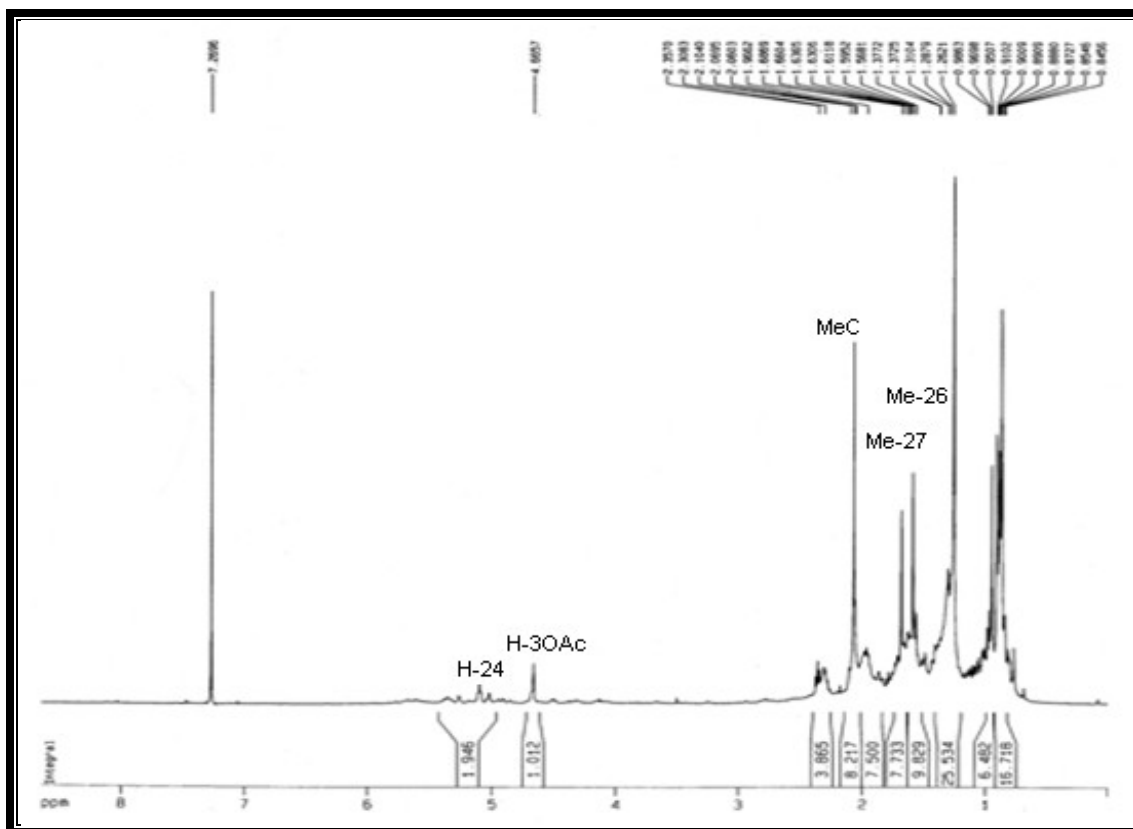


Figura 7.166 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-08.

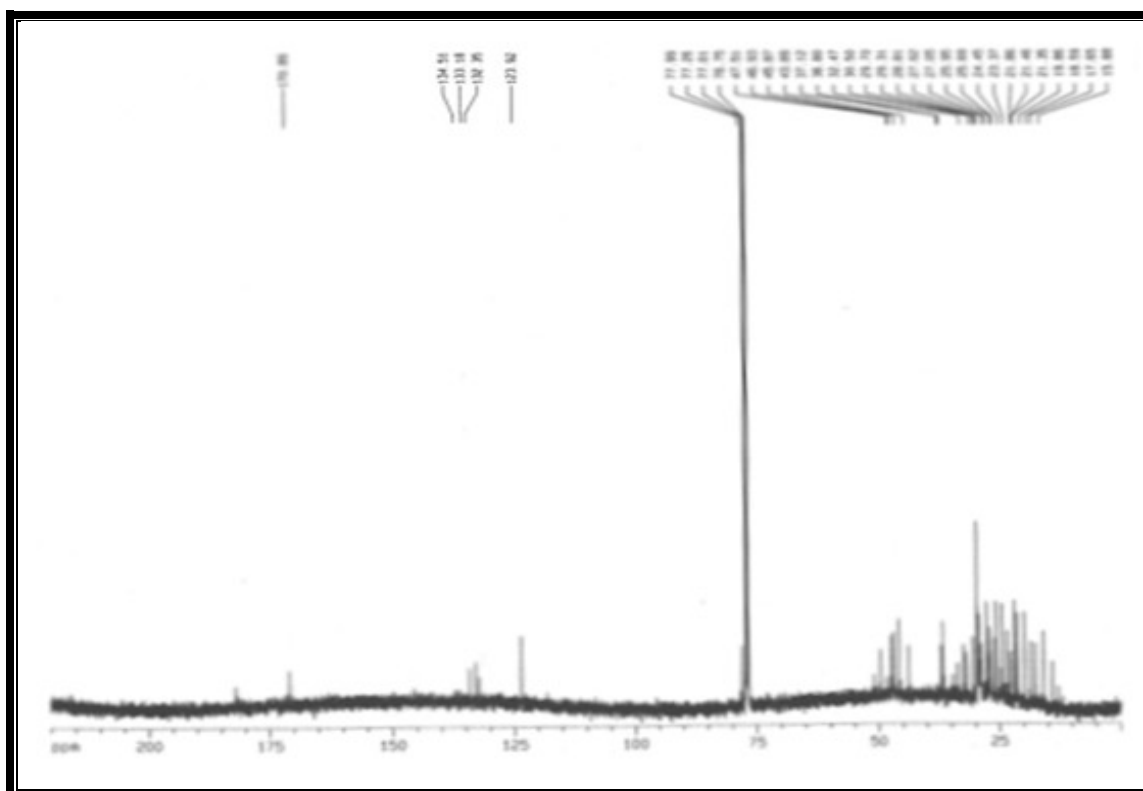


Figura 7.167 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-08.

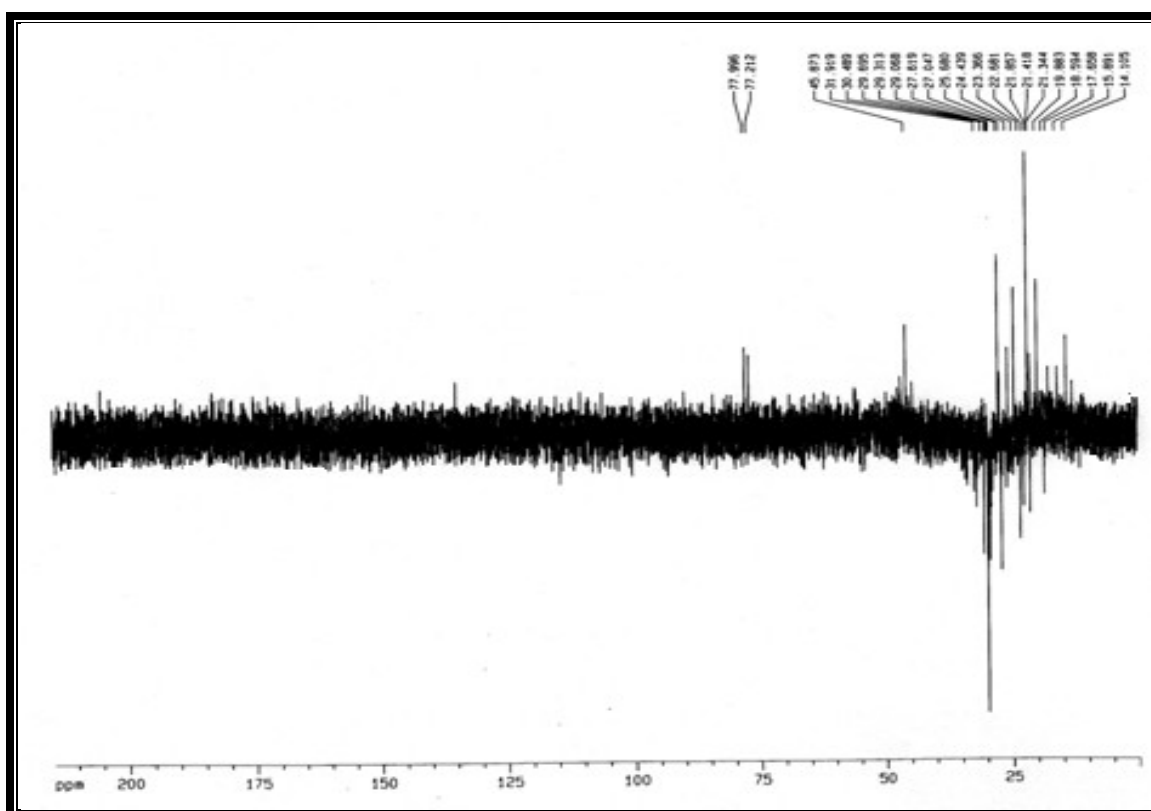


Figura 7.168 - Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHB-08.

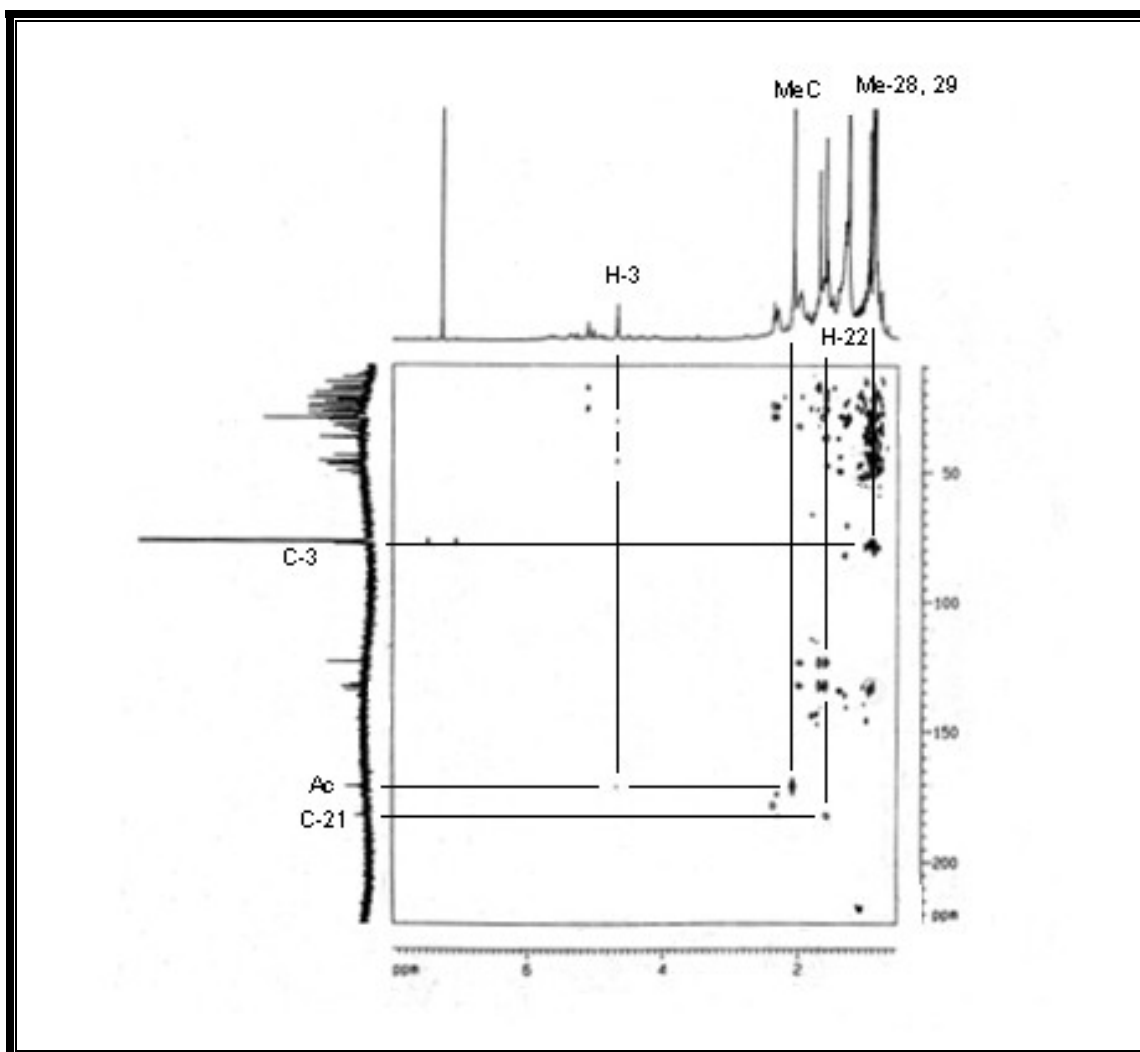


Figura 7.169 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-08.

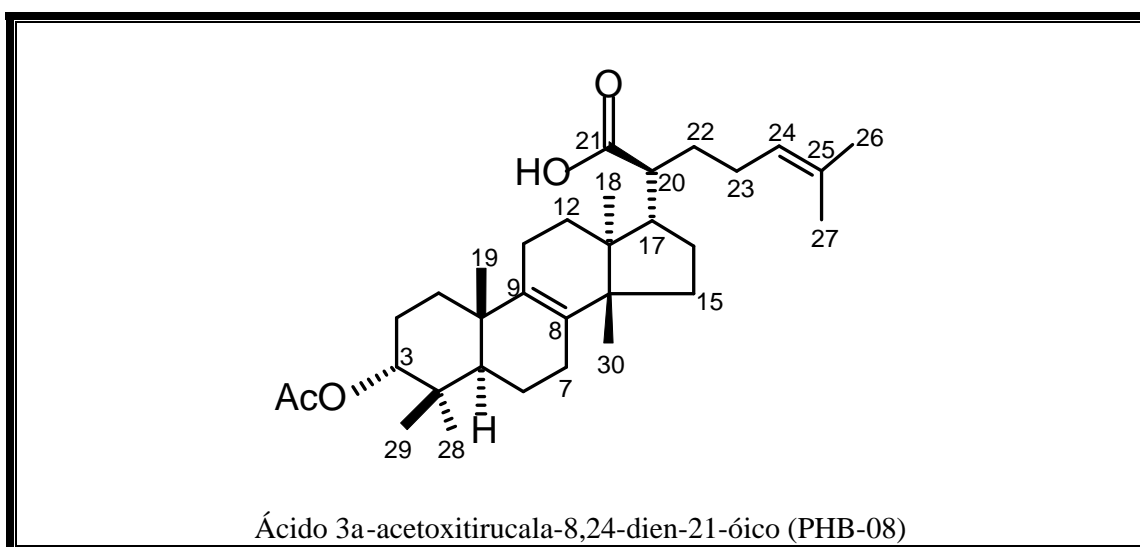


Figura 7.170 - Estrutura molecular de PHB-08.

Tabela 7.14 - Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-08.

C	(PHB-08) Ácido 3a-acetoxitirucala-8,24-dien-21óico				PHB-05
	dc	d_{H} (J Hz)	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	
1	30,49			H-3, 3H-19	32,95
2	23,36	1,95 (m), 1,64 (m)			26,36
3	77,99	4,66 (sl)		3H-28, 3H-29	76,53
4	33,75		3H-28, 3H-29		37,43
5	45,87			H-3, 3H-19, 3H-29	45,25
6	18,59				19,16
7	27,04				21,95
8	132,95			3H-19	133,18
9	134,24			3H-30	134,51
10	36,79		3H-19		37,82
11	21,41				27,27
12	29,06				29,74
13	43,88		3H-18	3H-30	44,08
14	49,68		3H-30	3H-18	49,88
15	29,31				30,11
16	29,69				27,58
17	47,50	1,95 (m)		3H-18	47,35
18	15,89	0,87 (s)			16,27
19	19,88	0,85 (s)			20,24
20	46,93	2,35 (m)			47,67
21	182,00			2H-22	182,33
22	31,91	1,51 (m)			30,27
23	25,95	1,96 (m)			26,16
24	123,57	5,10 (sl)	2H-23	3H-27, 3H-26	123,92
25	132,22		3H-27, 3H-26	2H-23	132,35
26	17,65	1,56 (s)		H-24	18,08
27	25,68	1,66 (s)		H-24	26,10
28	27,61	0,89 (s)			28,48
29	21,85	0,91 (s)			22,67
30	24,43	0,88 (s)			24,91
CO	170,89		MeC	H-3	
MeC	21,85	2,10 (s)			

7.1.2.4 PHB-06

O composto catalogado como PHB-06 foi isolado como um sólido amorfo, branco, com faixa de fusão 177,2 – 180,3 °C (Lit. 188-190 °C, YI *et al.*, 1988) e rotação óptica específica $[\alpha]_D^{20} = -29^\circ$ ($c = 0,001$ g/mL, CHCl_3). O espectro de massa (Fig. 7.171) do PHB-06 registrou pico do íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 456, ou seja, o mesmo do PHB-05. Os espectros de RMN ^{13}C HBBD (Fig. 7.172, p. 134) e DEPT 135° (Fig. 7.173, p. 134) em combinação com o espectro de massa possibilitou estabelecer a fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$. A análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C HBBD e DEPT 135° revelou a presença de 30 átomos de carbono e permitiu determinar o padrão de hidrogenação correspondente a cada átomo de carbono, evidenciando, como diferença entre as estruturas de PBH-06 e PBH-05, a existência de um segundo carbono metínico sp^2 ($d_{\text{C}} 118,43$) na estrutura do PBH-06. Este carbono foi correlacionado ao hidrogênio em $d_{\text{H}} 5,25$ (d, $J = 2,7$ Hz) no espectro de RMN ^1H (Fig. 7.174, p. 135), por intermédio do espectro HSQC (Fig. 7.175, p. 135). No espectro HMBC (Fig. 7.176, p. 136), a correlação entre o sinal em $d_{\text{H}} 0,97$ dos hidrogênios metílicos 3H-30 e o sinal em $d_{\text{C}} 145,90$ do carbono sp^2 não-hidrogenado, permitiu localizar a ligação dupla entre os carbonos C-7 ($d_{\text{C}} 118,43$) e C-8 ($d_{\text{C}} 145,90$). Outras correlações de confirmação da estrutura foram observadas nos espectros bidimensionais, sendo registradas na tabela 7.15 (p. 137).

Assim, com base nas evidências acima descritas e por comparação com dados da literatura (MAIA *et al.*, 2000) a estrutura do PHB-06 foi determinada como sendo o ácido 3a-hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico (Fig. 7.177, p. 136).

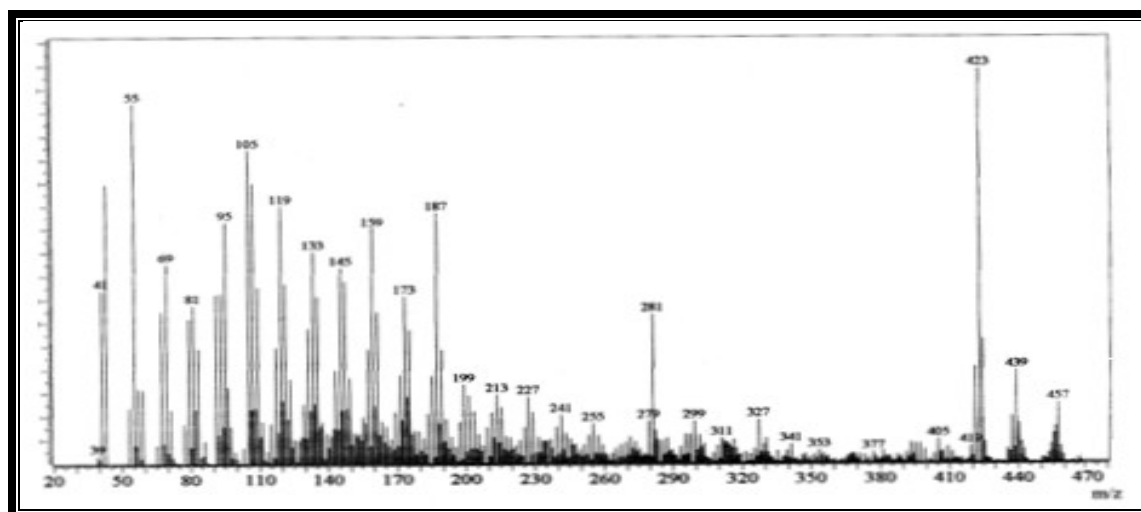


Figura 7.171 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-06.

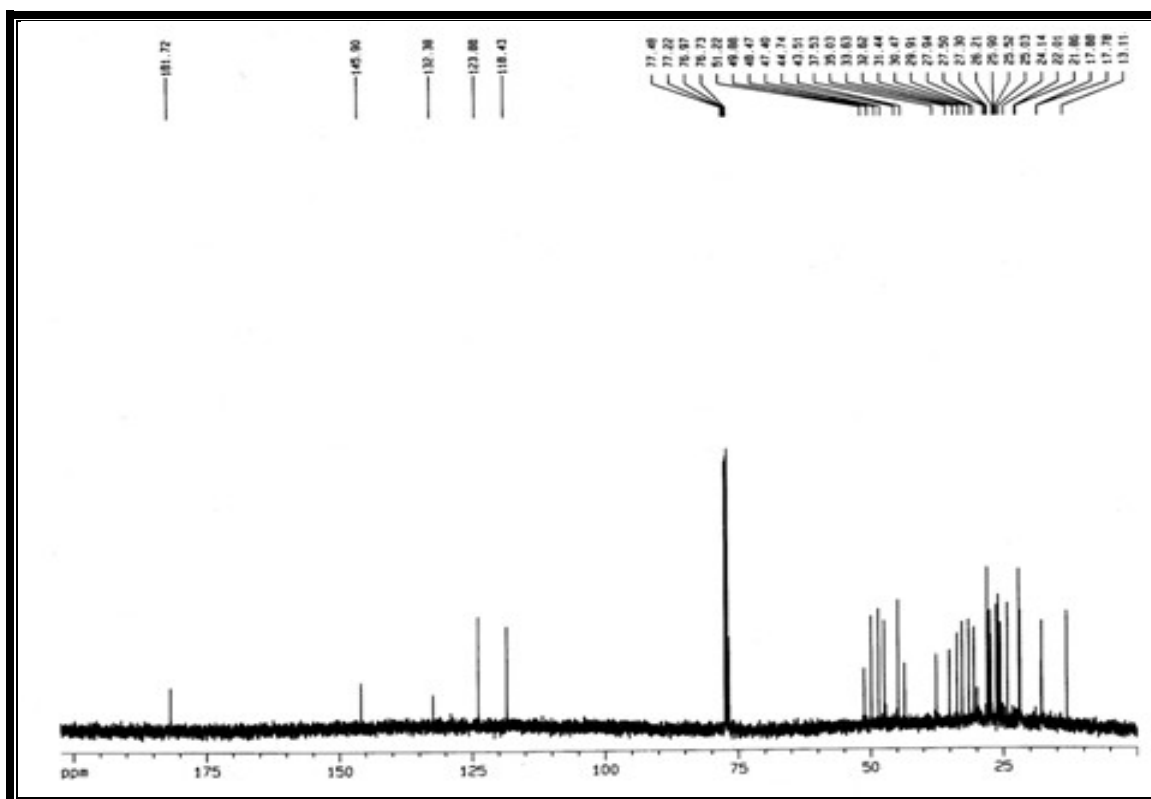


Figura 7.172 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-06.

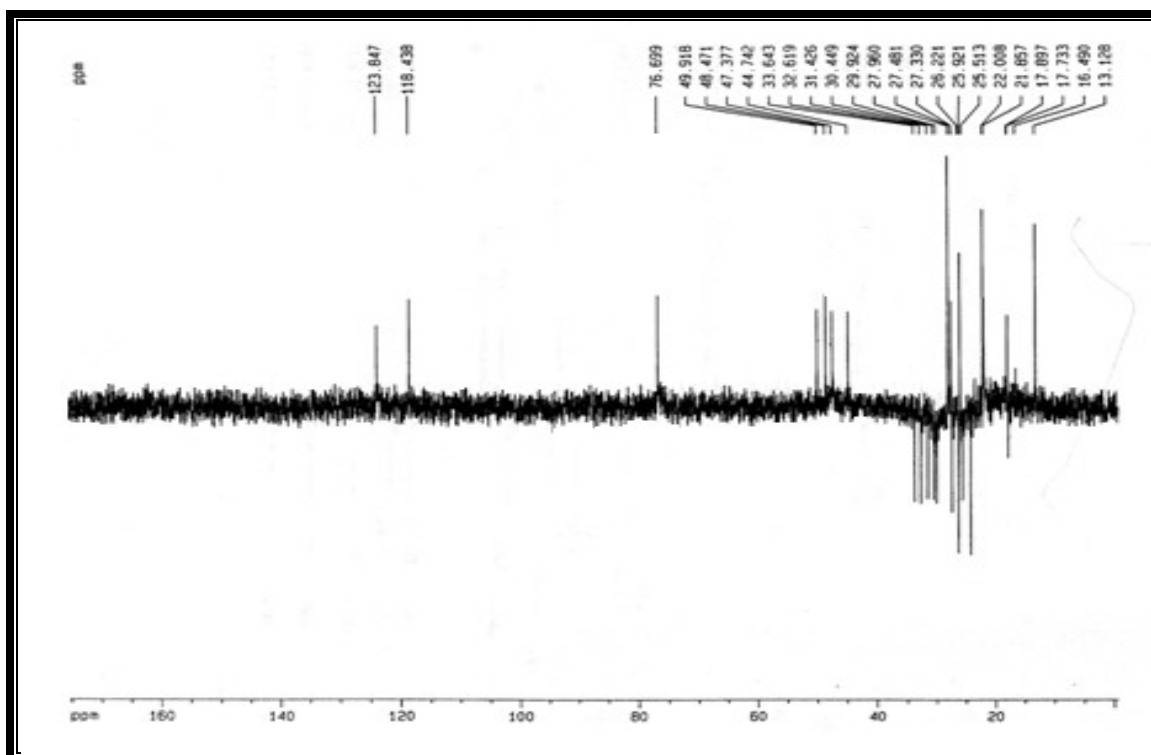


Figura 7.173 - Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHB-06.

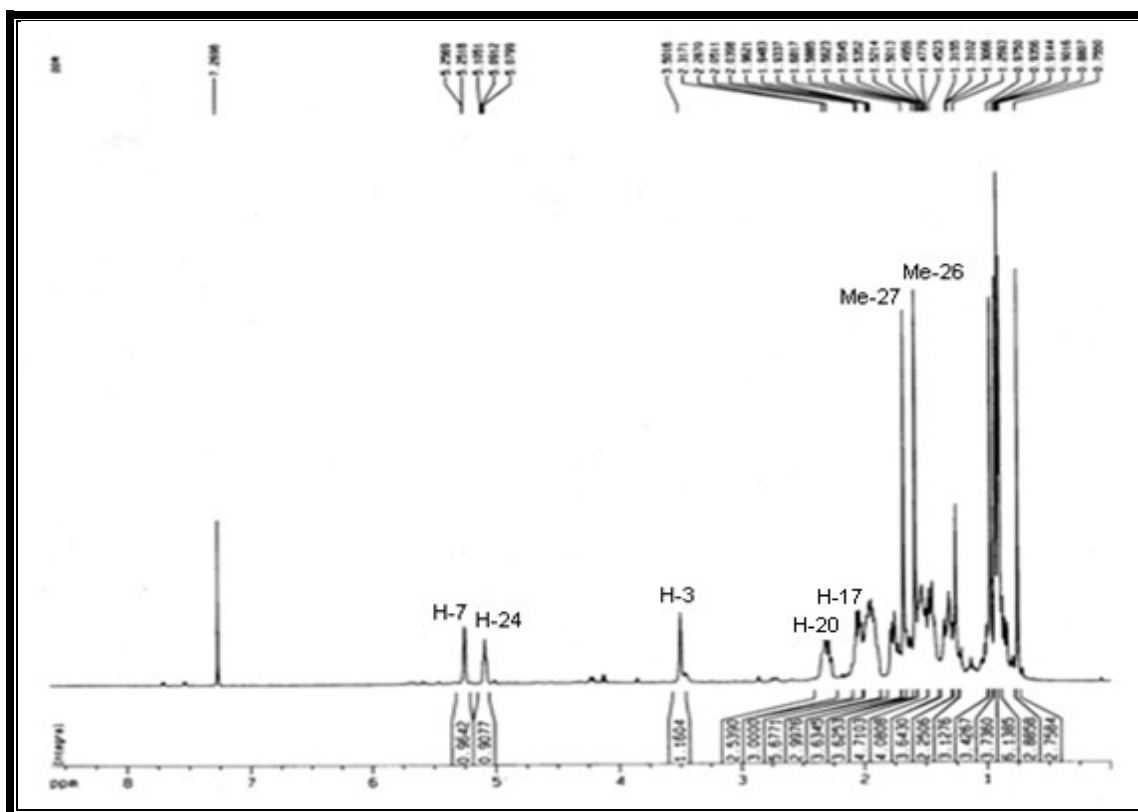


Figura 7.174 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHB-06.

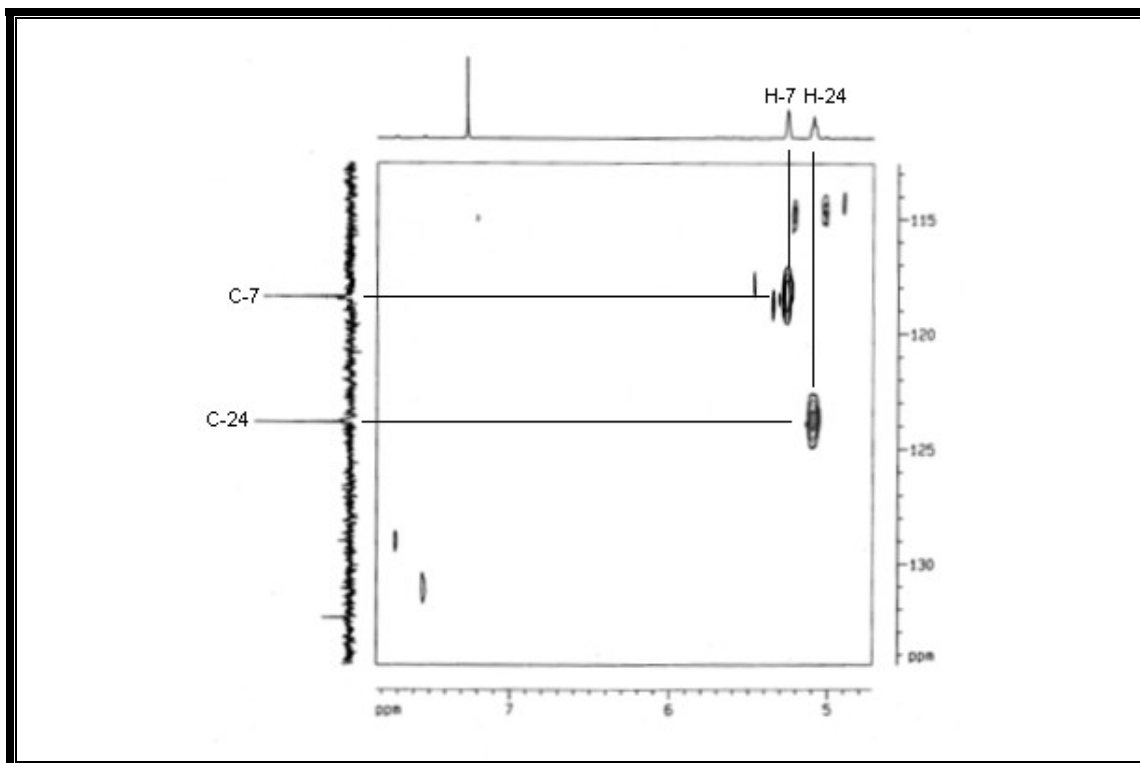


Figura 7.175 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HSQC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-06.

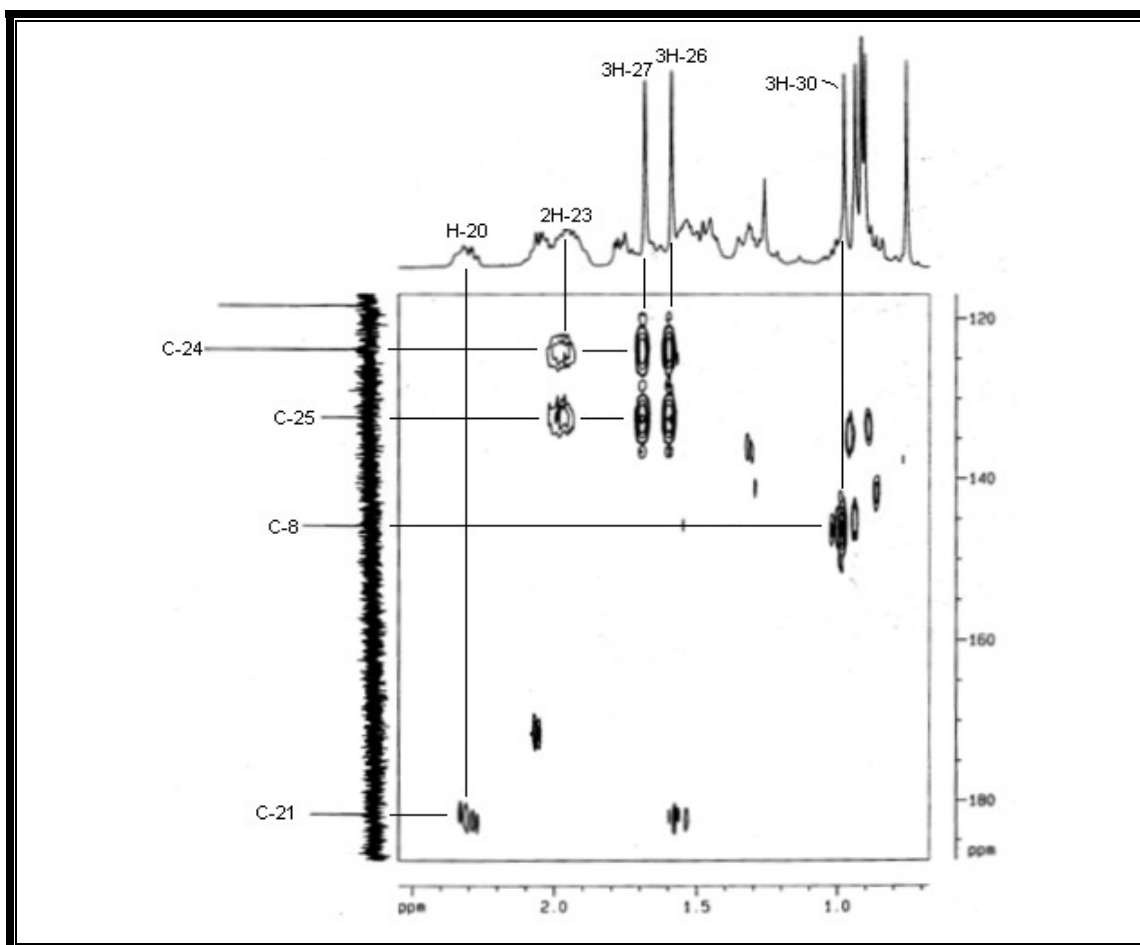


Figura 7.176 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHB-06.

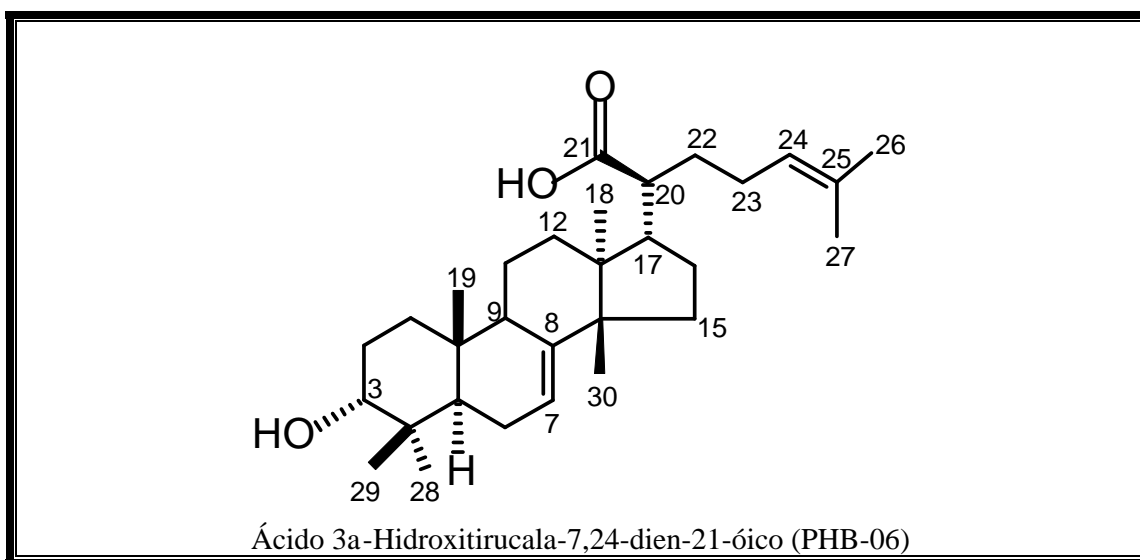


Figura 7.177 - Estrutura molecular de PHB-06

Tabela 7.15 - Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-06.

C	(PHB-06) Ácido 3a-hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico				
	dc	d_{H} (J Hz)	$^2J_{\text{CH}}$	$^3J_{\text{CH}}$	dcLit
1	33,64			3H-19	32,95
2	26,21				26,58
3	76,73	3,50 (sl)			75,96
4	37,53		3H-28, 3H-29		36,89
5	44,75	1,76 (dd, 12,1 e 5,7)		3H-28	44,05
6	24,13	2,05 (m), 1,96 (m)			23,46
7	118,43	5,25 (d, 2,7)			117,72
8	145,90			3H-30	145,23
9	47,40	2,31 (m)			47,85
10	35,03				34,35
11	29,92	1,47 (m), 1,45 (m)			17,07
12	30,47	1,35 (m), 1,31 (m)		3H-18	30,76
13	43,51		3H-18	3H-30;	42,89
14	51,22		3H-30		50,52
15	32,62			3H-30	31,95
16	27,30				29,75
17	49,88	2,01 (m)		3H-18	47,75
18	13,11	0,75 (s)			12,43
19	21,85	0,90 (s)			21,10
20	48,47	2,29 (dt, 10,6, 4,0)			49,19
21	181,72		H-20		181,49
22	31,42	1,50 (m), 1,47 (m)			25,49
23	25,52	1,93 (m)			25,28
24	123,88	5,09 (t, 5,6)	2H-23	3H-27, 3H-26	123,20
25	132,38		3H-27, 3H-26	2H-23	131,58
26	17,88	1,56 (s)			17,11
27	25,92	1,68 (s)			25,12
28	27,95	0,93 (s)			26,83
29	22,00	0,88 (s)		3H-28	21,78
30	27,50	0,97 (s)			27,28

Lit. MAIA *et al.*, 2000

7.2 Constituintes fixos da resina *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly

O estudo fitoquímico dos estratos éter de petróleo e hexânico da resina do *Protium heptaphyllum* subsp. *ulei* (PHU), após sucessivas cromatografias em coluna com gel de sílica, levou a caracterização de duas misturas binárias dos triterpenos pentacíclicos das séries oleanano e ursano [β -amirina (PHU-02a) / α -amirina (PHU-02b)] e [β -amirenona (PHU-01a) / α -amirenona (PHU-01b)] e ao isolamento de três triterpenos tetracíclicos [ácido 3-oxotirucala-8,24-dien-21-óico (PHU-03), ácido 3a-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico (PHU-05) e ácido 3a-hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico (PHU-06)] em seus estados puros. Todos esses triterpenos foram identificados por comparação direta com amostras isoladas do *P. hebetatum* Daly (PHB). Além desses compostos, foi isolado um sólido amorfo, branco que foi codificado de PHU-09 (Flux. 10.6, p. 185).

7.2.1 Determinação estrutural de PHU-09

O composto catalogado como PHU-09 foi isolado como um sólido amorfo, branco, com faixa de fusão 217,1-219,8°C e rotação ótica específica $[\alpha]_D^{20} = + 58^\circ$ ($c = 0,001$ g/mL). O espectro de massa do PHU (Fig. 7.178, p. 139), obtido por impacto eletrônico (70 eV.), registrou íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 426. O espectro de RMN ^{13}C HBBD (Fig. 7.179, p. 138) exibiu vários sinais na região de carbono sp^3 e um sinal em d_C 213,59, característico de função cetona em anel ciclo-hexano, em acordo com o espectro no IV (Fig. 7.180, Pág. 140), que exibiu uma banda intensa em 1705 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$). Em adição, o RMN ^{13}C HBBD revelou um sinal em d_C 7,04, característico de carbono de grupo metila de triterpeno da série friedelano. A comparação entre os espectros de RMN ^{13}C HBBD e DEPT 135° (Fig. 7.181, p. 140), possibilitou identificar os tipos de todos os carbonos e, em combinação com o espectro de massa, estabelecer a fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ de PHU-09 (06 índices de deficiência de hidrogênios justificados pela ligação $\text{C} = \text{O}$ e pelos cinco anéis do esqueleto carbônico friedelano). No espectro de RMN ^1H (Fig. 7.183, p. 140) vale ressaltar o sinal dos hidrogênios metílicos 3H-23 em d_H 0,88 (d, $J = 6,5$ Hz). O grupo $\text{C} = \text{O}$ foi localizado no átomo de carbono C-3 por comparação com valores publicados na literatura (ABRAS *et al.*, 2007) e confirmado no espectro HMBC (Fig. 7.184, p. 140), que revelou correlação do C-3 (d_C 213,59) com os átomos de hidrogênios do grupo metila 3H-23 (d_H 0,88) (Tab. 7.16, p. 141).

Assim, PHU-09 foi identificado como sendo o D:A-friedoolean-3-ona ou friedelina, (Fig.7.185, p. 141).

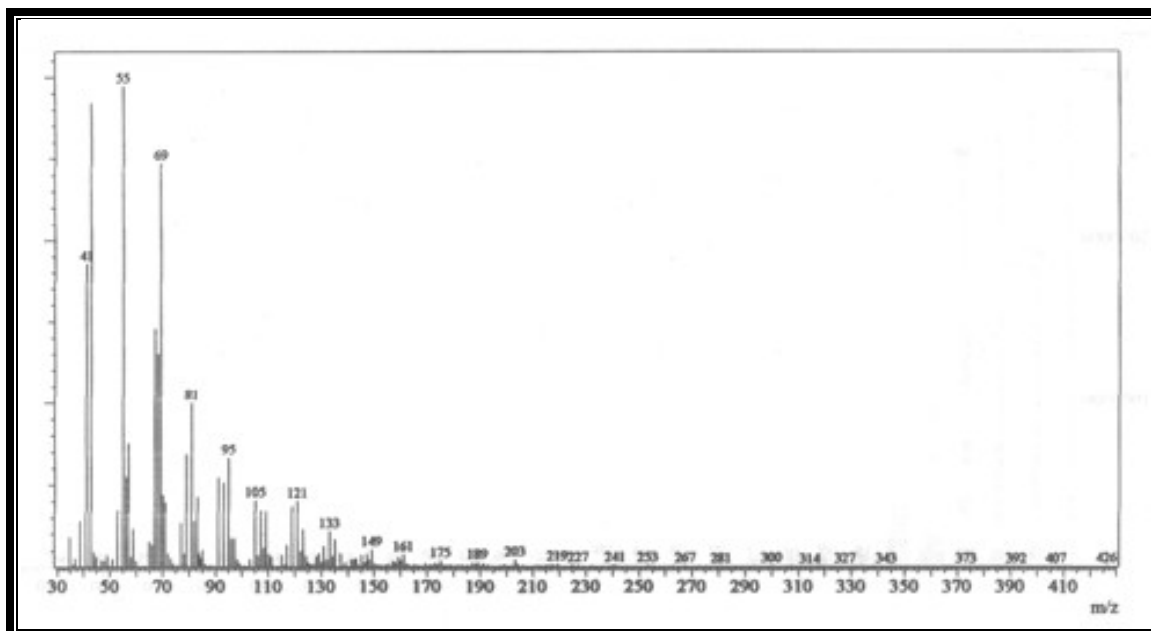


Figura 7.178 - Espectro de massa (70 eV) de PHU-09

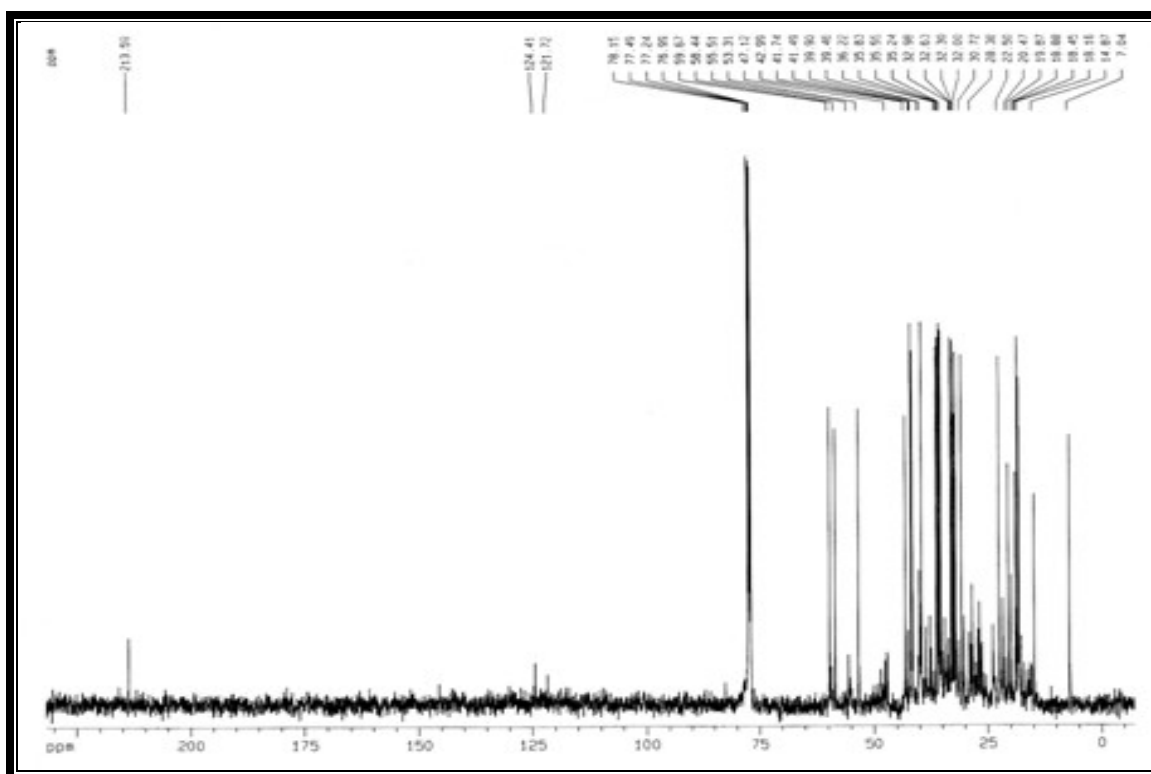


Figura 7.179 - Espectro de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃) de PHU-09

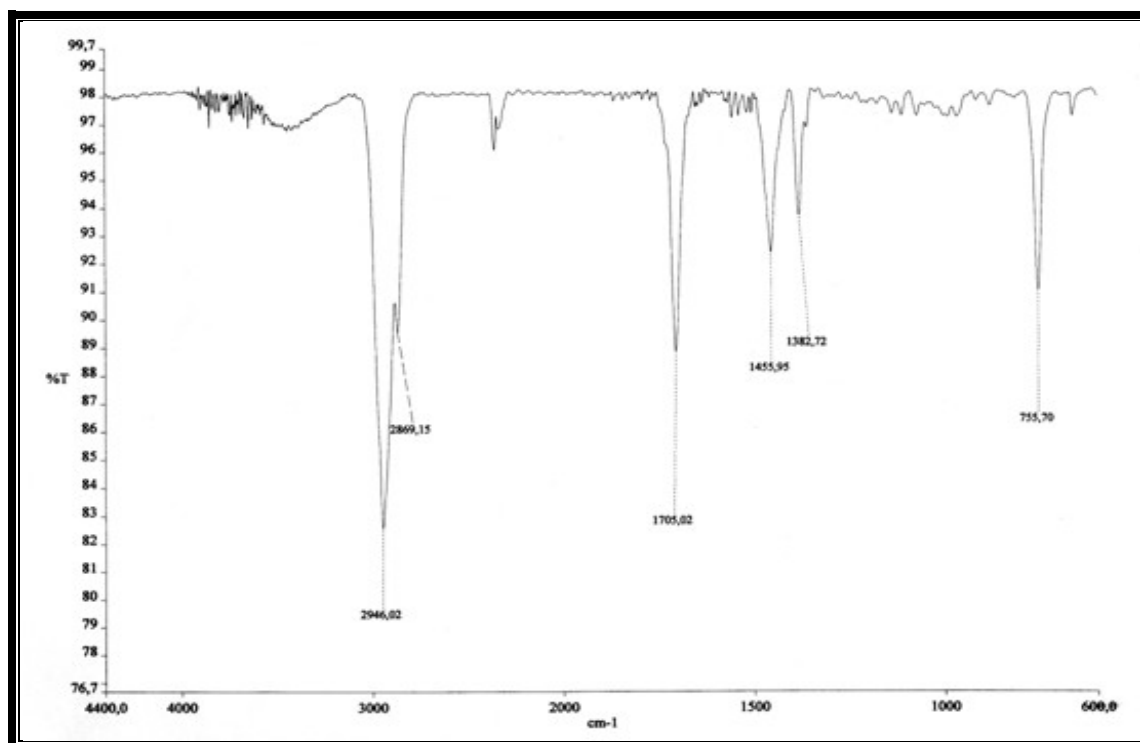


Figura 7.180 - Espectro na região do IV (NaCl) de PHU-09

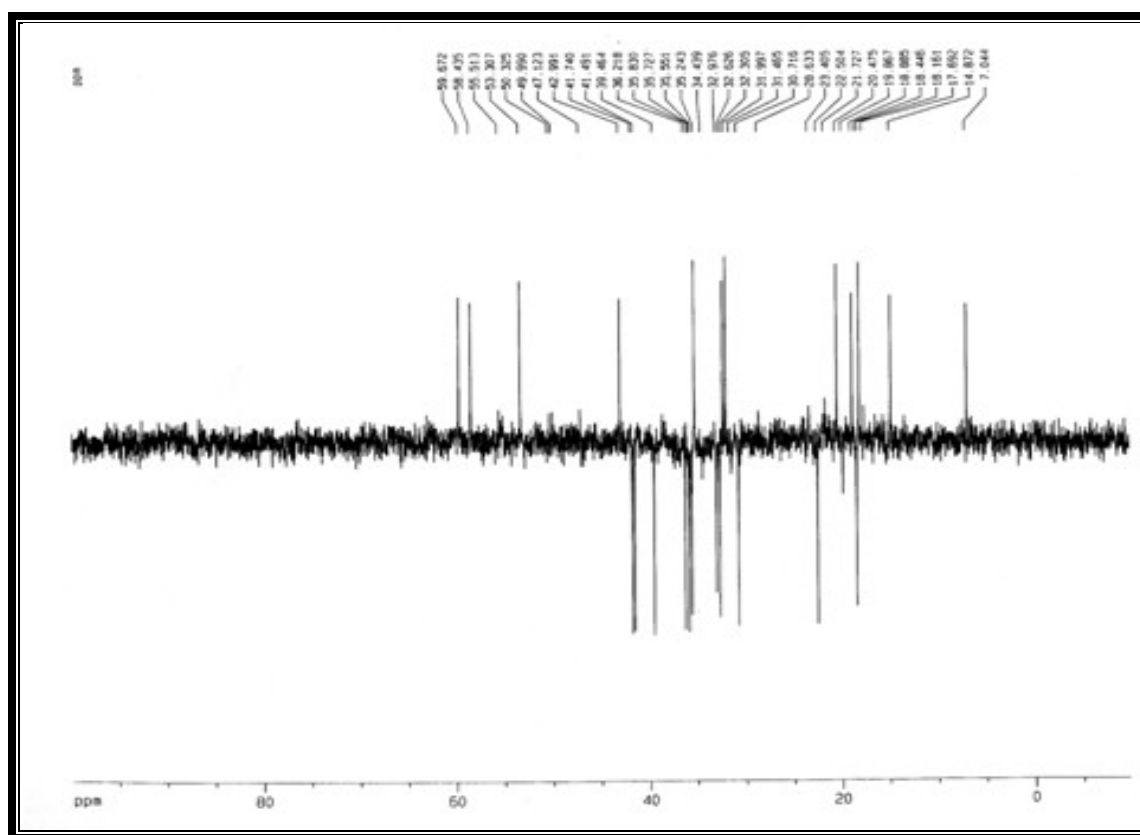


Figura 7.181 – Espectro de RMN - DEPT 135° (125, MHz, CDCl₃) de PHU-09

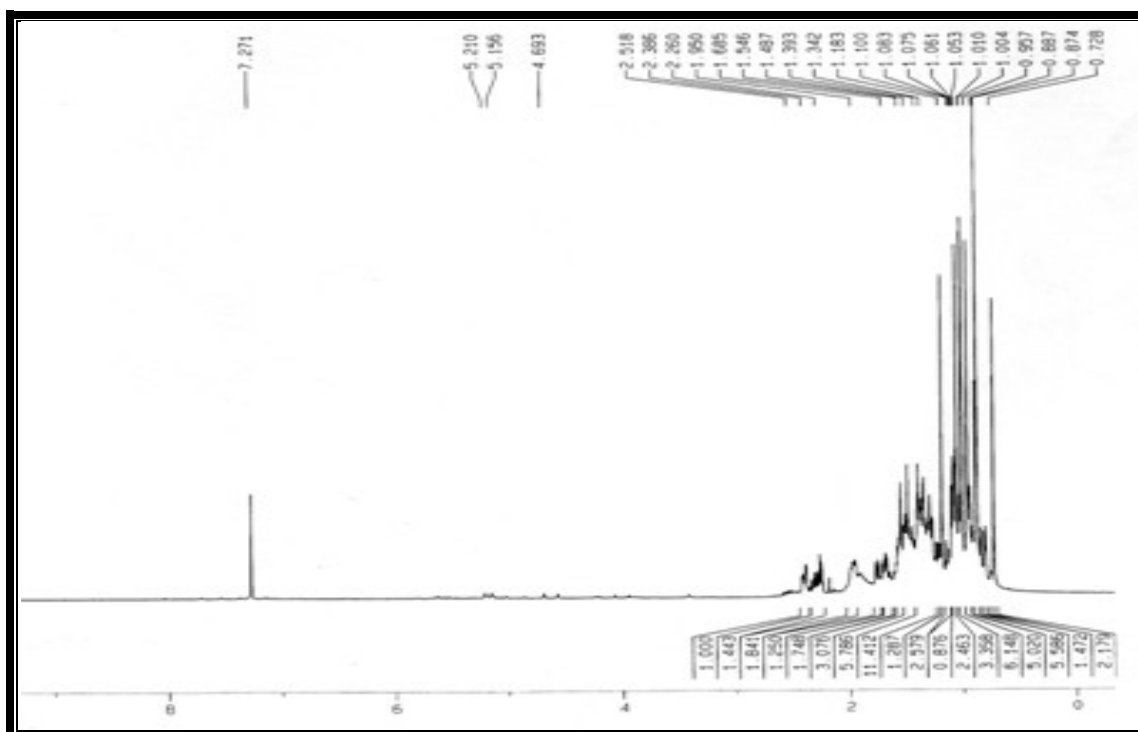


Figura 7.182 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHU-09

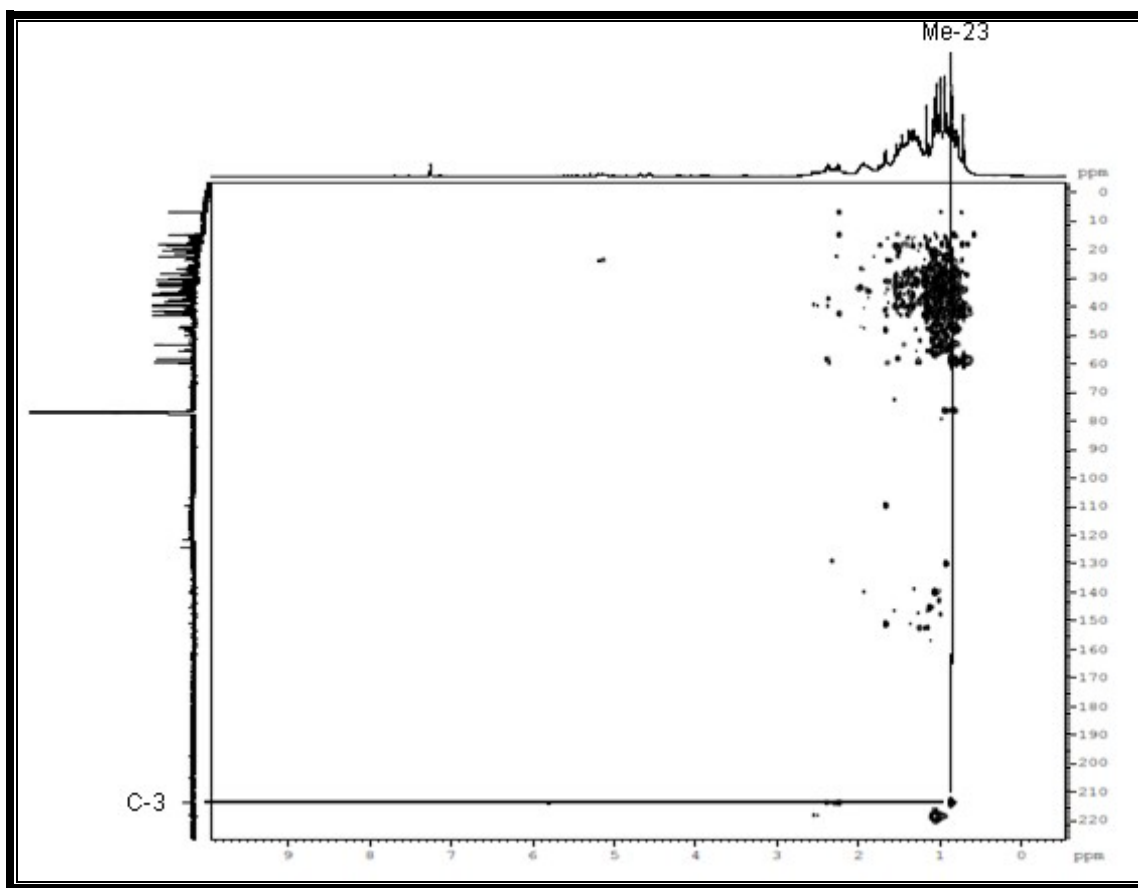


Figura 7.183 - Espectro de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (125 MHz, CDCl_3) de PHU-09

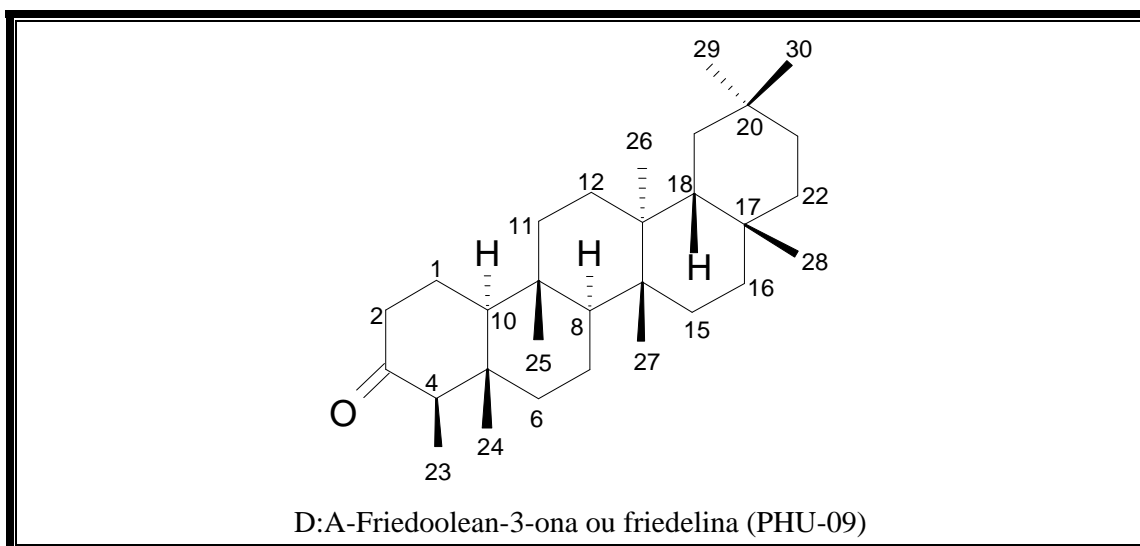


Figura 7.184 - Estrutura molecular de PHU-09

Tabela 7.16 - Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHU-09

(PHU-09) D:A-Friedo-olean-3-ona ou friedelina							
C	d_C	d_H (J Hz)	d_{CLit}	C	d_C	d_H (J Hz)	d_{CLit}
1	22,50		22,3	16	36,21		36,0
2	41,74	2,38(m) 2,27(m)	41,5	17	30,20		30,0
3	213,59		213,2	18	42,99		42,8
4	58,43		58,2	19	35,55		35,3
5	42,37		42,2	20	28,38		28,2
6	41,49		41,3	21	32,97		32,8
7	18,44		18,2	22	39,46		39,3
8	53,30		53,1	23	7,04	0,88 (d, 6,5Hz)	6,8
9	37,31		37,4	24	14,87	0,72 (s)	14,7
10	59,67		59,5	25	18,16	0,87 (s)	18,0
11	35,83		35,6	26	20,47	1,00 (s)	20,3
12	30,71		30,5	27	18,88	1,05 (s)	18,7
13	39,82		39,7	28	32,30	1,18 (s)	32,1
14	38,50		38,3	29	35,24	0,88 (s)	35,0
15	32,62		32,4	30	31,99	0,95 (s)	31,8

Lit. ABRAS *et al.*, 2007. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios das metilas foram determinados por comparação com os publicados na literatura.

7.3 Constituintes voláteis da resina *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly

Uma alíquota do óleo essencial da resina do *Protium heptaphyllum* subsp. *ulei* (PHU), foi submetida a cromatografia em coluna com gel de sílica, levando ao isolamento de dois monoterpenos codificados como PHU-10 e PHU-11.

7.3.1 Determinação estrutural de PHU-10

O espectro de RMN ^{13}C HBBD (Fig. 7.185, p. 144) exibiu 10 sinais principais (C10), indicativo da estrutura de um monoterpene. A análise comparativa com o espectro DEPT 135° (Fig. 7.186, p. 144) permitiu identificar três carbonos metílicos (CH_3), três carbonos metilênicos sp^3 (CH_2), um carbono metínico sp^2 (CH) e três carbonos não-hidrogenados sp^2 (C) e estabelecer a fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ de PHU-10. Na ausência de quaisquer outros grupos insaturados, os três índices de deficiência de hidrogênio foram atribuídos a duas ligações duplas carbono-carbono [uma trissubstituída: d_{C} 121,79 (C)/120,81 (CH)] e outra tetrassubstituída: d_{C} 134,31 (C)/127,81 (C)] (Tab. 7.17, p. 147) e um sistema anelar. Os sinais em d_{H} 1,70 (s, 6H) e 1,74 (s, 3H), do espectro de RMN ^1H (Fig. 7.188, p. 144) ligam-se com os sinais do espectro de RMN ^{13}C em d_{C} 19,68/20,15 e 23,38 (Tab. 7.17, p. 148), respectivamente, indicaram a dos grupos metila ligados às ligações duplas.

Assim, PHU-10 foi identificado como sendo um monoterpene 1-metil-4-(1-metiletilideno)ciclo-hex-1-eno, conhecido como α -terpinoleno (Fig. 7.193, p. 155).

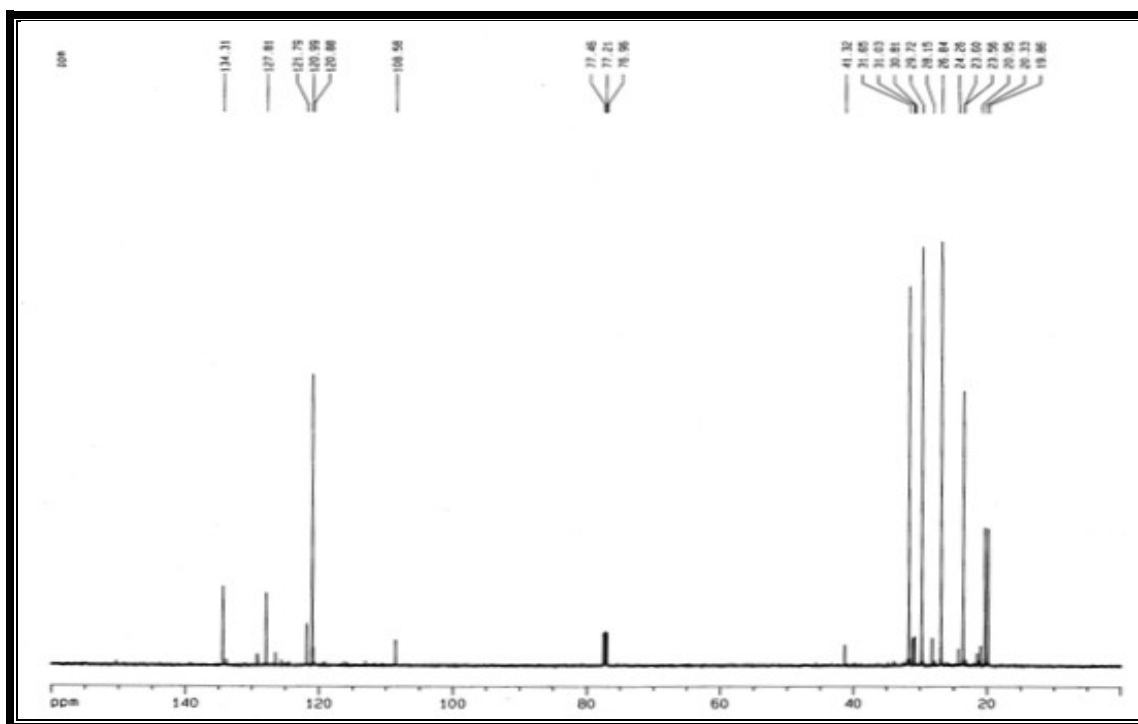


Figura 7.185 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHU-10

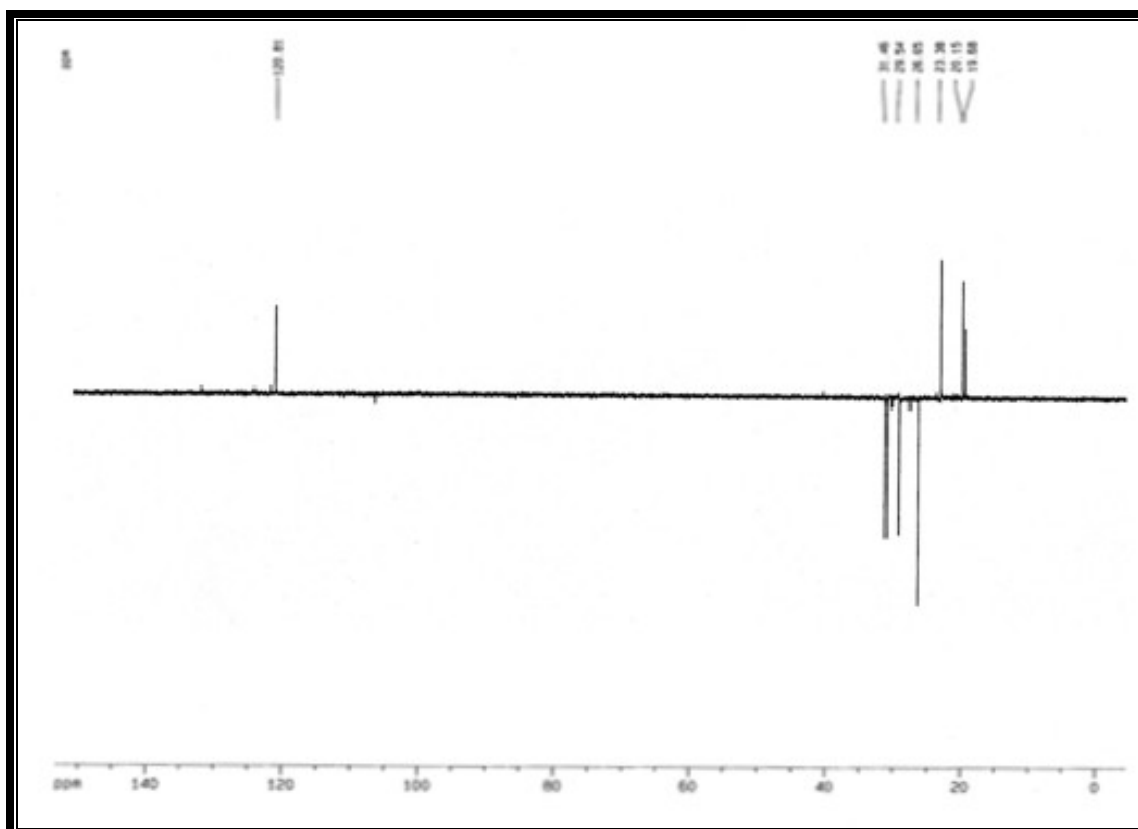


Figura 7.186 - Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de PHU-10

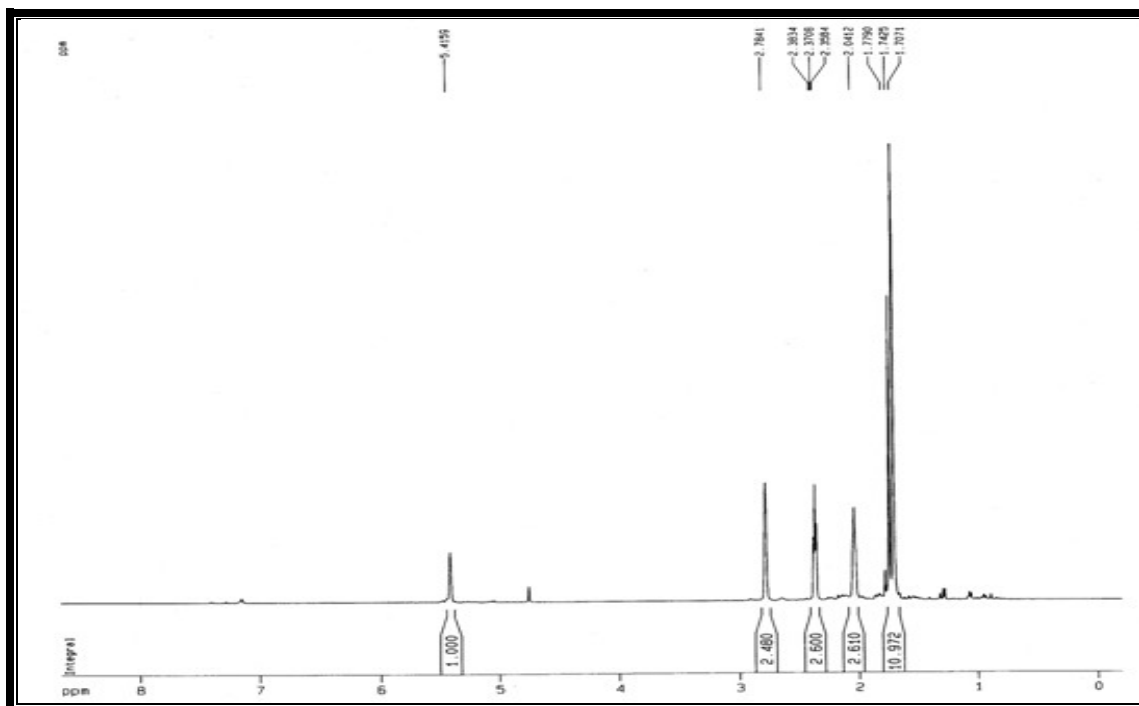


Figura 7.187 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHU-10

7.3.2 Determinação estrutural de PHU-11

A análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C HBBD (Fig. 7.189, p. 146) e DEPT 135 (Fig. 7.190, p. 147) revelou quatro sinais devidos a carbonos sp^2 (2 CH e 2 C), que em combinação com o par de dubletos em d_{H} 7,40 (2H, d, $J = 7,9$ Hz) e d_{H} 7,17 (2H, d, $J = 7,9$ Hz) no espectro de RMN ^1H (Fig. 7.188, p. 146), determinou a presença de um sistema aromático p-substituído. A análise comparativa entre os espectros de RMN ^{13}C HBBD e DEPT 135 $^\circ$ revelou, também, mais três sinais, sendo dois devidos a carbonos metílicos [d_{C} 31,86, 2 CH_3) e 21,06 (1 CH_3)] e um a carbono sp^3 não-hidrogenado e oxigenado (d_{C} 72,46). Em adição, o espectro de RMN ^1H mostrou sinais simples e intensos em d_{H} 2,36 e 1,58, na proporção relativa de 1:2, respectivamente, relativos aos grupos metila indicados pelo espectro de RMN ^{13}C . O sinal em d_{H} 1,58 (correlacionado diretamente ao sinal em d_{C} 31,86) foi atribuído a dois grupos metila geminado ligados ao carbono em d_{C} 72,46 (Tab.7.17, p. 148).

Assim, PHU-11 foi identificado como sendo um monoterpene 1-metil-4-(1-hidroxi-1-metiletil)benzeno, conhecido como p-cimeno-8-ol (Fig. 7.191, p. 147).

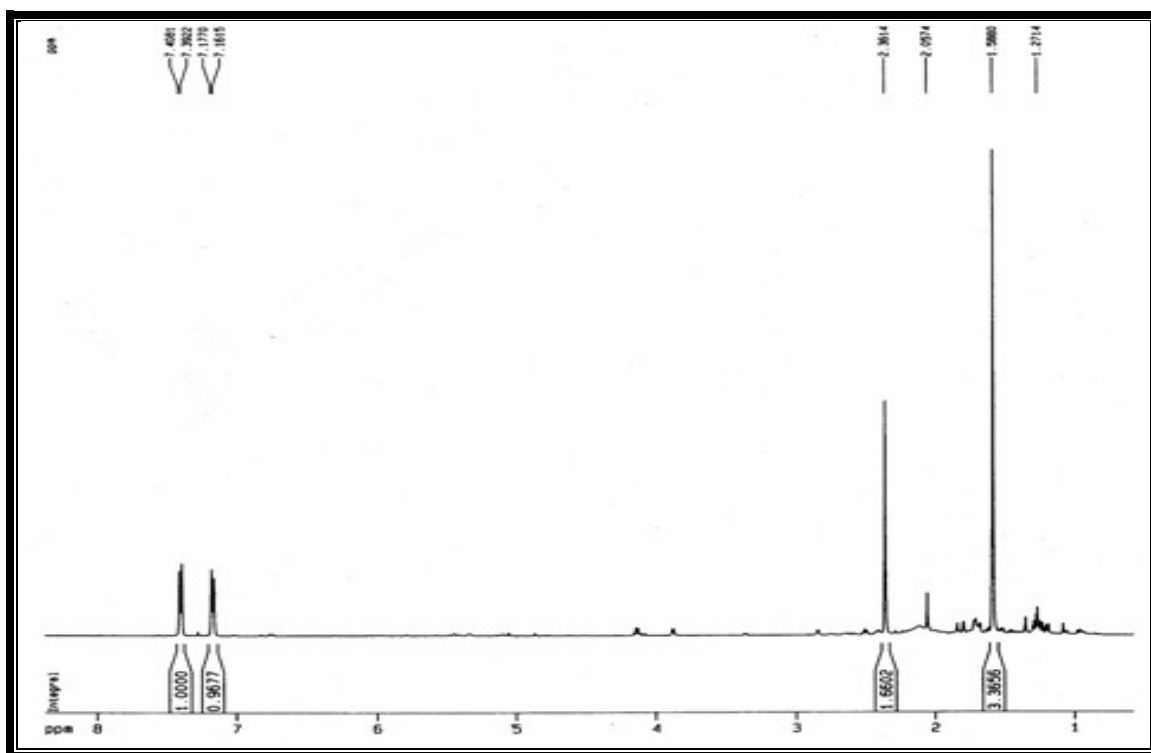


Figura 7.188 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de PHU-11

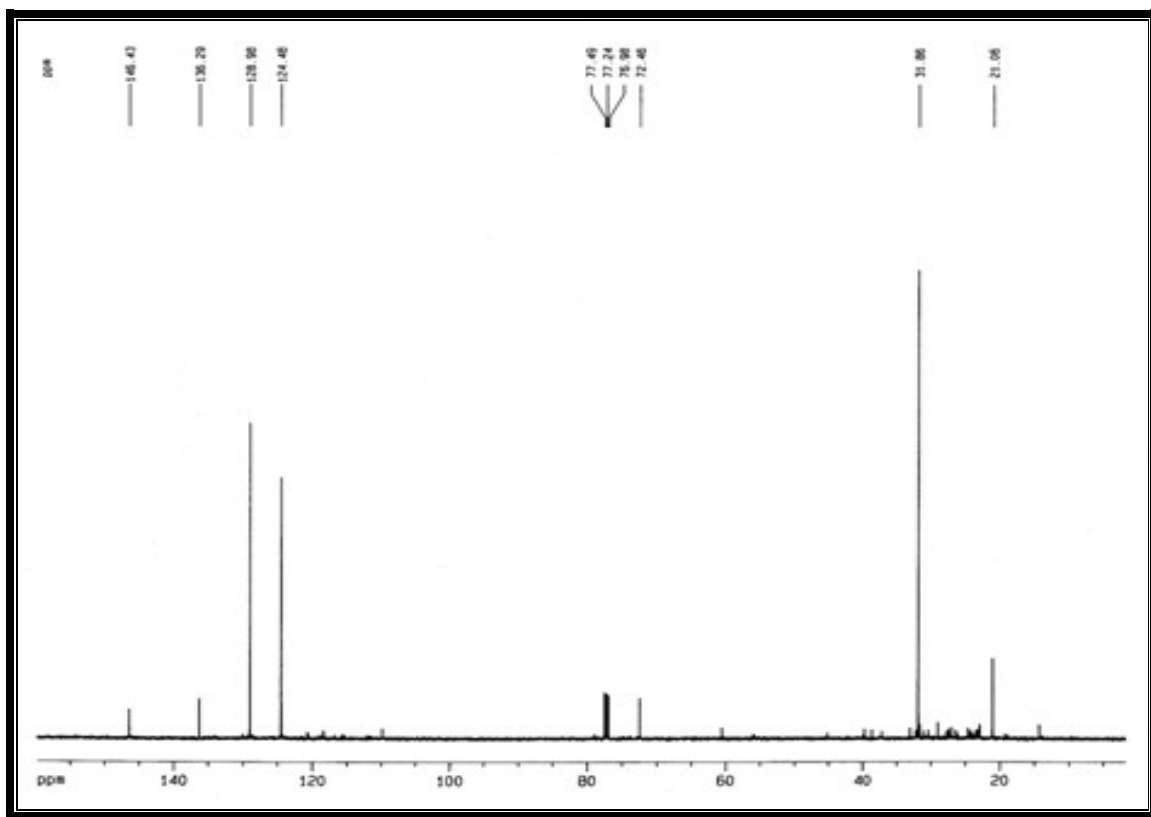


Figura 7.189 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHU-11

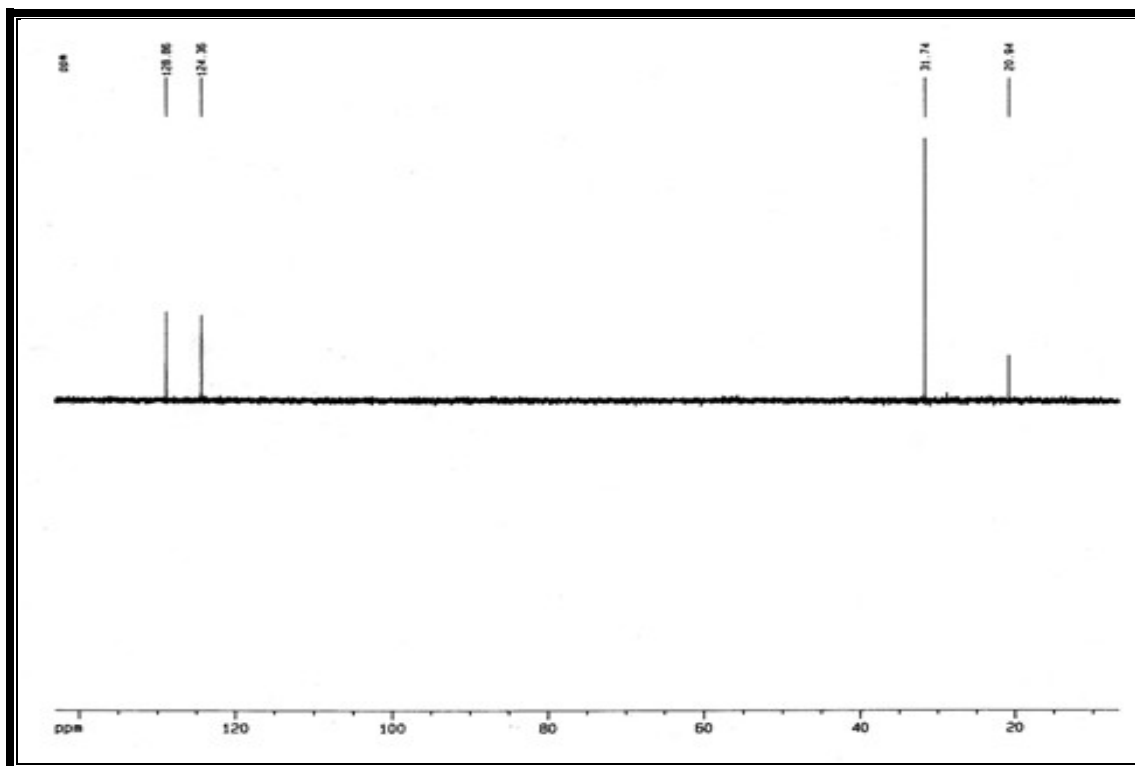


Figura 7.190 – Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl₃) de PHU-11

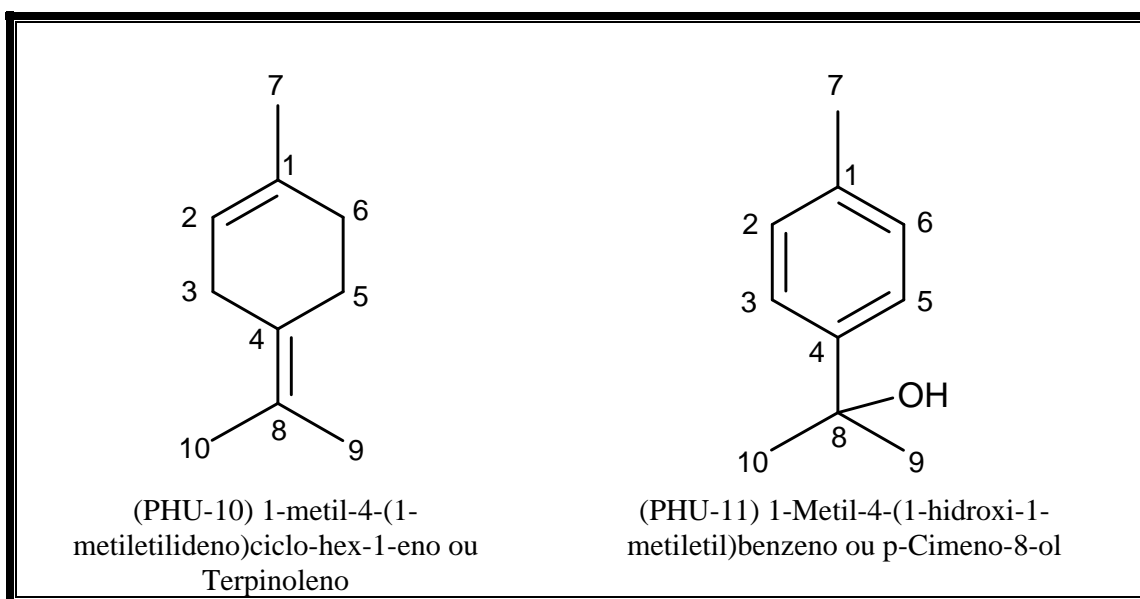


Figura 7.191 - Estrutura molecular de PHB-10 e PHB-11.

Tabela 7.17 - Dados de RMN ^1H e ^{13}C de PHB-10 e PHB-11.

(PHU-10) 1-Metil-4-(1-metiletilideno)-ciclo-hex-1-eno ou Terpinoleno			(PHU-11) 1-Metil-4-(1-hidroxi-1-metiletil)-benzeno ou p-Cimeno-8-ol	
C	d _C	d _H	d _C	d _H
1	121,79		136,29	
2	120,81	5,41 (1H, sl)	128,98	7,16 (1H, d, $J = 7,7$ Hz)
3	26,65	2,78 (2H, sl)	124,48	7,39 (1H, d, $J = 7,9$ Hz)
4	134,31		146,43	
5	29,54	2,37 (2H, t, $J = 6,2$)	124,48	7,39 (1H, d, $J = 7,9$ Hz)
6	31,46	2,04 (2H, sl)	128,98	7,16 (1H, d, $J = 7,7$ Hz)
7	23,38	1,74 (3H, s)	21,06	2,36 (3H, s)
8	127,81		72,46	
9	19,68*	1,70 (3H, s)	31,86	1,58 (3H, s)
10	20,15*	1,70 (3H, s)	31,86	1,58(3H, s)
OH				2,05 (sl)

*Sinais podem ser invertidos.

7.4 Derivados reacionais

No intuito de comprovação estrutural, assim como, para destacar a química em si, algumas reações químicas foram efetuadas na preparação de derivados a partir de alguns triterpenos.

7.4.1 PHB-02aOAc/PHB-02bOAc

A mistura PHB-02a (β -amirina)/PHB-02b (α -amirina) foi submetida à reação de acetilação com anidrido acético e trietilamina (Item 10.10.1, p. 184) à temperatura ambiente fornecendo o produto (PHB-02aOAc/PHB-02bOAc, na proporção relativa, aproximada, de 1:1, respectivamente, determinado pelo método de RMN¹H), com rendimento de 86,3% (Fig. 7.192). O espectro de massa (Fig. 7.193, p. 150) do produto, obtido por impacto eletrônico (70 eV), apresentou íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 468 (42 unidades de massa a mais que PHB-02a/PHB-02b) permitindo estabelecer a fórmula molecular C₃₂H₅₂O₂, de PHB-02aOAc/PHB-02bOAc. Os espectros de RMN ¹³C HBBDD (Fig. 7.194, p. 150) e o DEPT 135° (Fig. 7.195, p. 151), evidenciaram os sinais dos carbonos, inclusive, dois em d_C 171,01 e 171,21 indicativos da função éster (Tab. 7.18, p. 167). O espectro de RMN ¹H (Fig. 7.196, p. 151) exibiu como destaque, singlete intenso em d_H 2,04 (3H, s) característico dos hidrogênios metílicos de grupos acetoxila e o sinal em d_H 4,50 (1H, m), devido ao hidrogênio carbinólico H-3.

Assim, os dados espectrais confirmaram a formação do acetato de β -amirina (PHB-02aOAc) e o acetato de α -amirina (PHB-02bOAc).

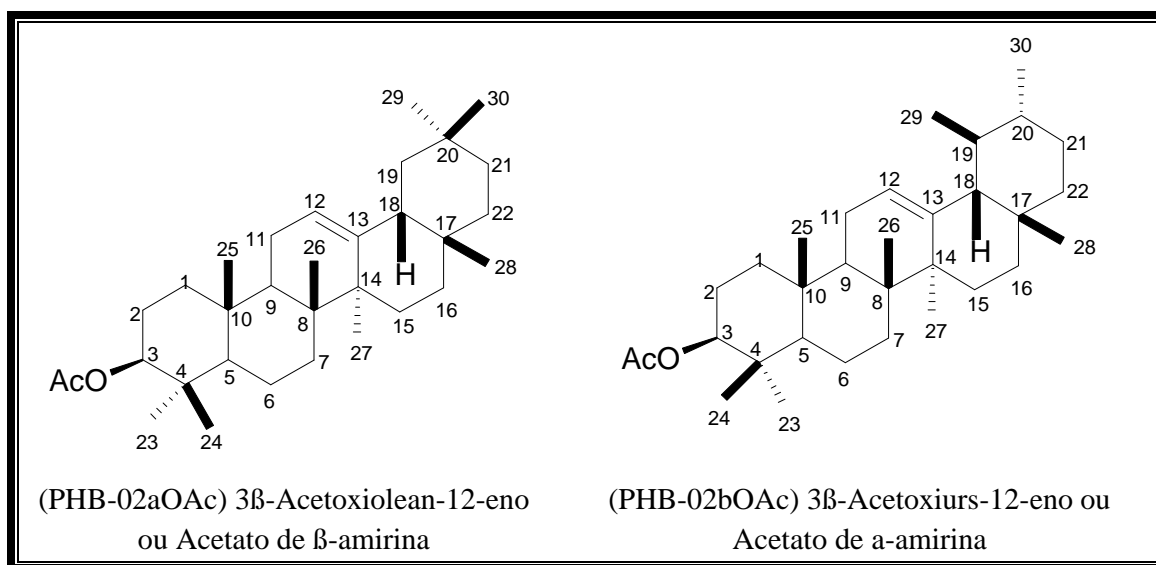


Figura 7.192 - Estrutura molecular de PHB-02aOAc e PHB-02bOAc.

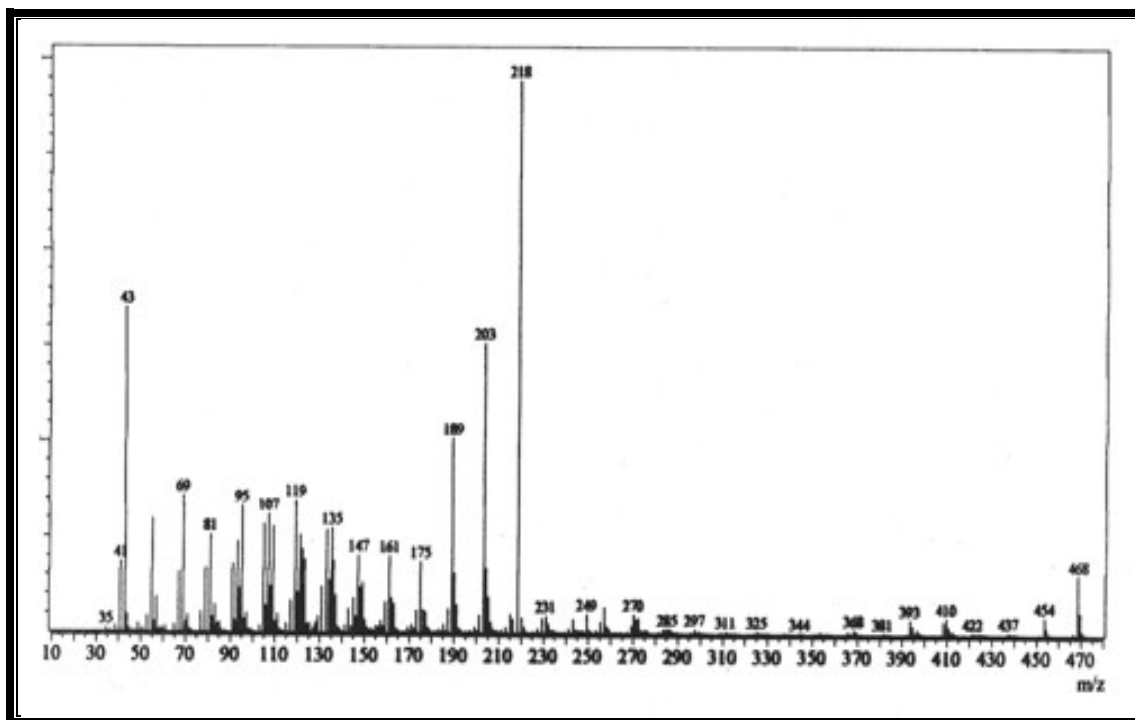


Figura 7.193 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-02aOAc/PHB-02bOAc.

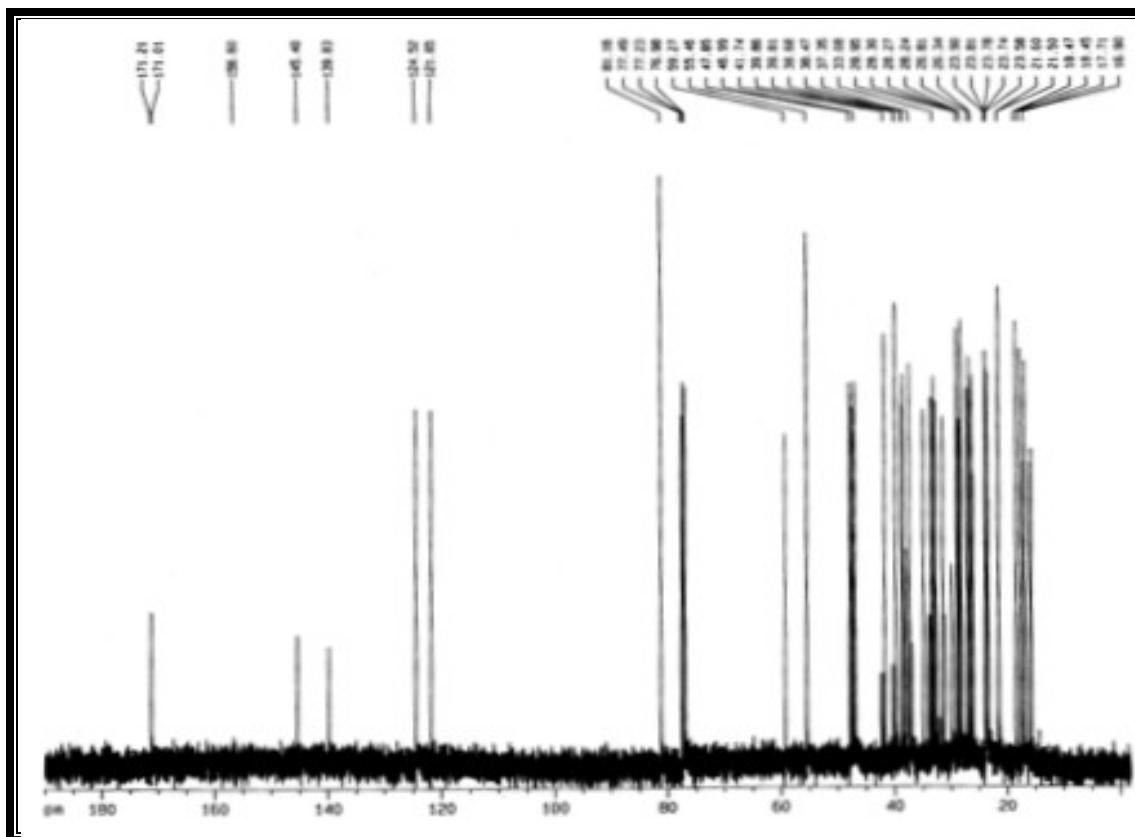


Figura 7.194 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02aOAc/PHB-02bOAc.

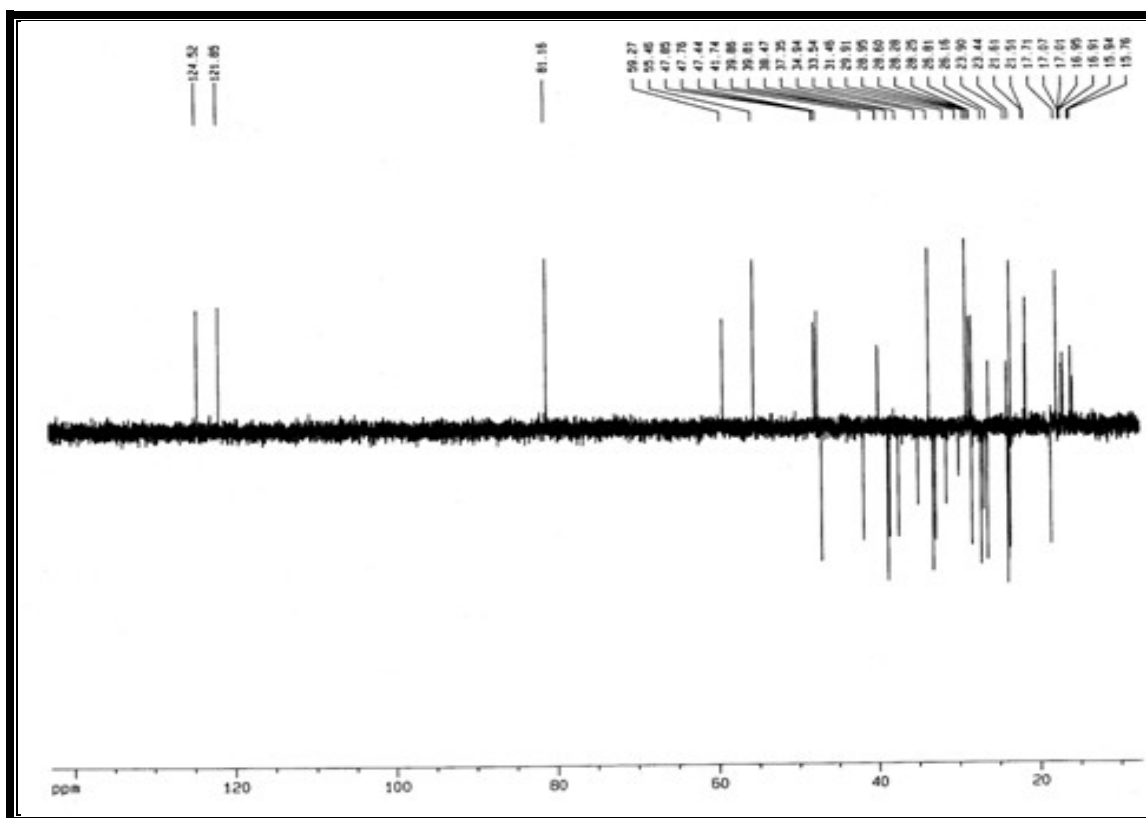


Figura 7.195 - Espectro RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl₃) de PHB-02aOAc/PHB-02bOAc.

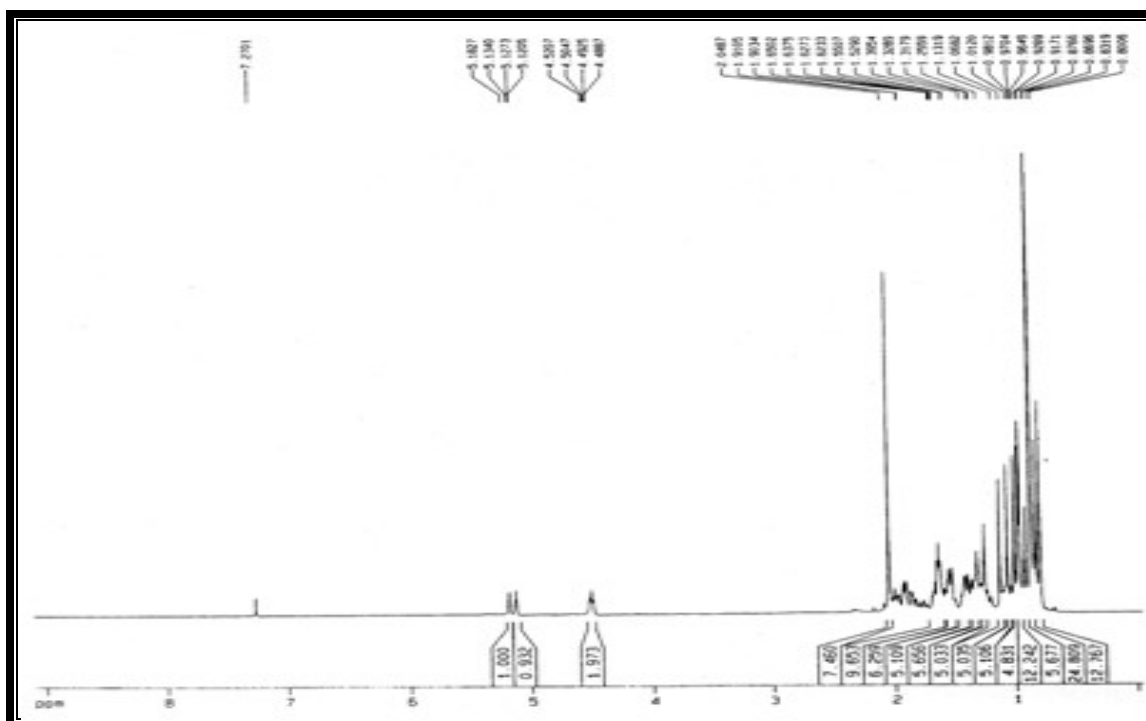


Figura 7.196 - Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de PHB-02aOAc/PHB-02bOAc.

7.4.2 PHB-07aOAc/PHB-07bOAc

Os triterpenos isômeros PHB-07a e PHB-07b foram submetidos à reação de acetilação (Item 10.10.2, p. 186) com anidrido acético em presença de piridina fornecendo produto bruto (PHB-07aOAc/PHB-07bOAc, na proporção relativa, aproximada, de 1,7:1,0, respectivamente, determinado pelo método de RMN¹H), com rendimento de 91% (Fig. 7.197). O espectro de massa desse produto (Fig. 7.198, p. 153), obtido por impacto eletrônico (70 eV), mostrou pico do íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 526 (84 unidades de massa a mais que PHB-07a/PHB-07b), compatível com a fórmula molecular C₃₄H₅₄O₄. Os espectros de RMN ¹³C HBBDD (Fig.7.199, p. 153) e DEPT 135° (Fig. 7.200, p. 154) evidenciaram os sinais de todos os carbonos, inclusive dois quase superpostos (d_C 171,19/171,00) devido aos carbonos da função éster (Tab. 7.18, p. 167). O espectro de RMN ¹H (Fig. 7.201, p. 154), revelou dois sinais intensos e simples em d_H 2,06 (3H, s) e d_H 2,05 (3H, s) característicos dos hidrogênios metílicos de grupos acetoxila, além, dos sinais, relativamente desblindados, dos hidrogênios carbinólicos H-3 e H-16 em d_H 4,50 (1H, sl) e d_H 5,46 (1H, sl), respectivamente.

Esses dados espectrais confirmaram a formação dos acetatos PHB-07aOAc e PHB-07bOAc.

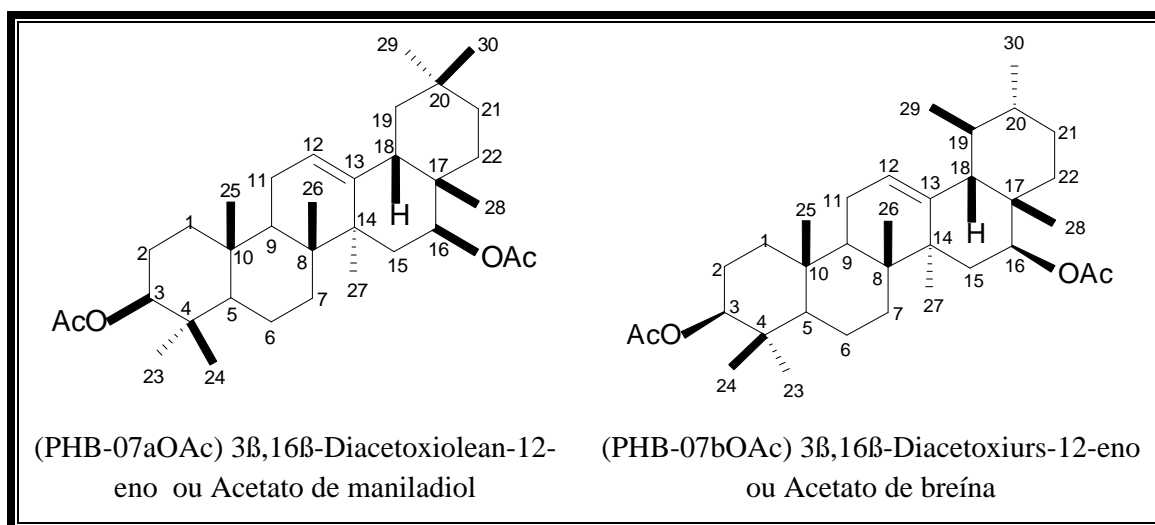


Figura 7.197 - Estrutura molecular de PHB-07aOAc e PHB-07bOAc.

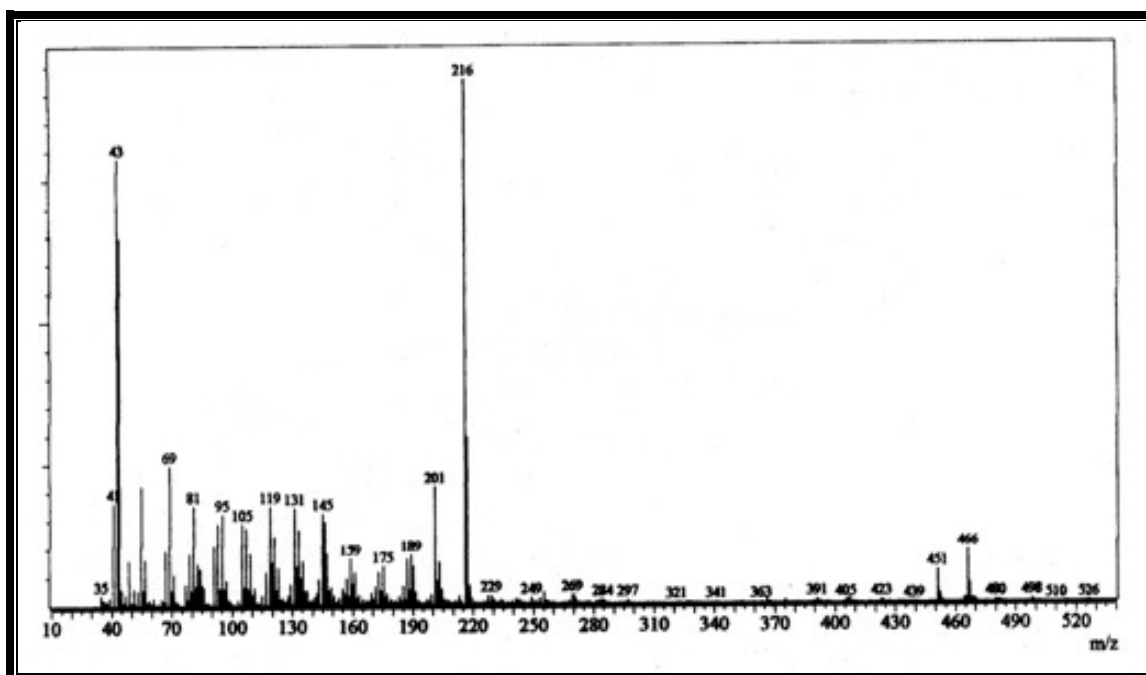


Figura 7.198 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-07aOAc/PHB-07bOAc.

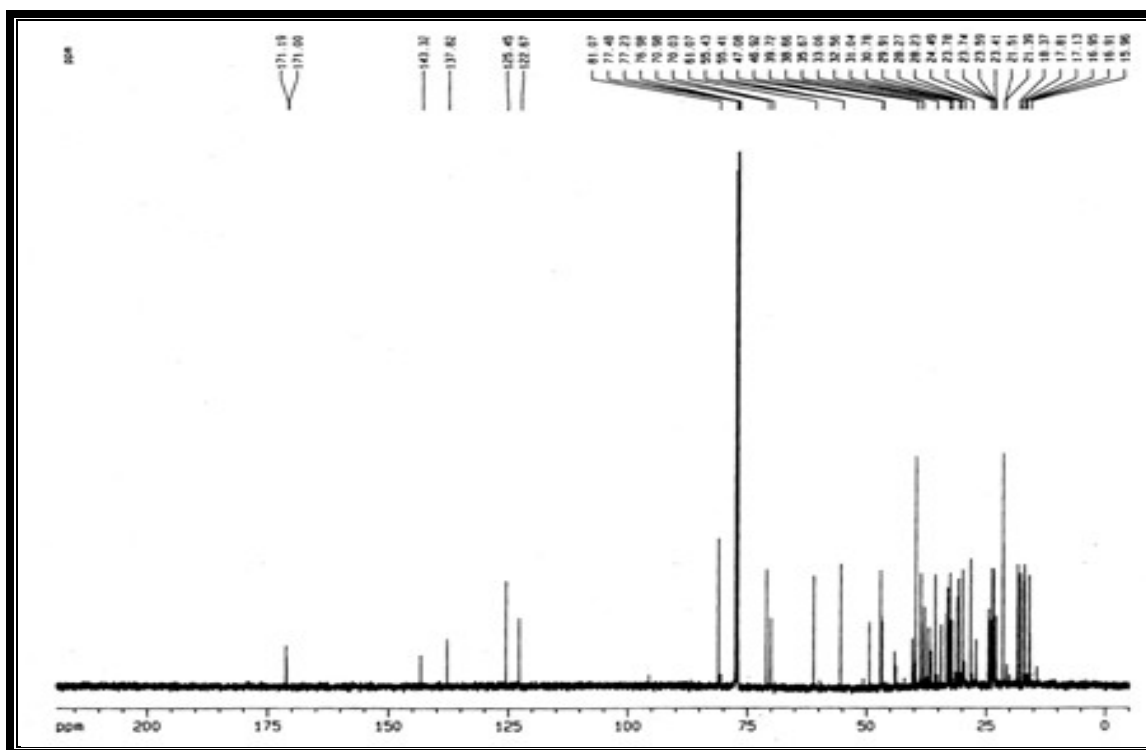


Figura 7.199- Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-07aOAc/PHB-07bOAc.

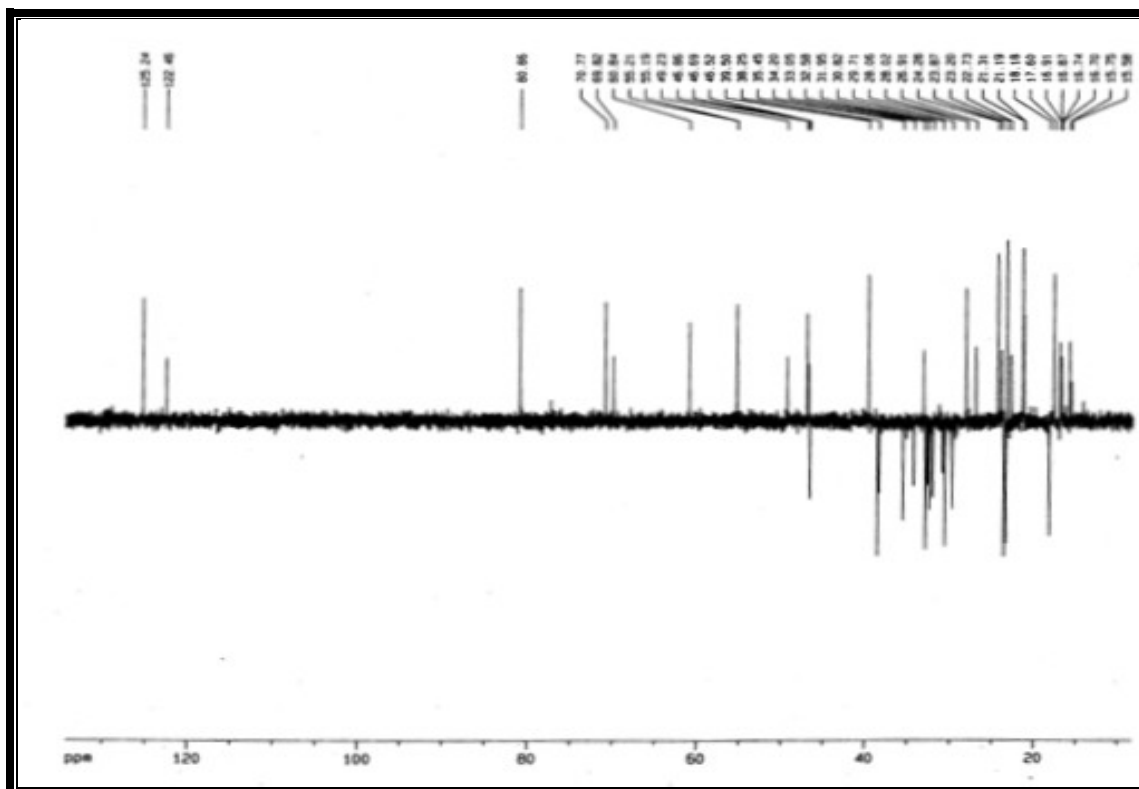


Figura 7.200 - Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl₃) de PHB-07aOAc/PHB-07bOAc.

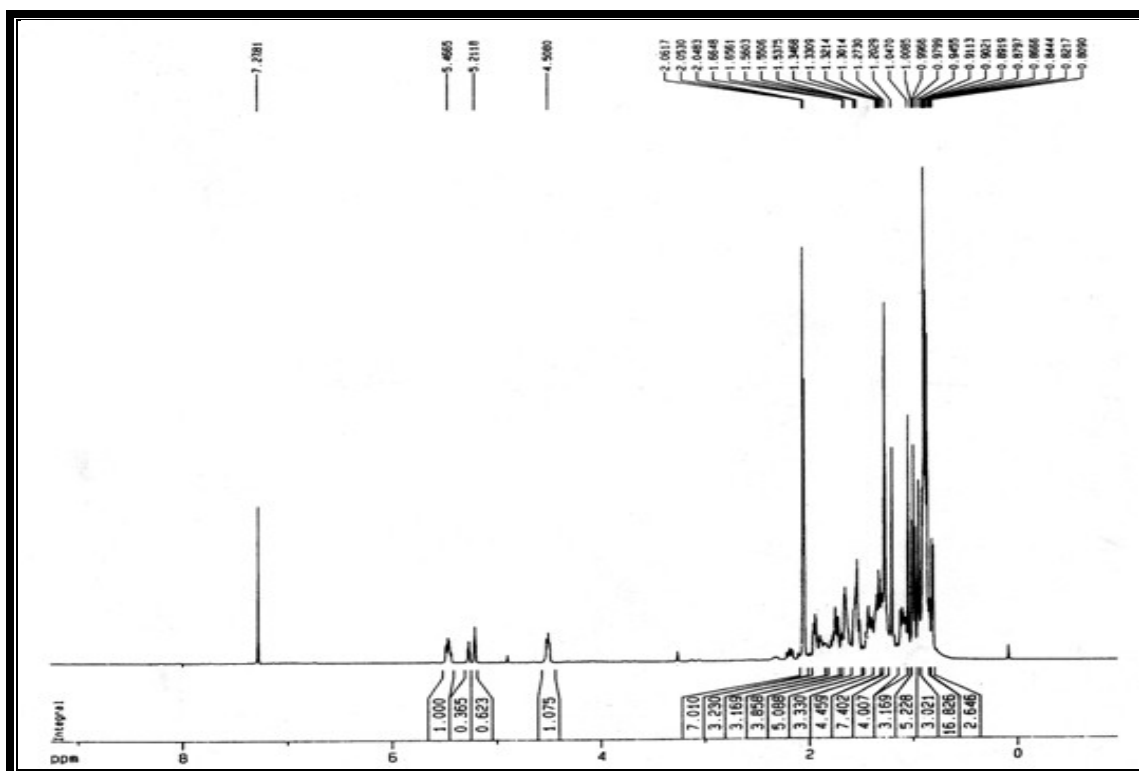


Figura 7.201 - Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de PHB-07aOAc/PHB-07bOAc.

7.4.3 PHU-06OAc

O triterpeno o ácido 3a-hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico (PHU-06) foi submetido à reação com anidrido acético em piridina, à temperatura ambiente por 24 horas (Item 10.10.3, p. 186), obtendo o produto da reação com rendimento de 62,4% (Fig. 7.202). O espectro de massa do produto acetilado (Fig. 7.203, p. 156), obtido por impacto eletrônico (70 eV), revelou pico do íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 498 (42 unidades de massa a mais que PHU-06), permitindo deduzir a fórmula molecular $C_{32}H_{50}O_4$ de PHU-06OAc. Os espectros de RMN ^{13}C HBBD (Fig. 7.204, p. 156) e o DEPT 135° (Fig. 7.205, p. 157), revelaram sinal em d_C 170,9 atribuído ao carbono carbonílico da função éster (Tab. 7.18, p. 167). O espectro de RMN 1H (Fig. 7.206, p. 157), registrou, como detalhes, um sinal simples e intenso em d_H 2,04 (3H, s) característico de hidrogênios metílicos de grupo acetoxila e o sinal em d_H 4,65 (1H, m) relacionado ao hidrogênio carbinólico H-3.

Assim, os dados espectrais confirmaram a formação do acetato PHU-06OAc.

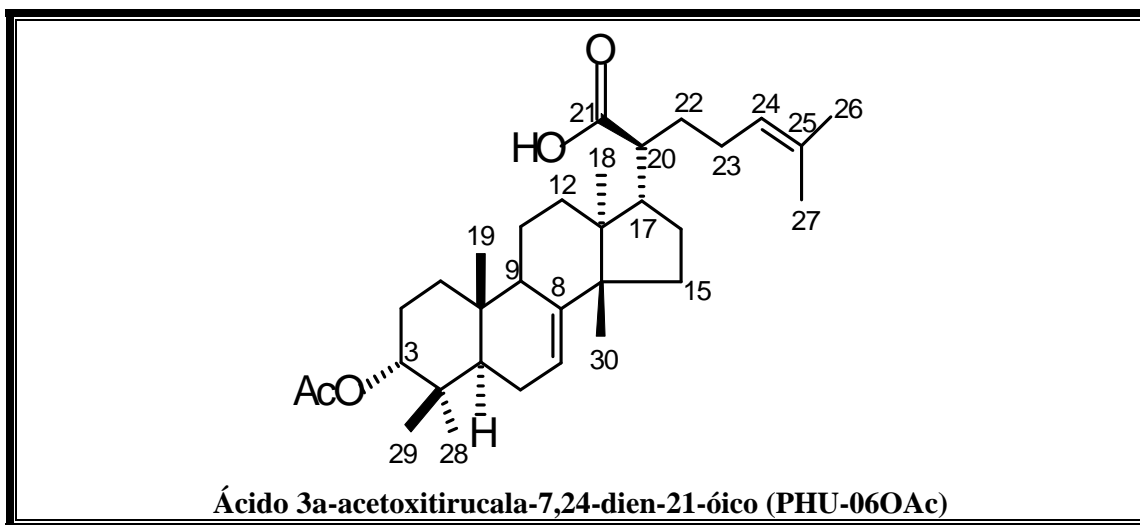


Figura 7.202 - Estrutura molecular de PHU-06OAc.

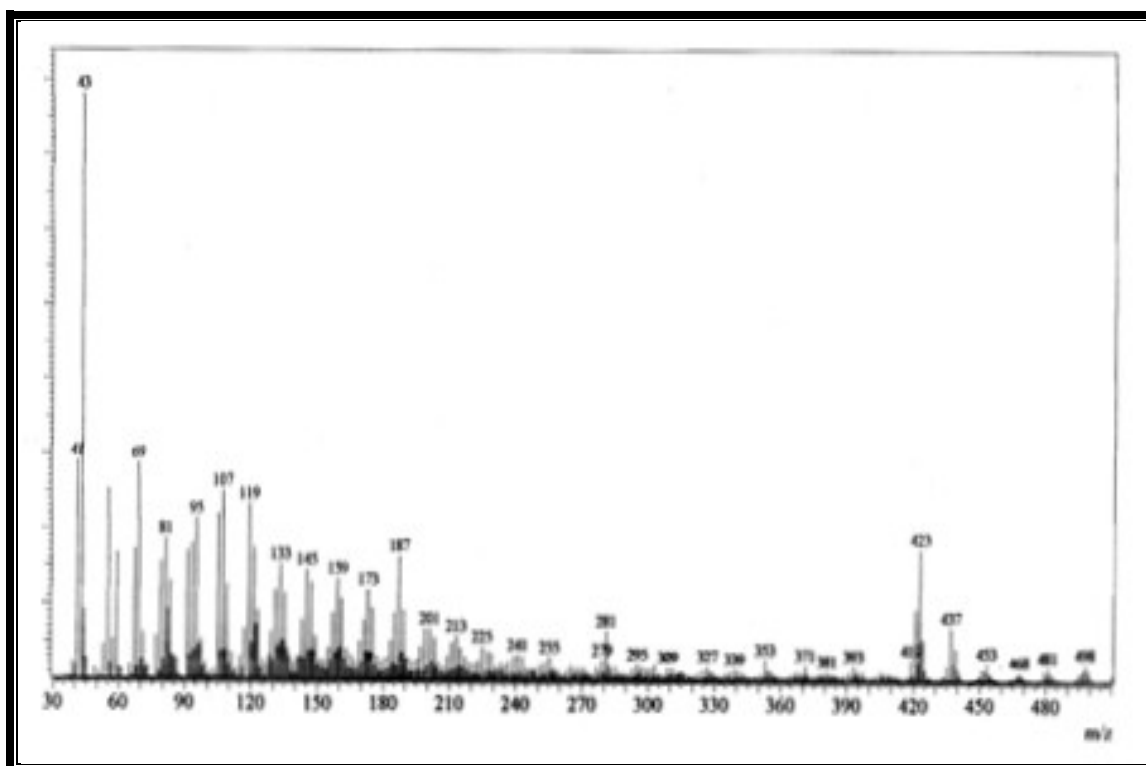


Figura 7.203 - Espectro de massa (70 eV) de PHU-06OAc.

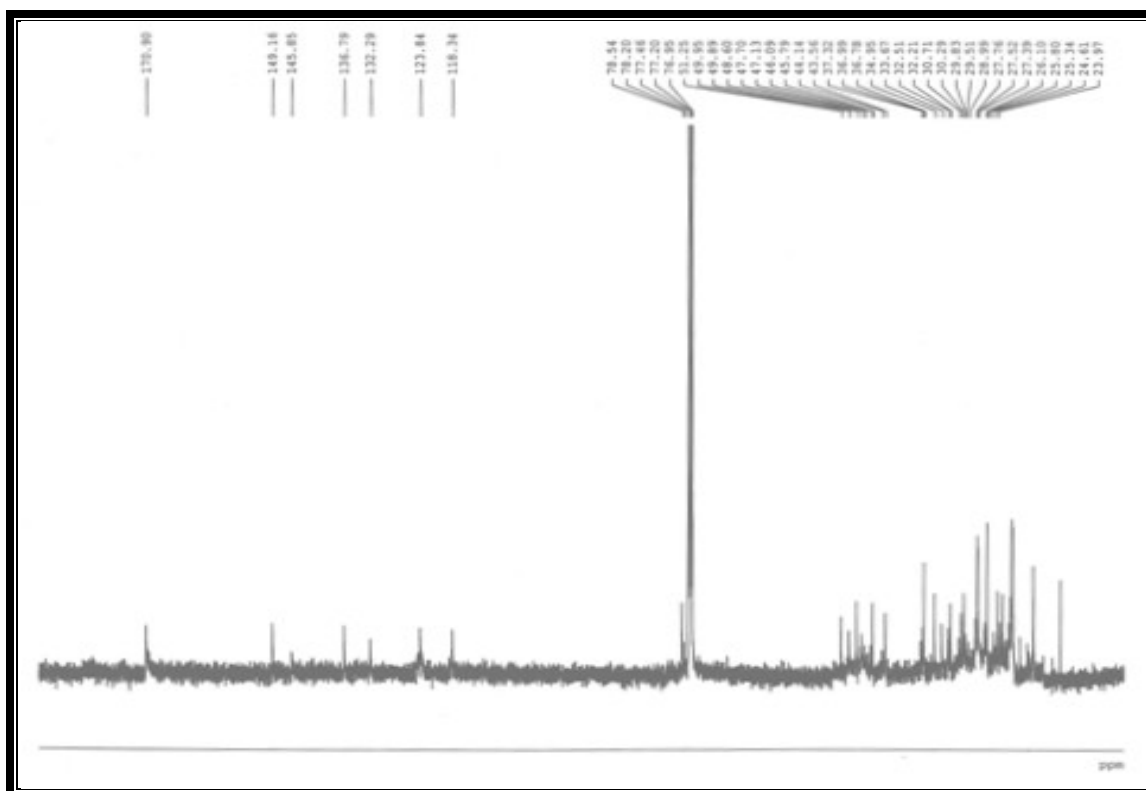


Figura 7.204 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHU-06OAc.

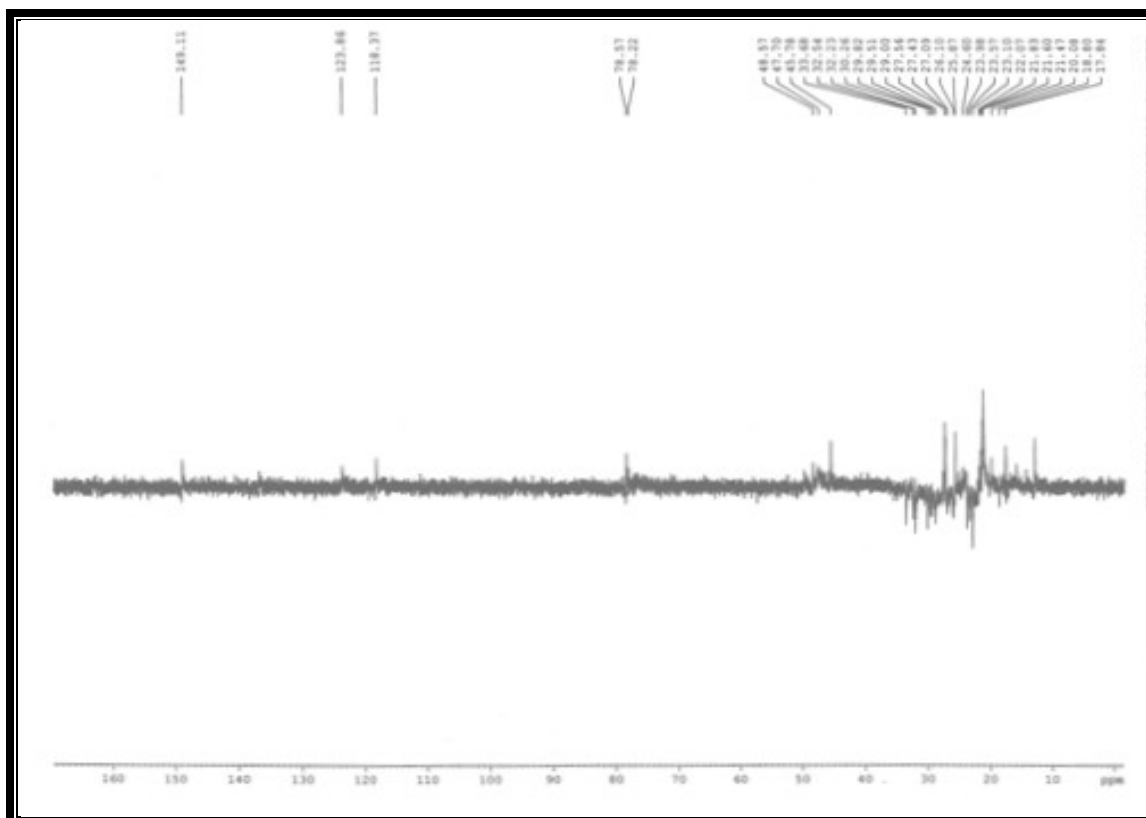


Figura 7.205 – Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl₃) de PHU-06OAc.

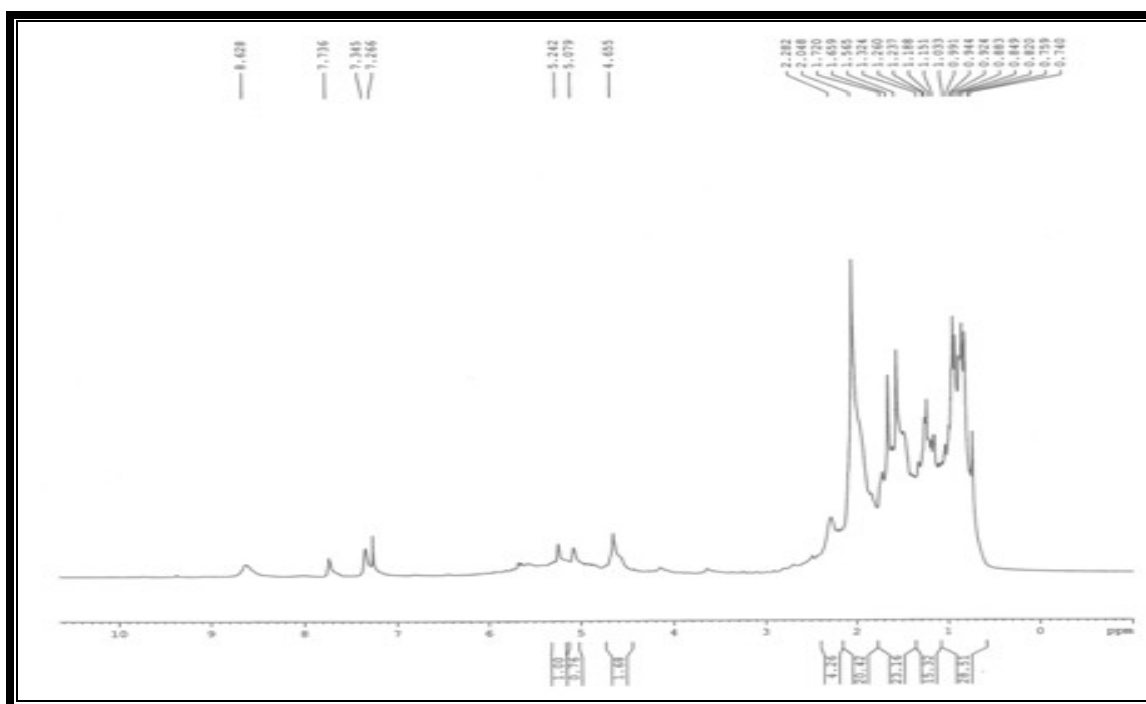


Figura 7.206 - Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de PHU-06OAc.

7.4.4 PHB-02aOxi/PHB-02bOxi

Os triterpenos isômeros PHB-02a e PHB-02b foram submetidos à reação de oxidação com clorocromato de piridina (PCC) à temperatura ambiente (Item 10.10.4, p. 186) fornecendo produto bruto (PHB-02aOxi/PHB-02bOxi, na proporção relativa, aproximada, de 1,2:1,0, respectivamente, determinado pelo método de RMN¹H), com rendimento de 98% (Fig. 7.207). O espectro de massa do produto (Fig. 7.208, p. 159), obtido por impacto eletrônico (70 eV), apresentou pico do íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 424 (2 unidades de massa a menos que PHB-02a/PHB-02b), permitindo estabelecer a fórmula molecular C₃₀H₄₈O. Os espectros de RMN ¹³C HBBDD (Fig. 7.209, p. 159) e DEPT 135° (Fig. 7.210, p. 160) que permitiram reconhecer o padrão de hidrogenação de cada carbono, não apresentaram os sinais (d_C 79,22/79,25) relativo aos carbonos metínicos oxigenados, observados nos espectros de PHB-02a/PHB-02b, mas, revelaram o sinal (d_C 218,0) devido à função cetona (Tab. 7.18, p. 167). No espectro de RMN ¹H (Fig. 7.211, p. 160) foi ausente, como esperado, o sinal em d_H 3,22 referente ao hidrogênio metínico (H-3), que foi observado no correspondente espectro de PHB-02a/PHB-02b.

Assim, os dados espectrais confirmaram a formação de β-amirenona (PHB-02aOxi) e da α-amirenona (PHB-02bOxi).

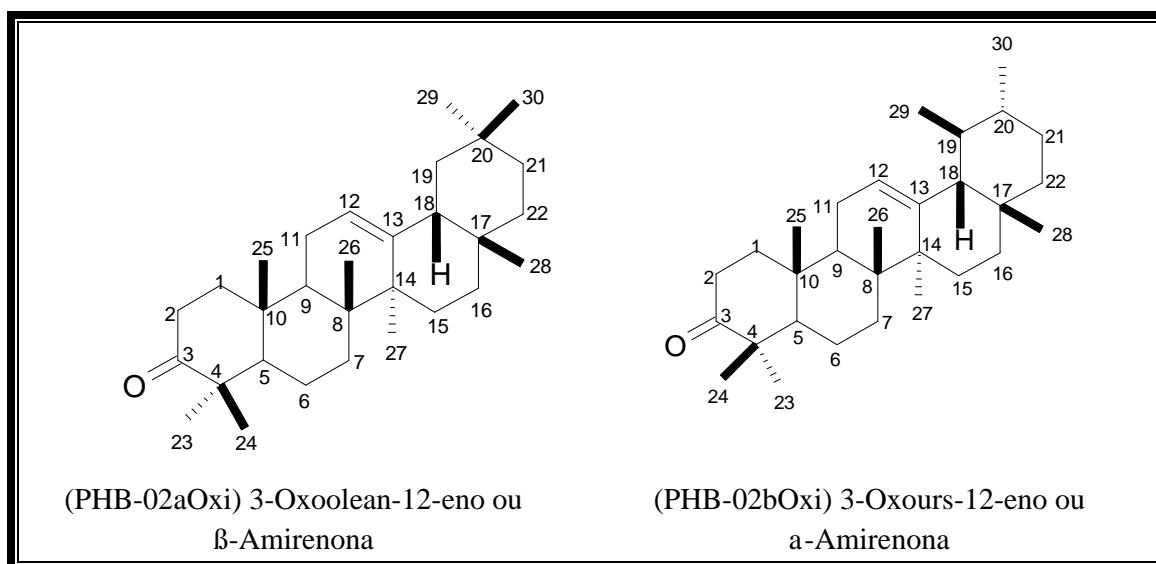


Figura 7.207 - Estrutura molecular de PHB-02aOxi e PHB-02bOxi.

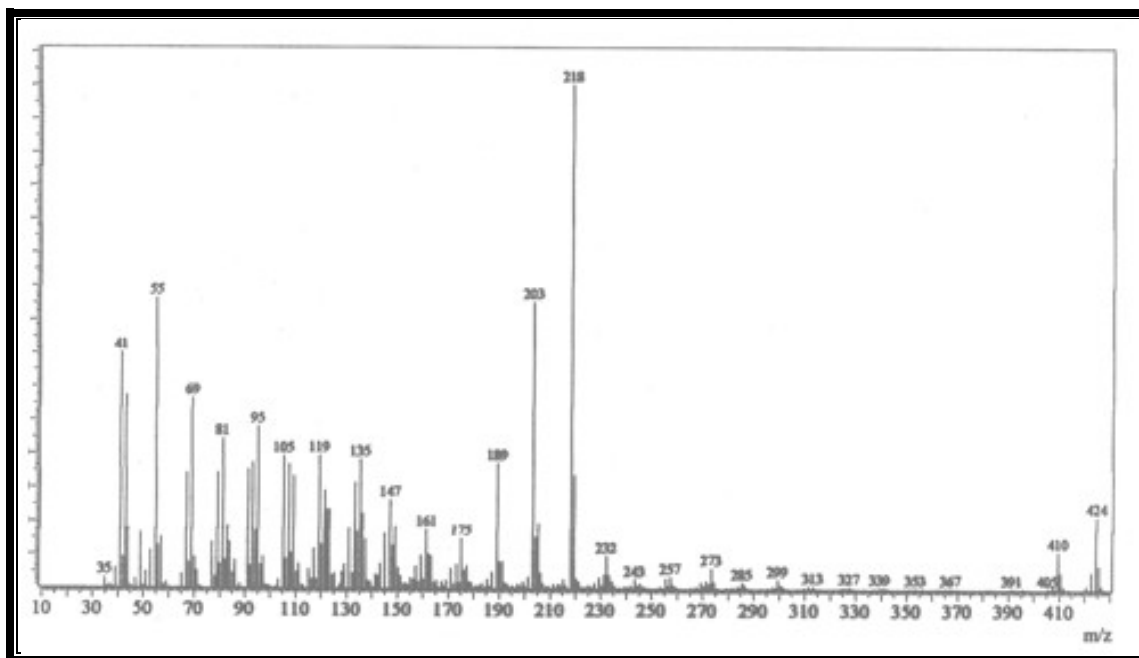


Figura 7.208 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-02aOxi/PHB-02bOxi.

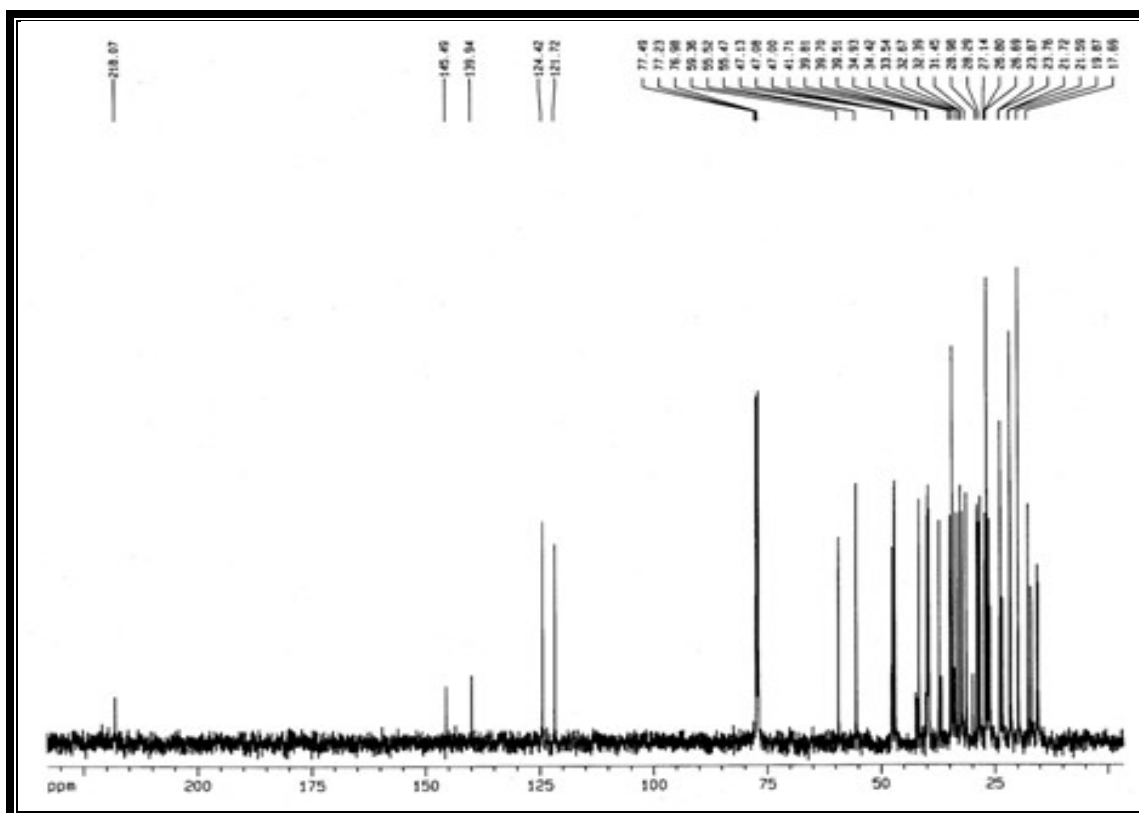


Figura 7.209- Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02aOxi/PHB-02bOxi.

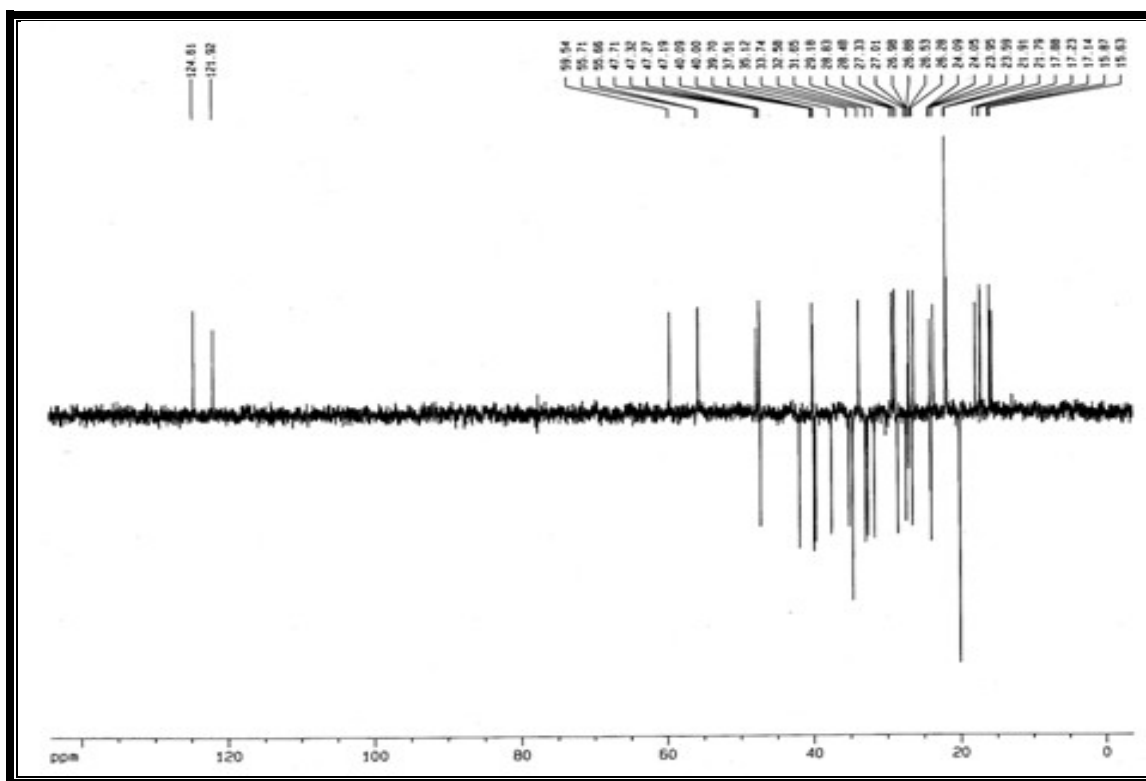


Figura 7.210 - Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl₃) de PHB-02aOxi/PHB-02bOxi.

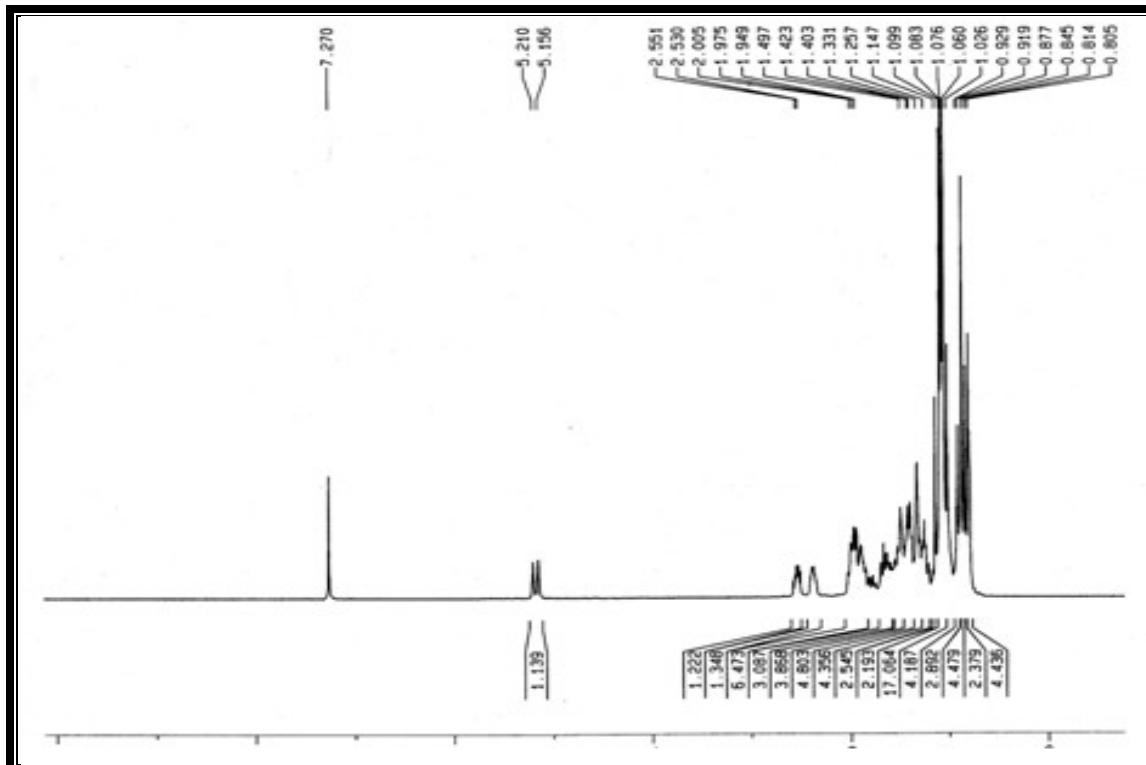


Figura 7.211 - Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de PHB-02aOxi/PHB-02bOxi.

7.4.5 PHB-02aOxima/PHB-02bOxima

O produto PHB-02aOxi/PHB-02bOxid foi submetido à reação com cloridrato de hidroxilamina ($\text{H}_2\text{NOH.HCl}$) sob refluxo por 6 horas (Item 10.10.5 p. 187) fornecendo produto bruto (PHB-02aOxima/PHB-02bOxima, na proporção relativa, aproximada, de 1:1, respectivamente, determinado pelo método de RMN¹H), com rendimento de 80,9% (Fig. 7.212). O espectro de massa do produto da reação (Fig. 7.213, p. 162), obtido por impacto eletrônico (70 eV), apresentou pico do íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 439 (15 unidades de massa a mais que PHB-02aOxid/PHB-02bOxid), permitindo estabelecer a fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{NO}$. Nos espectros de RMN ¹³C HBBD (Fig. 7.214, p. 162) e DEPT 135° (Fig. 7.215, p. 163) não foram registrados o sinal relativo ao carbono da função cetona (δ_{C} 218,0) como no espectro de PHB-02a/PHB-02b, mas, foi revelado o sinal em δ_{C} 167,9 atribuído ao carbono quaternário sp^2 (C-3), típico da função oxima (Tab. 7.18, p. 167). O espectro de RMN ¹H (Fig. 7.216, p. 163) apresentou dois multipletos, um em δ_{H} 3,09 (1H, m, H-2eq) e o outro em 2,20 (1H, m, H-2ax), característicos de hidrogênios próximos de carbono tipo sp^2 .

Assim, os dados espectrais confirmaram a formação da oxima da β -amirina (PHB-02aOxima) e da oxima da α -amirina (PHB-02bOxima). A comparação dos dados de RMN ¹³C da β -amirenona (PHB-02aOxid) e da α -amirenona (PHB-02bOxid) permitiu estabelecer os deslocamentos químicos dos átomos de carbonos das oximas PHB-02aOxima e PHB-02bOxima (Tab. 7.18, Pág. 167).

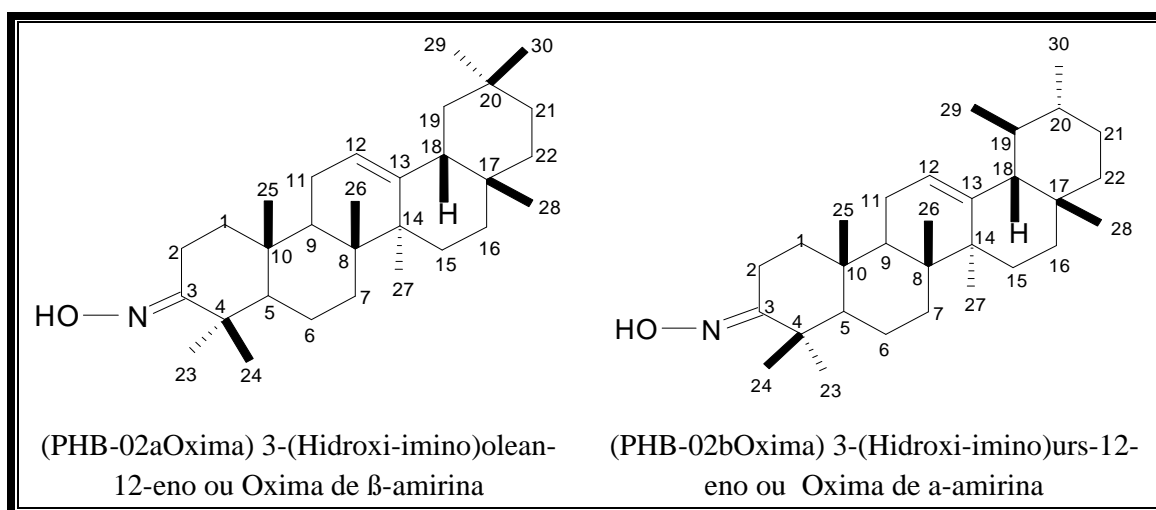


Figura 7.212 - Estrutura molecular de PHB-02aOxima e PHB-02bOxima.

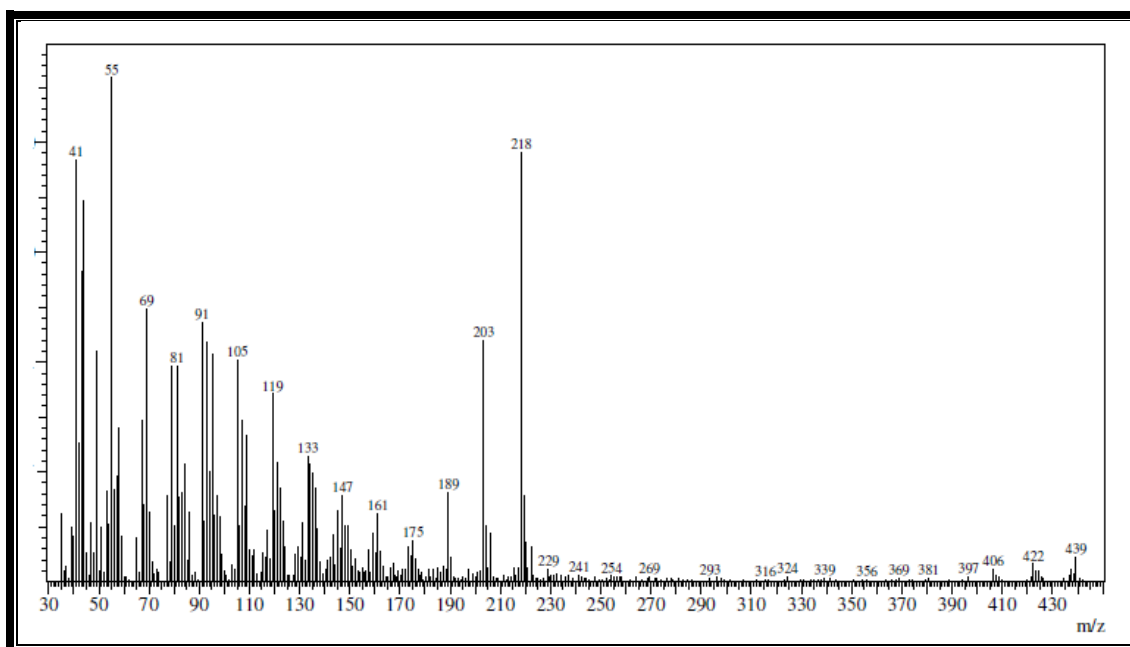


Figura 7.213 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-02aOxima/PHB-02bOxima.

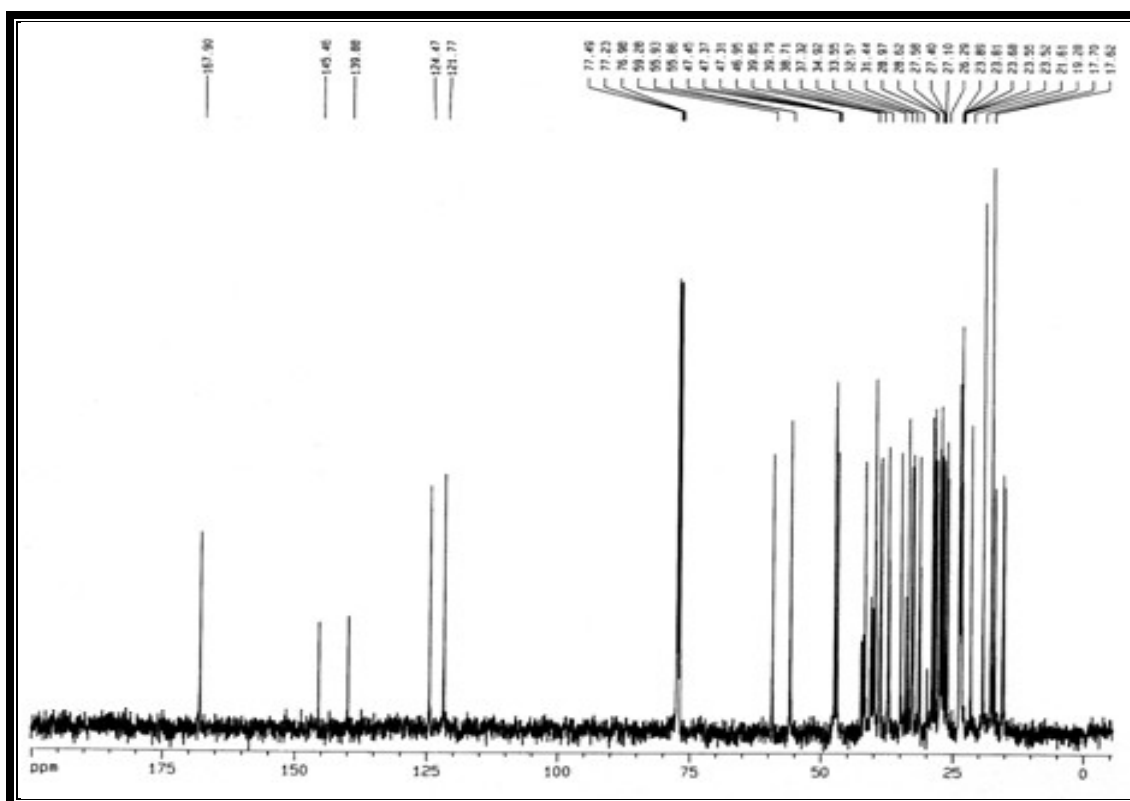


Figura 7.214 - Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-02aOxima/PHB-02bOxima

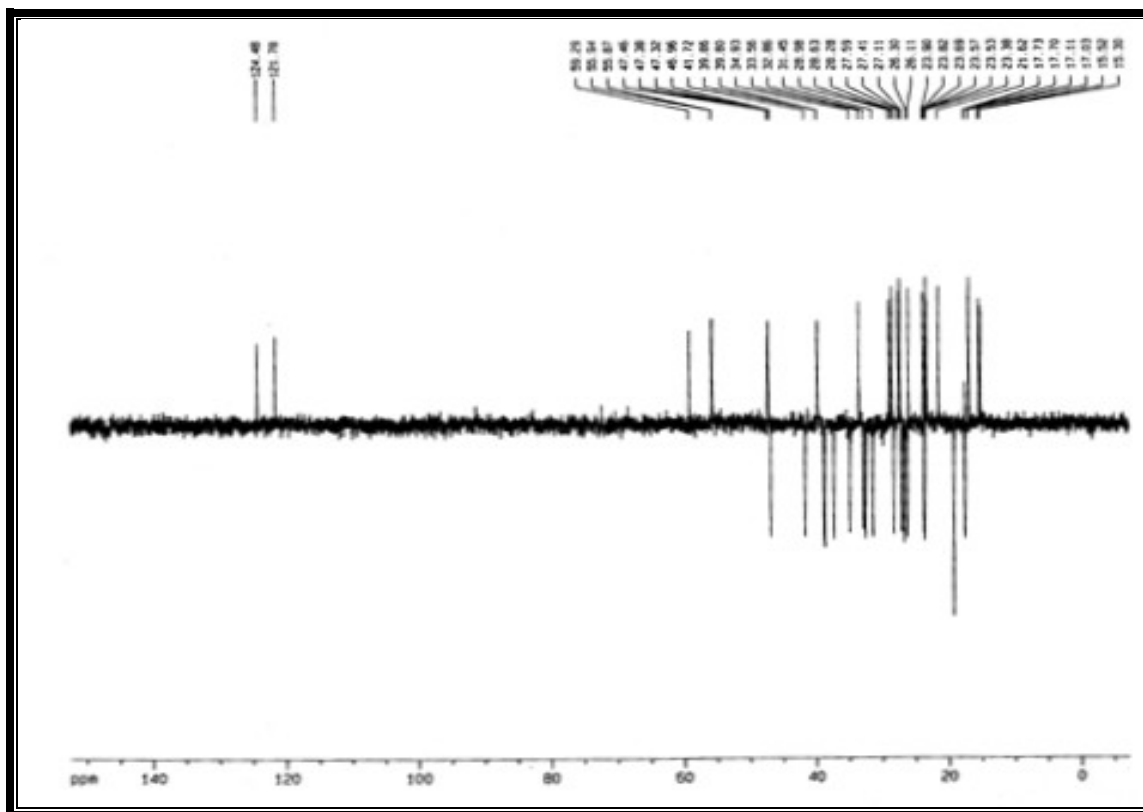


Figura 7.215 - Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl₃) de PHB-02aOxima/PHB-02bOxima.

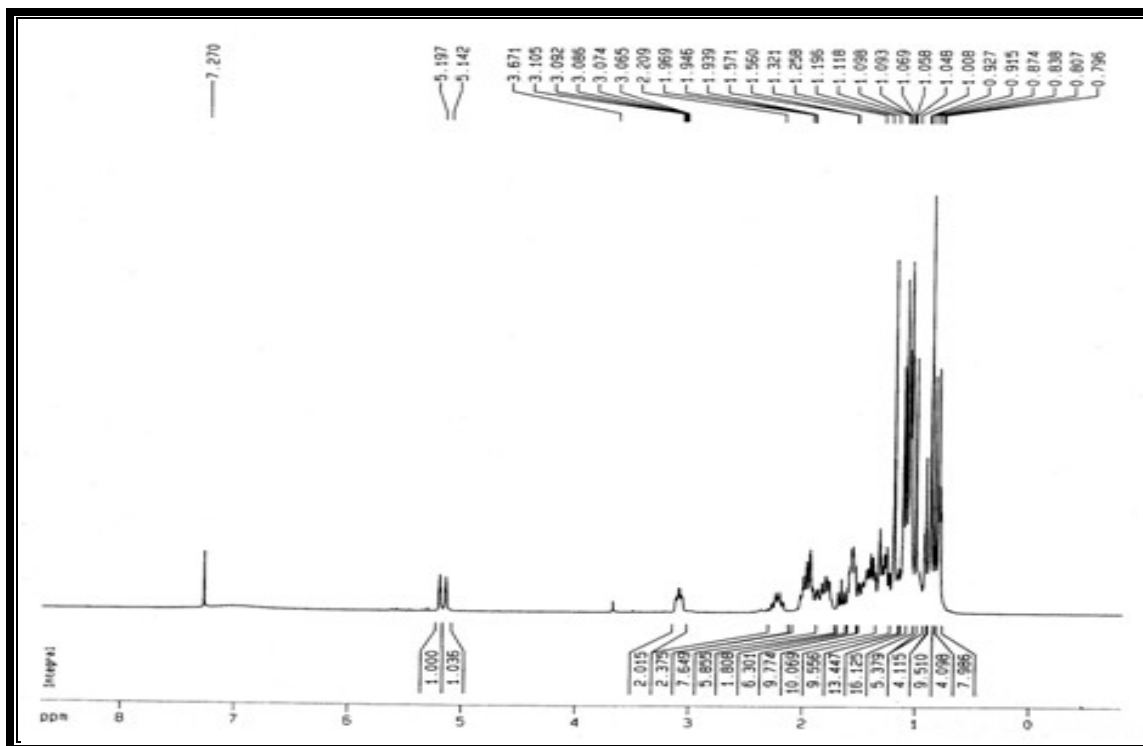


Figura 7.216 - Espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de PHB-02aOxima/PHB-02bOxima.

7.4.6 PHB-03Oxima

O triterpeno ácido 3-oxotirucala-8,24-dien-21-óico (PHB-03) foi submetido à reação com cloridrato de hidroxilamina ($\text{H}_2\text{NOH.HCl}$) sob refluxo por 6 horas (Item 10.10.6, p. 187) fornecendo o produto da reação (Fig. 7.217) com rendimento de 63,1%. O espectro de massa (Fig. 7.218, p. 165), obtido por impacto eletrônico (70 eV), apresentou íon molecular com razão de massa/carga (m/z) 469 (15 unidades de massa a mais que PHB-03), permitindo deduzir a fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{NO}_3$ de PHB-03Oxima. Nos espectros de RMN ^{13}C HBBD (Fig. 7.219, p. 165) e DEPT 135° (Fig. 7.220, p. 166), não foram registrados o sinal relativo ao carbono da função cetona (d_c 218,0) como nos espectros de PHB-03, mas, foi revelado o sinal em d_c 167,7, atribuído ao carbono quaternário sp^2 (C-3) típico da função oxima.

Assim, os dados espectrais confirmaram a formação da oxima (PHB-03Oxima), e comparação com os dados de RMN ^{13}C de PHB-03 permitiu a identificação do deslocamento químico dos átomos de carbonos de PHB-03Oxima (Tab. 7.18, p. 167).

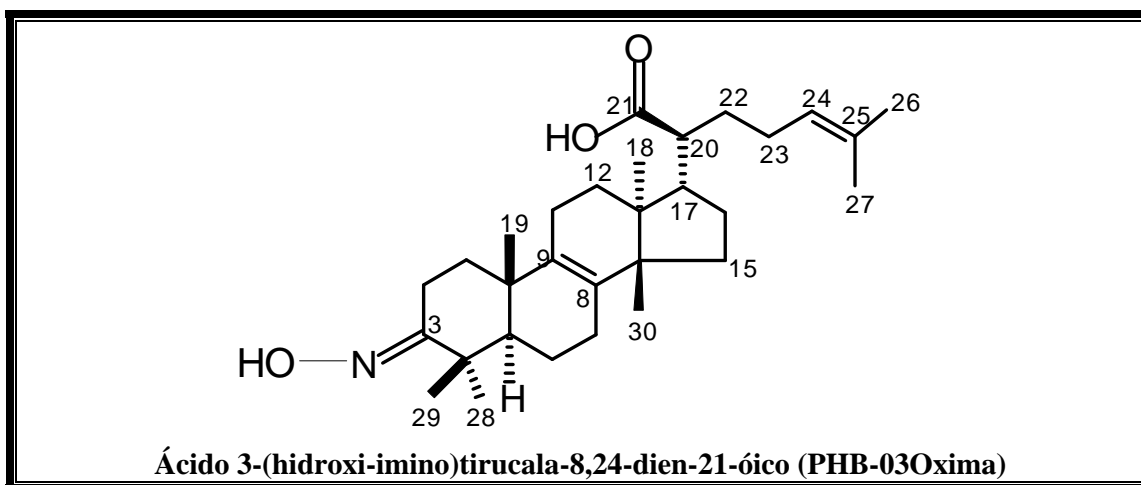


Figura 7.217 - Estrutura molecular de PHB-03Oxima.

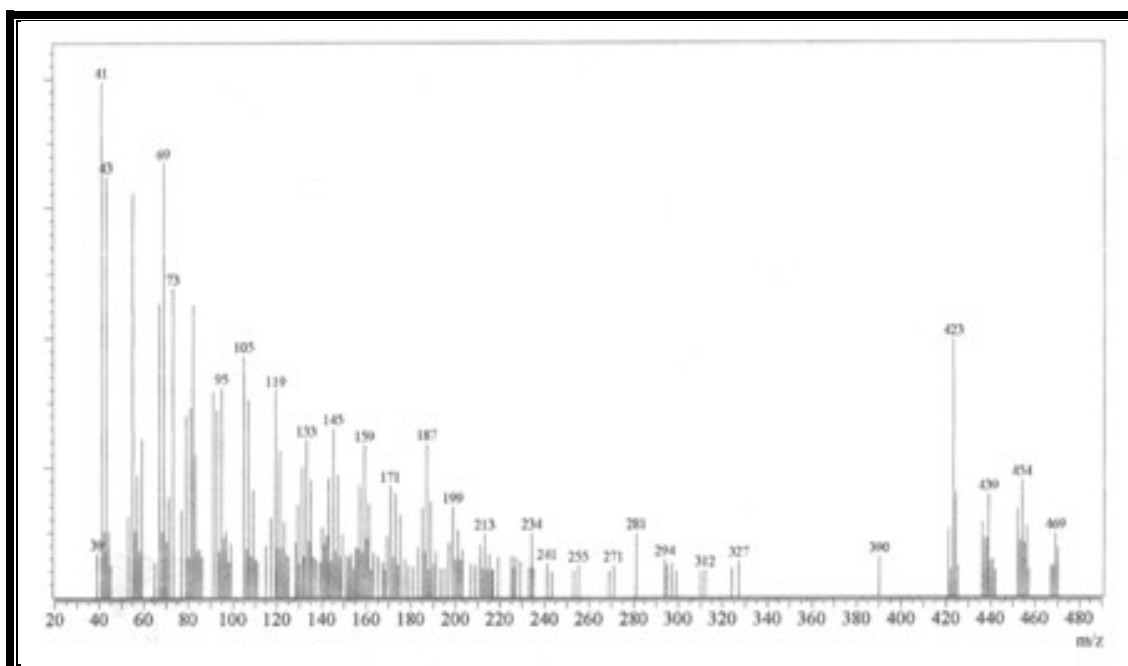


Figura 7.218 - Espectro de massa (70 eV) de PHB-03Oxima.

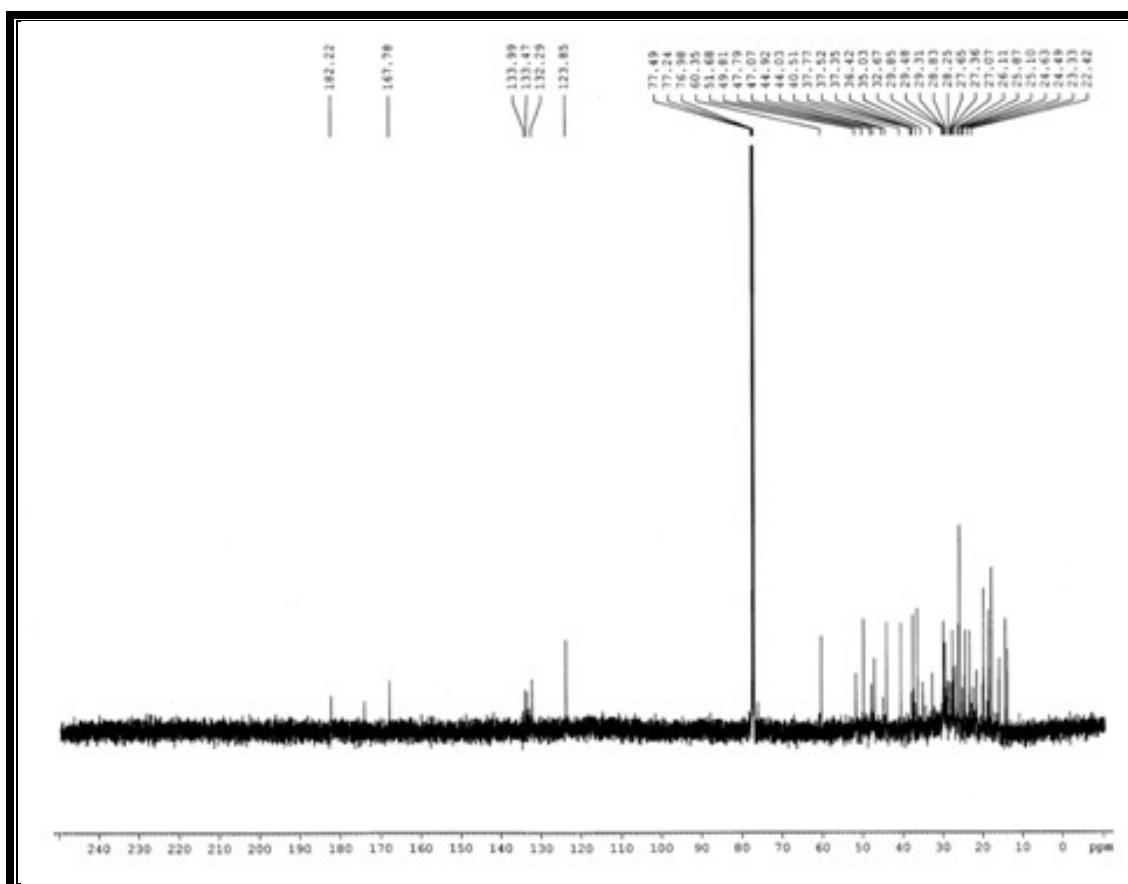


Figura 7.219- Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de PHB-03Oxima.

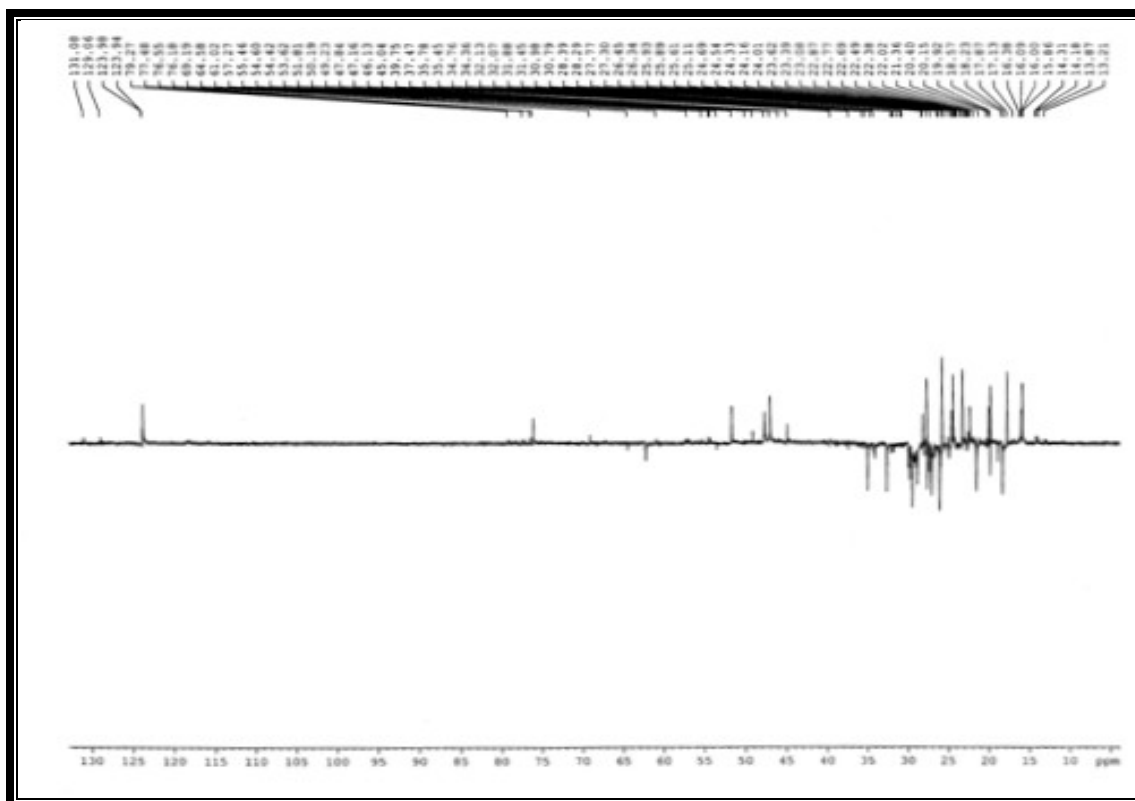


Figura 7.220 - Espectro de RMN - DEPT 135° (125 MHz, CDCl₃) de PHB-03Oxima.

Tabela 7.18 - Dados de RMN ^{13}C dos derivados reacionais.

C	d_C									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	38,4	38,6	38,2	38,4	29,8	39,7	39,8	38,8	38,7	36,4
2	26,3	26,3	23,5	23,3	23,1	34,6	34,6	27,1	27,1	40,5
3	81,1	81,1	80,8	80,8	78,5	218,0	218,0	167,9	167,9	167,7
4	38,9	38,9	36,9	36,9	36,7	46,9	46,9	46,9	46,9	44,0
5	55,4	55,4	55,1	55,2	46,0	55,7	55,6	55,9	55,8	51,6
6	18,4	18,4	18,1	18,1	18,8	20,0	20,0	19,2	19,2	18,6
7	32,7	33,0	32,8	32,5	118,3	32,5	32,8	32,8	32,5	27,0
8	40,0	40,0	40,1	40,3	145,8	39,5	39,5	40,0	40,2	133,9
9	47,7	47,8	46,6	46,8	47,7	47,2	47,3	47,3	47,3	133,4
10	37,0	37,0	37,8	37,6	34,9	36,8	36,8	37,1	37,1	37,5
11	23,7	23,7	23,5	23,5	28,9	24,0	24,0	23,8	23,6	23,3
12	121,8	124,5	122,6	25,2	30,2	121,7	124,4	124,4	121,7	29,4
13	145,4	139,8	143,3	137,8	43,5	145,4	139,9	139,8	145,4	44,9
14	42,5	42,5	44,0	44,1	51,2	41,7	41,7	41,9	42,3	49,8
15	28,2	28,2	31,9	32,3	32,5	27,0	27,3	28,2	28,2	29,8
16	26,8	27,1	69,6	70,7	27,3	26,6	26,5	26,3	26,7	27,6
17	33,9	33,9	34,4	37,9	49,8	34,0	34,0	33,9	32,7	47,0
18	47,4	59,2	49,2	60,8	13,1	47,8	59,4	59,2	47,4	18,9
19	46,9	39,6	46,5	39,4	21,6	47,1	39,9	39,8	46,9	19,8
20	31,4	39,8	29,5	39,4	48,6	31,2	40,0	39,8	31,2	47,7
21	34,9	31,4	34,1	30,5		35,1	31,6	31,4	34,9	182,2
22	37,3	41,7	29,7	35,4	30,7	37,5	41,9	41,7	37,3	32,6
23	23,9	23,4	28,0	28,0	23,9	26,2	26,2	27,5	27,4	25,8
24	15,7	15,9	16,6	16,7	123,9	15,6	15,8	15,3	15,3	123,8
25	16,9	16,9	15,5	15,7	132,2	15,6	17,2	15,5	15,5	132,2
26	17,0	17,0	16,8	16,9	17,8	17,8	17,8	17,1	17,0	17,8
27	26,1	23,5	26,9	24,7	25,8	24,0	23,5	23,3	26,1	24,6
28	28,3	28,6	21,3	23,8	27,8	28,1	28,8	28,9	28,6	26,1
29	33,5	17,7	33,0	17,6	22,0	33,7	17,1	17,7	33,5	21,6
30	23,4	21,5	24,2	21,3	27,5	23,9	21,9	21,6	23,5	24,4
MeC	28,9	28,9	23,7	23,2						
MeC			23,7	23,2	21,8					
Ac	171,0	171,2	171,0	171,1	170,9					
Ac			171,0	171,1						

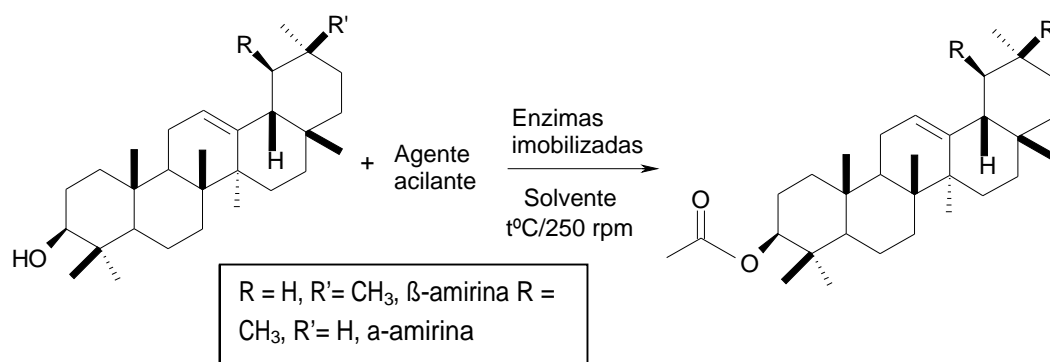
1-PHB-02aOAc, 2-PHB-02bOAc, 3-PHB-07aOAc, 4-PHB-07bOAc, 5- PHU-06OAc, 6-PHB-02aOxi, 7-PHB-02bOxi, 8-PHB-02aOxima, 9-PHB-02bOxima, 10-PHB-03Oxima.

CAPÍTULO 8.

ACETILAÇÃO ENZIMÁTICA

8. ACETILAÇÃO ENZIMÁTICA

Tendo em vista a disponibilidade de β -amirina/a-amirina, face à grande quantidade isolada, foi averiguado o potencial como biocatalisador, das enzimas da resina do *P. hebetatum* (PHB) imobilizadas em alginato, frente à reação de acetilação. A reação foi efetuada em dois diferentes solventes (hexano e éter etílico) tendo o anidrido acético como agente acilante (Esq. 8.13). Para efeito de comparação, foi realizada a reação de acetilação de β -amirina/a-amirina em presença de anidrido acético e trietilamina (Item 10.10.1, p. 184) e registrado o espectro de RMN ^1H (Fig. 7.198, p. 151) do produto. Como comprovação da ação biocatalítica do complexo enzimático, foi realizado o branco nas mesmas condições e na ausência do biocatalisador, não detectando a presença do radical acetoxila pelo método de RMN ^1H considerando, portanto abaixo de 5%.



Esquema 8.13 - Esterificação enzimática da mistura β , α -amirina usando como biocatalisador o complexo enzimático imobilizado.

8.1 Reação de acetilação via complexo enzimático do *P. hebetatum* Daly

A reação de acetilação usando 21,9 μL (0,234 mmol) do agente acilante (anidrido acético), 50 mg (0,117 mmol) do substrato (β -amirina/a-amirina), 200 mg do complexo enzimático (Enz. do *P. hebetatum*) e 5 mL de solvente (hexano), à temperatura ambiente por 120 horas, levou a formação do acetato com uma conversão de 15,3% (determinado com base no espectro de RMN ^1H).

A obtenção do acetato foi atestada pelo espectro de RMN ^1H (Fig. 8.221, p. 169) que revelou um sinal em d_{H} 4,50, atribuído ao hidrogênio metínico (H-3) ligado a carbono oxigenado (C-3), assim como, o singlete em d_{H} 2,19, característico, dos hidrogênios metílicos

do grupo acetoxila. Por sua vez, o espectro de RMN ^{13}C HBBD (Fig. 8.222, p. 169), exibiu sinal em δ_{C} 171,21 devido ao carbono carbonílico de éster e sinal em δ_{C} 81,17, do carbono C-3 que sustenta o grupo acetoxila.

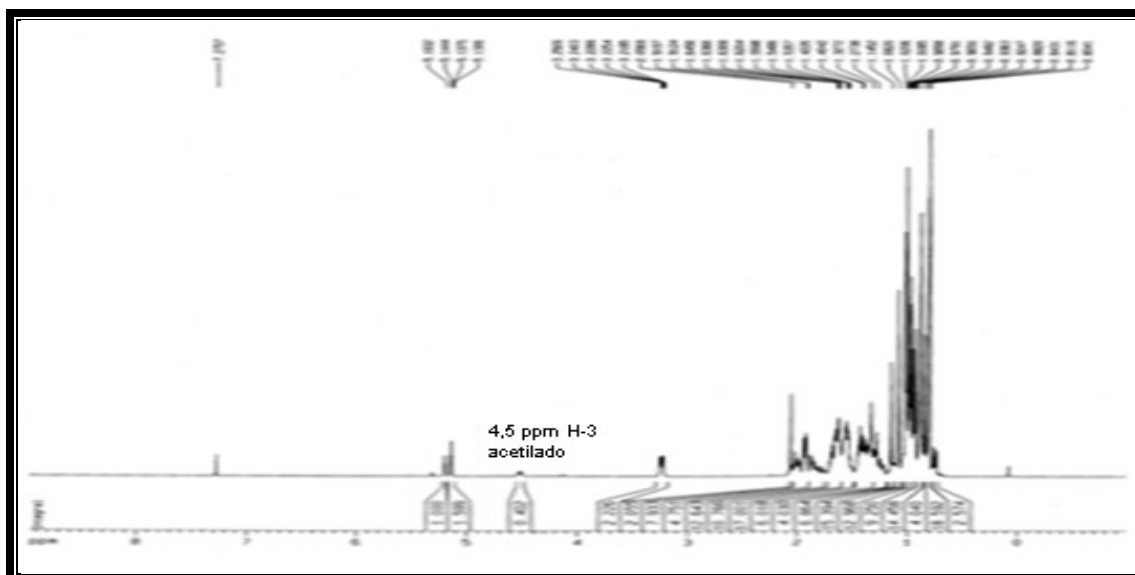


Figura 8.221 - Espectro de RMN ^1H do produto da acetilação catalisado pelas enzimas imobilizadas do PHB à temperatura ambiente.

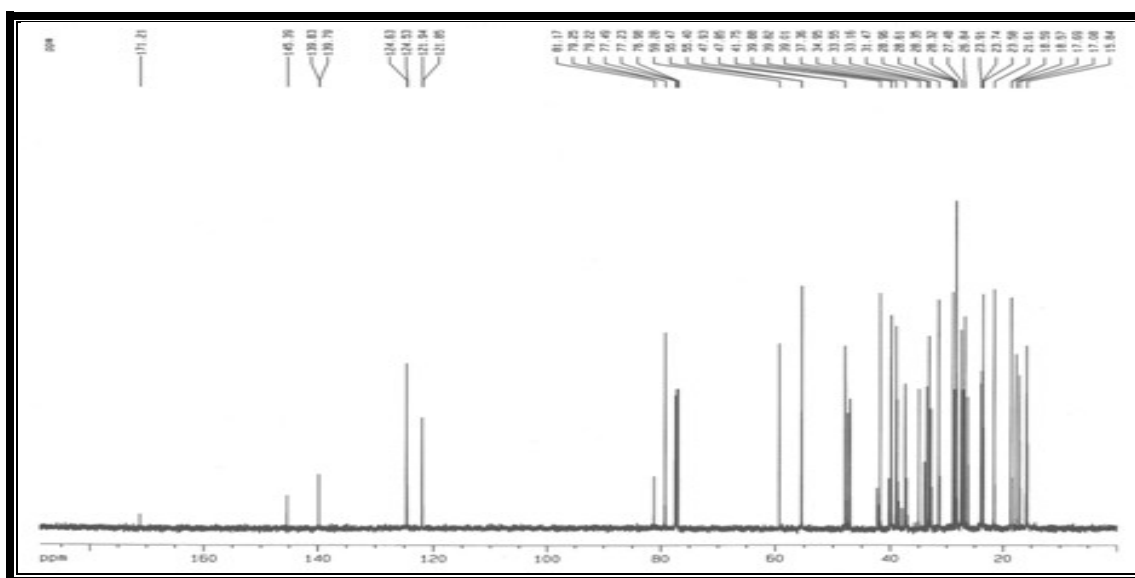


Figura 8.222 - Espectro de RMN ^{13}C do produto da acetilação catalisada pelas enzimas imobilizadas do PHB à temperatura ambiente

O experimento realizado a 60°C , utilizando o solvente éter etílico, e o agente acilante anidrido acético e enzimas imobilizadas da *P. hebetatum*, não apresentou resultado detectável pelo método de RMN ^1H .

CAPÍTULO 9.

ATIVIDADE BIOLÓGICA

9 ATIVIDADE BIOLÓGICA

As espécies do gênero *Protium* destacaram-se na medicina popular devido à grande variedade no uso terapêutico. Esta resina, rica em óleo essencial e em triterpenos, tem sido utilizada como cicatrizante, anti-inflamatório, desinfetante e no tratamento de úlceras. Estudos farmacológicos realizados com o óleo essencial de várias espécies do gênero *Protium* comprovaram sua eficácia anti-inflamatória e antinociceptiva (SIANI *et al.*, 1999). Foi também comprovada a atividade cercaricida dos óleos das folhas e dos frutos do *P. heptaphyllum* (BANDEIRA, 2002, FRISCHKORN *et al.* 1978). Fundamentado nesses dados e no uso popular das espécies do gênero *Protium* foram realizados ensaios biológicos com o óleo essencial da resina do *Protium hebetatum* Daly (PHB), *P. heptaphyllum* subsp. *ulei* (PHU) e do *P. heptaphyllum* subsp. *heptaphyllum* (PHH).

9.1 Atividade antimicrobiana do óleo essencial

Os ensaios frente aos microorganismos foram realizados com o óleo essencial e com a resina após a extração do óleo. Somente os óleos essenciais apresentaram atividade antimicrobiana.

As cepas utilizadas foram dos microorganismos: *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Nycobacterium phlei*, do laboratório de microbiologia da Universidade Federal do Acre. Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando-se apenas uma concentração (diluição de 1:1 em clorofórmio) e oxacilina como controle microbiano. Os valores médios dos diâmetros dos halos de inibição de crescimento microbiano foram determinados em 24 (Tab. 9.19) e 48 horas (Tab. 9.20, p. 171).

Tabela 9.19 - Atividade antimicrobiana do óleo essencial do *P. hebetatum* (PHB), *P. heptaphyllum* subsp. *ulei* (PHU) e do *P. heptaphyllum* subsp. *heptaphyllum* (PHH) após 24 horas.

Microorganismos	Halos de Inibição (mm)				
	PHB	PHU	PHH	Oxacilina	CHCl ₃
<i>Bacillus subtilis</i>	13	21	14	31	nd
<i>Staphylococcus aureus</i>	25	26	23	25	nd
<i>Escherichia coli</i>	13	21	18	30	nd
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	15	21	13	30	nd
<i>Nycobacterium phlei</i>	nd	18	15	30	nd

nd – não detectável

Todos os microorganismos foram sensíveis, após 48 horas, aos óleos essenciais, até mesmo as bactérias Gram (+) *Staphylococcus aureus* e Gram (-) *Escherichia coli*, conhecidas por apresentarem resistência a drogas comercializadas, apresentaram sensibilidade a partir das 24 horas.

Tabela 9.20 - Atividade antimicrobiana do óleo essencial do *P. hebetatum* (PHB), *P. heptaphyllum* subsp. *ulei* (PHU) e do *P. heptaphyllum* subsp. *heptaphyllum* (PHH) após 48 horas.

Microorganismos	Halos de Inibição (mm)				
	PHB	PHU	PHH	Oxacilina	CHCl ₃
<i>Bacillus subtilis</i>	11	19	14	30	nd
<i>Staphylococcus aureus</i>	22	22	23	23	nd
<i>Escherichia coli</i>	11	18	11	23	nd
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	12	19	12	28	nd
<i>Nycobacterium phlei</i>	13	15	15	27	nd

nd – não detectável

9.2 Atividade larvicida do óleo essencial

O óleo essencial da resina do *P. hebetatum* (PHB) foi submetido à investigação da atividade larvicida, utilizando-se seis concentrações diferentes. Os ensaios foram realizados em larvas do mosquito *Aedes aegypti* no 3º estágio. Foram utilizados ensaios em triplicatas, usando-se, em cada ensaio, 50 larvas do mosquito. Após 24 horas, foi observado o número de larvas mortas (Tab. 9.21). A concentração letal (CL₅₀ = 270,32 ppm) foi considerada insuficiente, portanto considerado inativo.

Tabela 9.21 - Atividade larvicida do óleo essencial da resina do *P. hebetatum* (PHB) contra larvas do mosquito *Aedes aegypti*.

Concentração ppm	Larvas Afetadas	Larvas Afetadas	Larvas Afetadas	Nortalidade (%)
500,0	45	48	50	96,00
250,0	20	19	22	40,67
100,0	0	1	1	1,00
50,0	0	0	0	0,00
25,0	0	0	0	0,00
12,5	0	0	0	0,00



10 PARTE EXPERIMENTAL

10.1 Métodos cromatográficos

10.1.1 Cromatografia em coluna (CC)

As cromatografias por adsorção (líquido-sólido) em colunas foram realizadas utilizando-se como fase estacionária gel de sílica 60 da VETEC (0,063-0,200 mm ou 70-230 *mesh*). As dimensões e os diâmetros das colunas variaram de acordo com a quantidade da amostra a ser cromatografada. Como fase móvel foram usados solventes analíticos, como éter de petróleo, hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol, em ordem crescente de polaridade.

10.1.2 Cromatografia em camada delgada (CCD)

As cromatografias em camada delgada (CCD) foram realizadas em cromatoplasmas de vidro preparadas por espalhamento manual utilizando-se gel de sílica 60G da VETEC.

Para as revelações das substâncias nas cromatoplasmas, utilizou-se a pulverização com solução de vanilina em ácido perclórico (HClO_4) e posterior aquecimento. A solução de vanilina foi obtida misturando a solução aquosa de vanilina a 0,75M com a solução alcoólica (etanol) do ácido perclórico a 0,33M, usando a mesma proporção em volume.

10.2 Métodos físicos de análises

10.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV).

Os dados espectrais obtidos na região do infravermelho (IV) foram registrados em espectrômetro da *Perkin Elmer*, modelo FT-IR *Spectrum 1000*, registrados na região de 450 a 4400 cm^{-1} .

10.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C unidimensional e bidimensional foram registrados em espectrômetros da Bruker, modelo Avance DPX 300 e modelo Avance DRX 500, operando na frequência do hidrogênio a 300 MHz e 500 MHz, respectivamente. Na frequência do carbono, os equipamentos operaram a

75 MHz e 125 MHz, respectivamente. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3).

O deslocamento químico (δ) foi expresso em parte por milhão (ppm) e referenciado pelo pico do hidrogênio residual do solvente deuterado CDCl_3 ($d_{\text{H}} = 7,27$) e pelo pico do ^{13}C do solvente utilizado CDCl_3 ($d_{\text{C}} = 77,23$) para RMN ^1H e ^{13}C , respectivamente.

O padrão de hidrogenação dos carbonos foi determinado por meio da técnica DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*) com ângulo de 135° com amplitude de CH e CH_2 em oposição, utilizando-se a terminologia convencional: C (carbono não-hidrogenado), CH (carbono metínico), CH_2 (carbono metilênico) e CH_3 (carbono metílico). Os carbonos quaternários (não-hidrogenados) foram identificados pela diferença entre o espectro DEPT 135° e o espectro RMN ^{13}C HBBD (*Hydrogen Broad Band Decoupled*).

As multiplicidades das absorções dos hidrogênios nos espectros de RMN ^1H foram identificadas obedecendo à convenção: s (singlete), sl (singlete largo), d (dubleto), dl (dubleto largo), t (triplete), q (quarteto), dd (dubleto de dubleto) e m (multiplete).

10.2.3 Espectrometria de massa (EM)

Os espectros de massas das substâncias apolares (óleo essencial e cera epicuticular das folhas) foram registrados em aparelho da *Shimadzu*, modelo HP-5971 A, com um detector de massa, acoplado ao cromatógrafo de gás modelo HP-5890 A, série II (CGL/EM), usando uma coluna capilar OV-5 (Dimetilsiloxisano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,30 mm de diâmetro externo, nas seguintes condições: gás hidrogênio como fase móvel com fluxo de 1 mL/min. no modo *split* na razão de 1:48, temperatura do injetor 250°C , fonte de ionização de impacto eletrônico de 70 eV. A programação da temperatura foi de $4^\circ\text{C}/\text{min}$. de 40 a 180°C e $20^\circ\text{C}/\text{min}$ de 180 a 280°C , permanecendo a essa temperatura por 5 minutos. Os espectros de massas das substâncias sólidas foram obtidos por impacto eletrônico (EMIE, 70 eV), sendo a amostra ionizada diretamente na fonte de ionização.

10.2.4 Cromatografia gasosa (CG)

As análises quantitativas dos constituintes voláteis (óleo essencial) foram realizadas em cromatógrafo modelo Trace GC ultra com o detector FID (*Flame Ionization Detector*) à

temperatura de 280°C, utilizando-se a mesma coluna capilar OV-5 da espectroscopia de massa (Item 10.2.3, Pág 172) com e a mesma programação de temperatura.

10.2.5 Rotação ótica específica [α]

As rotações óticas específicas foram determinadas em polarímetro da *Perkim Elmer*, modelo 341. As medidas foram determinadas, usando-se comprimento de onda de 589 nm à temperatura de 20°C, numa concentração de 1 mg/mL.

10.2.6 Ponto de fusão

Os pontos de fusão foram determinados em aparelho da *Mettler* da MICROQUIMICA, modelo MQAPF-302, com placa de aquecimento. As determinações foram obtidas utilizando uma velocidade de aquecimento de 2°C/min.

10.3 Coletas das amostras botânicas

As resinas das espécies *Protium hebetatum* Daly (PHB), *Protium heptaphyllum* (Aubl.) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly (PHU) e do *Protium heptaphyllum* (Aubl.) Marchand subsp. *heptaphyllum* (PHH) foram coletadas no município de Cruzeiro do Sul, Estado do Acre, Brasil ao longo da BR-307 e da BR-364, em 2005. Do *Protium hebetatum* Daly, além da resina, foi coletada também a casca do lenho e folhas.

As exsiccatas foram obtidas *in loco* e registradas no Herbário do Parque Zoobotânico (PZ) da Universidade Federal do Acre (Tab. 10.22), sendo as espécies identificadas por um especialista no gênero, professor PhD. Douglas C. Daly, curador do Jardim Botânico de Nova Iorque.

Tabela 10.22 - Coordenadas geográficas e número do registro do herbário (PZ) das espécies de *Protium*.

Espécie	Latitude Sul	Longitude Oeste	No. Registro
<i>Protium hebetatum</i> Daly (PHB)	07° 29' 13,4"	72° 50' 09,8"	18.374
<i>Protium heptaphyllum</i> subsp. <i>ulei</i> (PHU)	07° 29' 23,4"	72° 54' 19,8"	18.379
<i>Protium heptaphyllum</i> subsp. <i>heptaphyllum</i> (PHH)	07° 35' 33,9"	72° 47' 29,5"	18.381

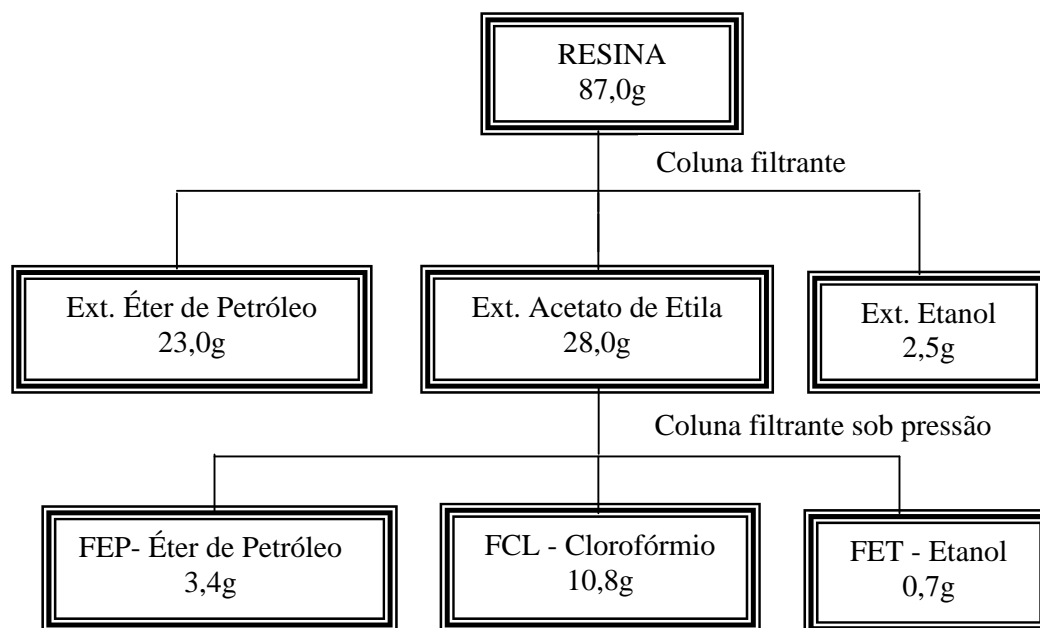
10.4 Obtenção dos constituintes voláteis

Os óleos essenciais das três espécies de *Protium* foram extraídos pelo método de hidrodestilação. A mistura óleo e água foram coletadas em aparelho tipo *Cleavenger* modificado por Gottlieb e Magalhães (1960). Após a separação do óleo, este foi secado com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e mantido em ampola de vidro âmbar em ambiente refrigerado. O rendimento do óleo foi obtido através da relação volume do óleo essencial extraído versus massa da amostra (v/m) (Tab. 5.2, p. 48).

Os parâmetros utilizados nas análises dos espectros de massas para a identificação dos constituintes químicos presentes nos óleos essenciais foram comparação dos índices de Kovats com o índice simulado (ALENCAR *et al.*, 1990), o pico do íon molecular, o pico base e comparação visual, levando-se em conta o padrão de fragmentação com espectros de massa descritos na literatura (ADAMS, 2007) ou em banco de dados informatizado providos de espectros de massas de substâncias voláteis (SciFinder).

10.5 Isolamento dos constituintes fixos da resina do *P. hebetatum* Daly (PHB)

A resina 95,0g, após extração do óleo essencial, foi dissolvida em éter etílico para remoção de impurezas sólidas. A solução obtida foi filtrada e concentrada o solvente à pressão reduzida, obtendo-se 87,0g de um sólido amorfo, branco. Após esta previa purificação, a resina foi fracionada em cromatografia do tipo filtrante, obtendo-se os extratos: éter de petróleo (23,0 g), acetato de etila (28,0 g) e etanólico (2,5 g). O extrato acetato de etila (28,0 g) foi novamente fracionado em coluna filtrante sob pressão, obtendo-se as frações de éter de petróleo (3,4 g), clorofórmio (10,8 g) e etanol (0,7 g) (Flux. 10.1, p. 176). Os extratos éter de petróleo e acetato de etila, após sucessivas cromatografias em coluna (CC) empacotadas com sílica gel e/ou sephadex LH-20 possibilitaram a obtenção de três misturas binárias de triterpenos pentacíclicos das séries oleanano/ursano (PHB-01, PHB-02 e PHB-07) e o isolamento de quatro triterpenos tetracíclicos da série tirucalano (PHB-03, PHB-05, PHB-06 e PHB-08) em seus estados puros.



Fluxograma 10.1 - Obtenção dos extratos da resina do *P. hebetatum* Daly

10.5.1 Extrato éter de petróleo da resina

O extrato éter de petróleo da resina, após destilação do solvente sob pressão reduzida em evaporador rotativo, forneceu 23,0g de um sólido amorfo, branco. Uma parte (14,0g) foi fracionada em CC, empacotada com gel de sílica 60, eluída com os solventes hexano (Hex) e acetato de etila (AcOEt), em suas formas puras e em misturas, fornecendo 95 frações de 125 mL. Estas frações, após destilação do solvente sob pressão reduzida e análise em cromatografia de camada delgada (CCD), foram reunidas fornecendo cinco grupos de frações (Flux. 10.2, p. 178).

O primeiro grupo F12-15 (2,10g), eluído pela mistura de Hex-AcOEt (95:05), foi fracionado em sucessivas CC, permitindo o isolamento de duas substâncias. As frações F32-43, eluídas com Hex.-AcOEt (95:05), foram reunidas após análise em CCD, fornecendo 0,415g de um sólido amorfo, branco que foi codificado de PHB-01. As frações F52-67, eluídas com Hex-AcOEt (9:1), foram reunidas, após análise em CCD, fornecendo 0,638 g de um sólido amorfo, branco, que foi codificado de PHB-02.

O segundo grupo, F16-17 (0,580g), eluído pela mistura de Hex-AcOEt (95:05), foi submetido a sucessivas CC, possibilitando o isolamento de duas substâncias. As frações F19-34, eluídas com Hex-AcOEt (95:05), foram reunidas, após análise em CCD, fornecendo 0,167g do PHB-02. As frações F46-62, eluídas com Hex-AcOEt (8:2), após análise em CCD,

foram reunidas fornecendo 0,075g de um sólido amorfo, branco, que foi codificado de PHB-07.

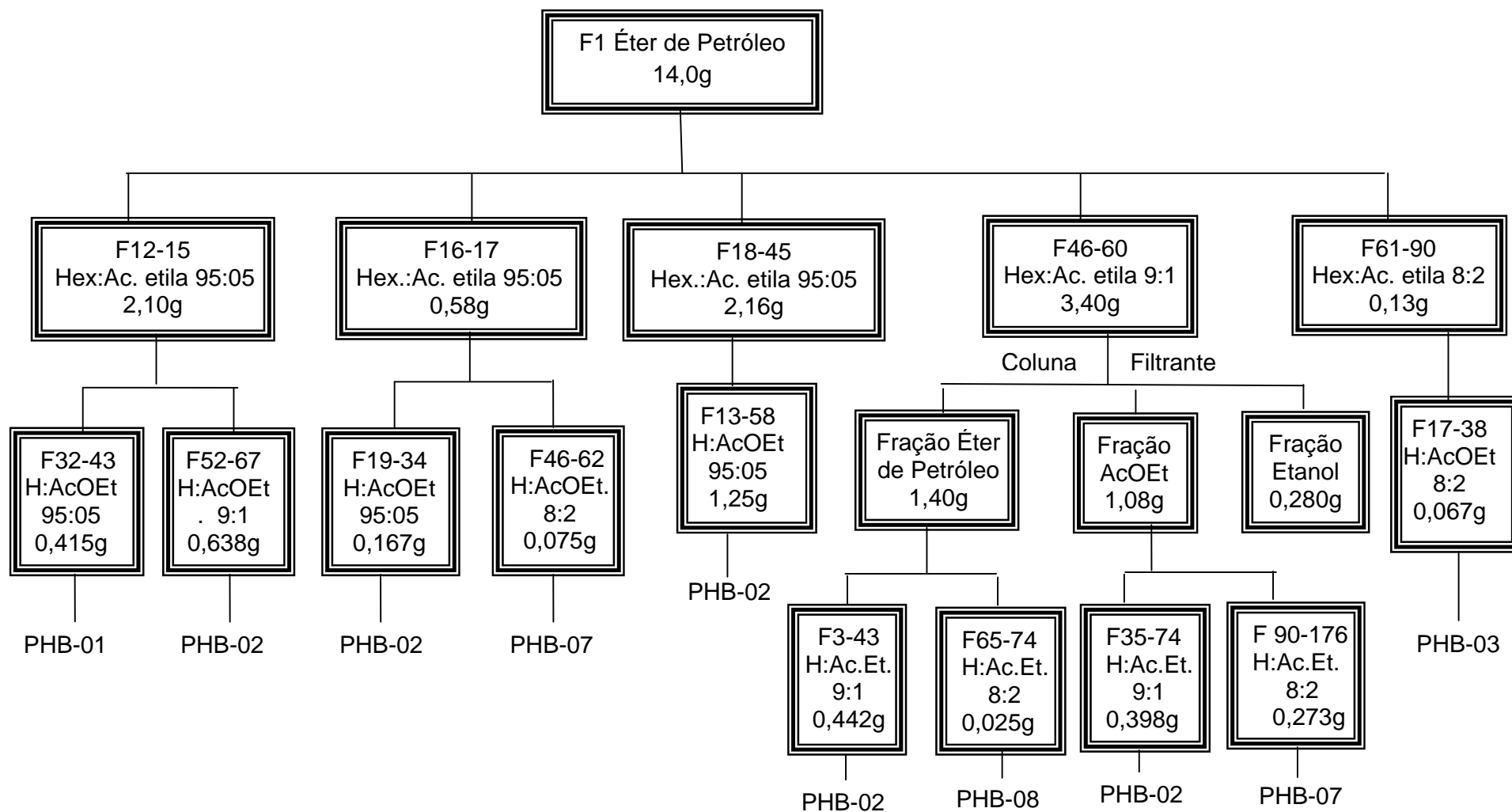
O terceiro grupo F18-45 (2,16g), eluído com Hex-AcOEt (95:05), foi purificado em CC, empacotada com gel de sílica, fornecendo 87 frações de 125 mL. As frações F13-58, eluídas com Hex-AcOEt (95:05) foram reunidas, após análise em CCD, fornecendo 1,25g do PHB-02.

O quarto grupo F46-60 (3,40g), eluído com Hex-AcOEt (9:1), foi macerado em gel de sílica e fracionado em cromatografia do tipo filtrante, realizada sob pressão, obtendo-se as frações: éter de petróleo (1,40g), AcOEt (1,08g) e etanol (0,280g). A fração éter de petróleo (1,40g) foi submetida a CC, fornecendo 120 frações de 10 mL. As frações F3-43 eluídas com Hex-AcOEt (9-1) foram reunidas após CCD, fornecendo 0,442g do PHB-02. As frações F65-74, eluídas com Hex-AcOEt (8:2), foram reunidas, após análise em CCD, fornecendo 0,025g de um sólido amorfo, branco, que foi codificado de PHB-08. A fração AcOEt (1,08g) foi submetida à CC, fornecendo 250 frações de 5 mL. As frações F35-74, eluídas com Hex-AcOEt (9:1), foram reunidas, após CCD, fornecendo 0,398g do PHB-02. As frações F90-176, eluídas com Hex-AcOEt (8:2), foram reunidas, após análise em CCD, fornecendo 0,273g do PHB-07.

O último grupo F61-90 (0,130g), eluído com a mistura Hex-AcOEt (8:2), foi purificado em CC, fornecendo 65 frações de 10 mL. As frações F17-38, eluídas com Hex-AcOEt (8:2), forneceu 0,067g de um sólido amorfo, branco, que foi codificado de PHB-03.

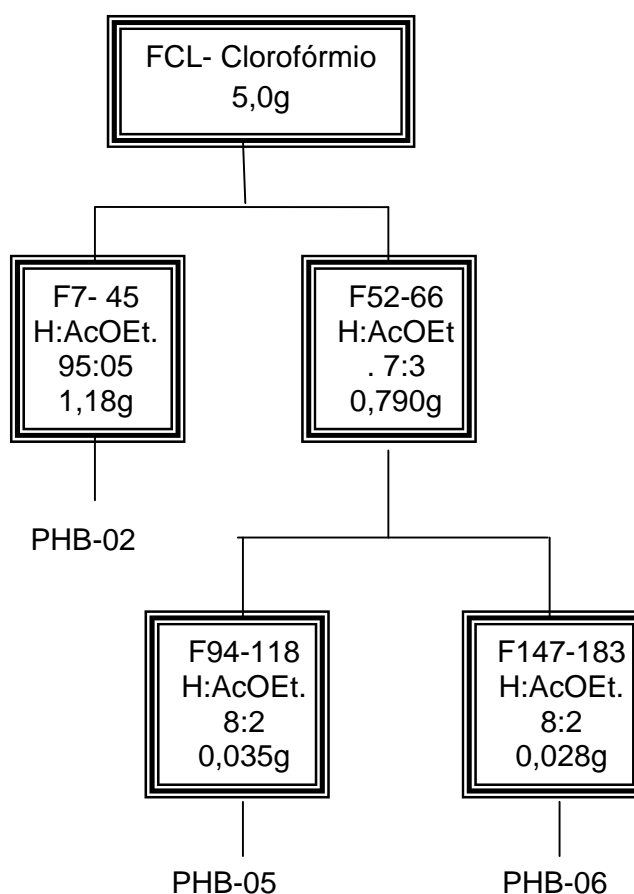
10.5.2 Extrato acetato de etila da resina

Uma parte (1,9g) da fração éter de petróleo (FEP) do extrato acetato de etila (Flux. 10.1, p. 176) foi fracionada em CC, eluída com a mistura de Hex-AcOEt em ordem crescente de polaridade, fornecendo 40 frações de 125 mL. As frações F9-20, eluídas com a mistura Hex-AcOEt (95:05), foram reunidas, após análise em CCD, fornecendo 0,546g do PHB-02. As frações F38-44 eluídas com Hex-AcOEt (8:2) foram reunidas, após análise em CCD, fornecendo 0,144g do PHB-07.



Fluxograma 10.2 – Fracionamento do extrato éter de petróleo da resina do *P. hebetatum* Daly

Uma parte (5,0g) da fração clorofórmio (FCL) do extrato acetato de etila (Flux. 10.1, p. 176) foi fracionado em CC, eluída com a mistura de Hex-AcOEt em ordem crescente de polaridade, fornecendo 70 frações de 125 mL. As frações F7-45, eluídas com a mistura Hex-AcOEt (95:05), após análise em CCD, foram reunidas fornecendo 1,18g do PHB-02. As frações F52-66 eluídas com Hex-AcOEt (7:3) foram reunidas fornecendo 0,790g de um sólido branco, amorfo, que foi fracionado em CC, fornecendo 310 frações de 5 mL. As frações F94 – 118 (35 mg) e as frações F147 – 183 (28,0 mg), eluídas com Hex-AcOEt (8:2), forneceram um sólido branco, amorfo, que foram codificados de PHB-05 e PHB-06, respectivamente (Flux. 10.3).



Fluxograma 10.3 – Fracionamento da fração clorofórmica do extrato acetato de etila da resina do *P. hebetatum* Daly

10.6 Isolamento dos constituintes fixos e voláteis da casca do lenho do *P. hebetatum* Daly (PHB)

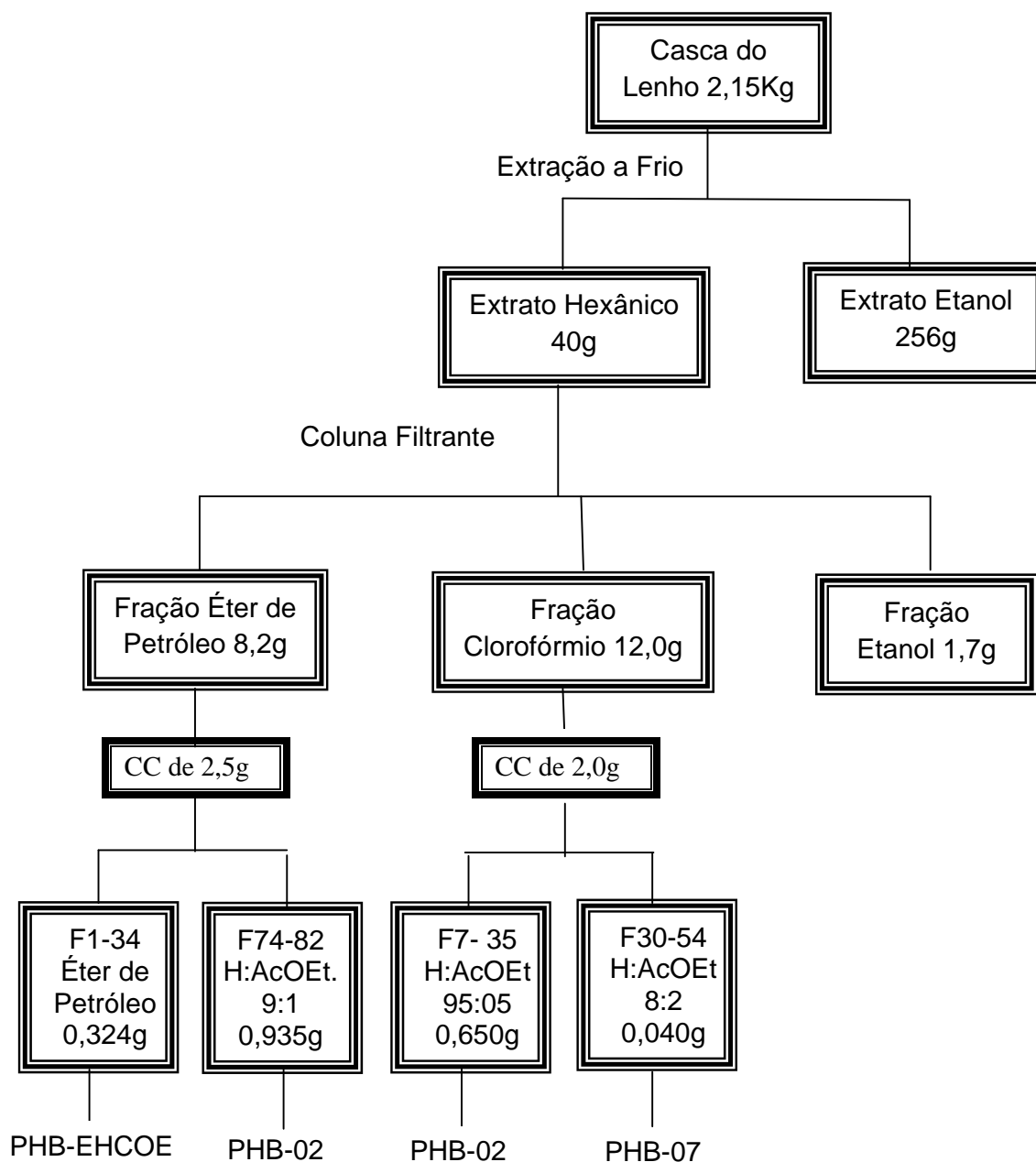
A casca do lenho (2,15 Kg) do PHB foi triturada e secada à temperatura ambiente. Em seguida foi submetida à extração a frio, com solvente orgânico, obtendo-se as soluções de hexano e etanol. As soluções resultantes foram concentradas em rotaevaporador sob pressão reduzida, fornecendo os extratos de hexânico (40,0g) e etanólico (256,0g). O extrato hexânico após sucessivas CC permitiu o isolamento dos triterpenos PHB-02 e PHB-07 e de óleo essencial (PHB-EHCOE) (Flux. 10.4, p. 181).

10.6.1 Extrato hexânico da casca do lenho

O extrato hexânico da casca do lenho (40,0g) foi fracionado em cromatografia tipo filtrante sob pressão fornecendo as frações de éter de petróleo (8,2g), clorofórmio (12,0g) e etanol (1,7g) (Flux. 10.4, p. 181).

Uma parte da fração éter de petróleo (2,5g) foi fracionada em CC, eluída inicialmente com éter de petróleo e, posteriormente, com a mistura de hexano e acetato de etila em ordem crescente de polaridade, fornecendo 151 frações de 10 mL. As frações F1-34 eluídas com éter de petróleo foram reunidas, após análise em CCD, fornecendo 0,324g de uma substância com aspectos de óleo essencial, que foi codificada como PHB-EHCOE. As frações F74-82 eluídas com Hex-AcOEt (9:1), reunidas após CCD, forneceram 0,935g do PHB-02.

Uma parte da fração clorofórmio (2,0g) foi fracionada em CC obtendo-se 93 frações de 10 mL. As frações F7-35 eluídas com Hex-AcOEt (95:05), reunidas após CCD, forneceram 0,650g do PHB-02. As frações F30-54 eluídas com Hex-AcOEt (8:2), reunidas após CCD, forneceram 0,040 g do PHB-07.



Fluxograma 10.4 – Obtenção dos extratos e fracionamento do extrato hexânico da casca do lenho do *P. hebetatum* Daly

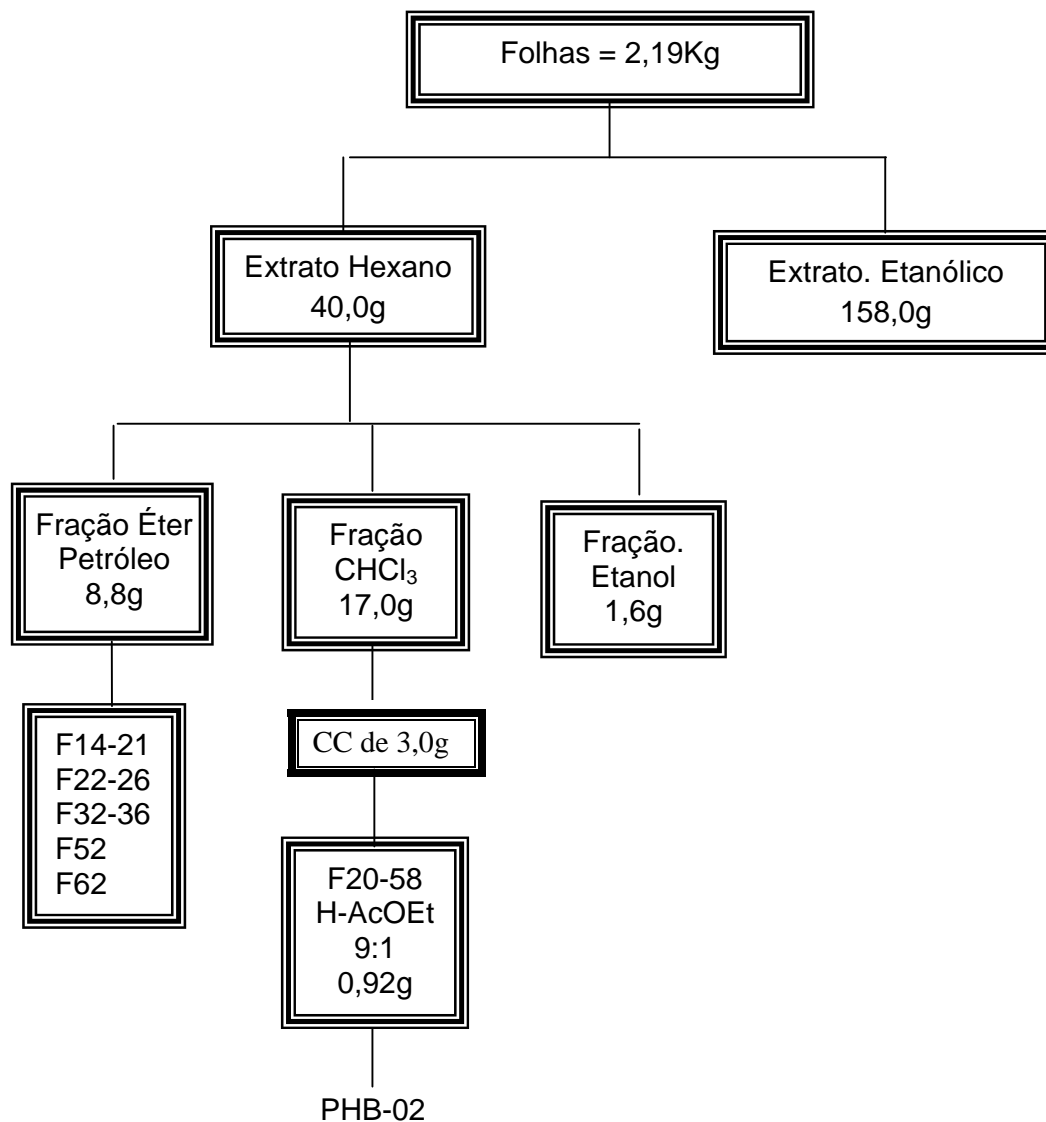
10.7 Isolamento dos constituintes fixos das folhas do *P. hebetatum* Daly (PHB)

As folhas (2,19 Kg) do PHB foram secadas à temperatura ambiente e submetidas à extração a frio, obtendo-se os extratos de hexânico (40,0g) e etanólico (158,0g). O extrato hexânico, após sucessivas CC, permitiu o isolamento do triterpeno PHB-02 e a identificação

da composição química da cera epicuticular das folhas [hidrocarbonetos lineares (C_{27} , C_{31} e C_{33}), e oito ésteres etílicos] (Flux. 10.5).

10.7.1 Extrato hexânico das folhas

O extrato hexânico das folhas (40g) foi fracionado em coluna filtrante, fornecendo as frações de éter de petróleo (8,8g), clorofórmio (17,0g) e etanol (1,6g) (Flux. 10.5).



Fluxograma 10.5 – Obtenção dos extratos e fracionamento do extrato hexânico das folhas do *P. hebetatum* Daly

A fração éter de petróleo (8,8g) foi fracionada em CC, empacotada com gel de sílica, fornecendo 62 frações de 125 mL. As frações foram reunidas, após CCD, em F14-21 eluídas com Hexano; F22-26 e F32-36 eluídas com Hex-CH₂Cl₂ (95:05); F52 eluída com H₂CCl₂ e F62 eluída com acetato de etila. As frações F14-21 forneceram 5,34g de um sólido amorfo, branco, sendo analisada por CGL/EM, RMN¹H e EMIE (70 eV). A fração F62 forneceu um líquido amarelado que foi analisado por CGL/EM, IV e RMN ¹H e as demais frações foram analisadas apenas por CGL/EM.

Parte da fração clorofórmio (3,0g) foi adsorvida em sílica e fracionada em CC, fornecendo 90 frações de 10 mL. As frações F20-58 eluídas com Hex-AcOEt (9:1) foram reunidas, após CCD, fornecendo 0,92g do PHB-02 (Flux. 10.5, p. 182).

10.8 Isolamento dos constituintes fixos da resina do *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp *ulei* (Swat) Daly (PHU)

A resina 107,0g, após extração do óleo essencial, foi macerada em sílica gel, e fracionada em cromatografia do tipo filtrante sob pressão. A cromatografia foi eluída com solventes orgânicos analíticos obtendo-se os extratos de éter de petróleo (17,0 g), hexânico (20,0 g), diclorometano (50,0g) e metanólico (2,0g). (Flux. 10.6, p. 185). Os extratos éter de petróleo e hexânico permitiram o isolamento de duas misturas binárias constituídas dos triterpenos pentacíclicos das séries oleana/ursano (PHU-01 e PHU-02), três triterpenos tetracíclicos ácidos da série tiruculano (PHU-03, PHU-05 e PHU-06) e de um triterpeno pentacíclico da série friedelano (PHU-09).

10.8.1 Extrato éter de petróleo

Uma parte do extrato éter de petróleo (3,0g) foi adsorvida em gel de sílica e fracionada em CC, fornecendo 80 frações de 125 mL. As frações F28-74, eluídas com Hex-AcOEt (95:05), após CCD, foram reunidas, fornecendo 1,59g de um sólido amorfo, branco, que foi codificado por PHU-02.

10.8.2 Extrato hexânico

Uma parte do extrato hexânico (5,0g) foi adsorvida em gel de sílica e fracionada em CC, fornecendo 126 frações de 125 mL. Estas foram submetidas a sucessivas colunas cromatográficas, possibilitando o isolamento de quatro substâncias. A fração F29 eluída com

éter de petróleo forneceu 145 mg de um sólido amorfo, branco, que foi codificada de PHU-01. As frações F58-59 eluídas com hexano forneceram 70,0 mg de um sólido amorfo, branco, que foi codificado de PHU-09. As frações F100-108 eluídas com Hex-AcOEt (8:2) forneceram 90,0 mg de um sólido amorfo, branco, que foi codificado de PHU-05; as frações F115-120, eluídas com Hex-AcOEt (7:3), forneceram 46,0 mg de um sólido amorfo, branco, que foi codificado de PHU-06 e as frações F127-150, eluídas com Hex-AcOEt (7:3), forneceram 50,0mg de um sólido amorfo, branco, que foi codificado de PHU-03 (Flux. 10.6, p. 185).

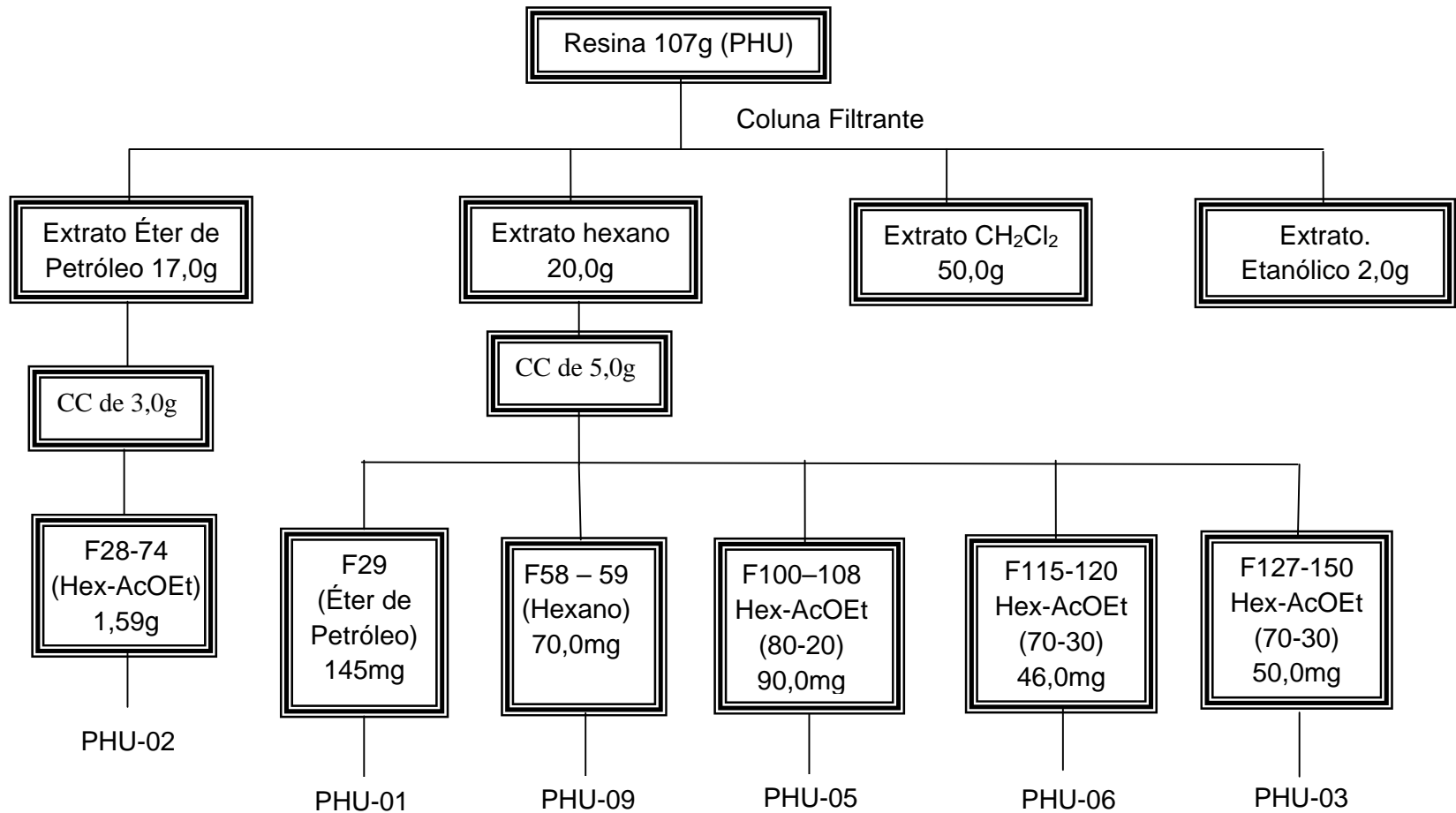
10.9 Isolamento dos monoterpenos do óleo essencial do *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly (PHU)

Uma alíquota do óleo essencial da resina (3 mL) do PHU foi adsorvida em sílica gel e fracionada em CC, fornecendo 40 frações de 10 mL. As frações F3-6, eluídas com éter de petróleo, foram reunidas após análise em CCD, fornecendo 55,0 mg de um óleo que foi codificado de PHU-10. As frações F28-30, eluídas com diclorometano, foram reunidas após comparação em CCD, fornecendo 30 mg de um óleo que foi codificado de PHU-11.

10.10 Derivados reacionais

10.10.1 PHB-02aOAc/PHB-02bOAc

Em um balão de 50 mL, foram adicionados 110 mg (0,25 mmol) da mistura de β -amirina (PHB-02a)/ α -amirina (PHB-02b), 2,0 mL (21,1 mmol) de anidrido acético e 0,5 mL (3,3 mmol) de trietilamina. O sistema foi mantido sob agitação magnética por três horas, à temperatura ambiente. Após a constatação da ocorrência da reação por cromatografia em camada delgada, foi evaporado o solvente sob pressão reduzida fornecendo 105 mg (89,7%) do produto bruto. Este foi purificado em cromatografia em coluna, eluída com diclorometano, obtendo-se 101,0 mg (86,3%) do acetato de β , α -amirina (PHB-02aOAc/PHB-02bOAc).



Fluxograma 10.6 – Obtenção dos extratos e fracionamento dos extratos éter de petróleo e hexânico da resina do *P. Heptaphyllum* subsp. *ulei*

10.10.2 PHB-07aOAc/PHB-07bOAc

Em um balão de 50 mL, foram adicionados 60 mg (0,11 mmol) da mistura de 3 β ,16 β -di-hidroxiolean-12-eno (maniladiol)/3 β ,16 β -di-hidroxiurs-12-eno (breína), 2,0 mL (21,1 mmol) de anidrido acético e 0,5 mL (3,3 mmol) de trietilamina. O sistema foi deixado à temperatura ambiente, sob agitação magnética, por três horas. Após a constatação da ocorrência da reação por CCD, foi evaporado o solvente sob pressão reduzida, obtendo-se 70 mg (98,0%). Em seguida foi cromatografado em coluna empacotada com gel de sílica, eluída com diclorometano, obtendo-se 63 mg (91,0%) do produto acetilado (PHB-07aOAc/PHB-07bOAc).

10.10.3 PHU-06OAc

Em um balão de 50 mL, foram adicionados 100 mg (0,23 mmol) do ácido 3 α -hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico, 2,0 mL (21,1 mmol) de anidrido acético e 0,8 mL (9,9 mmol) de piridina. O sistema reacional permaneceu sob agitação magnética à temperatura ambiente, por 24 horas. Após a constatação da reação por CCD, foram adicionados 20 mL de solução aquosa saturada de sulfato de cobre (CuSO₄). A extração do produto foi realizada por partição com três porções de 20 mL de diclorometano. A fase aquosa foi desprezada, e a fase orgânica foi lavada com 20 mL de água, separada e secada com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄), fornecendo 98 mg (89,9%) do produto bruto. Em seguida, foi purificado em coluna cromatográfica eluída com uma mistura de diclorometano/metanol (95:05) fornecendo 68 mg (62,4%) do produto acetilado (PHU-06OAc).

10.10.4 PHB-02aOxi/PHB-02bOxi

Em um balão de 50 mL, foram adicionados 600 mg (2,8 mmol) de clorocromato de piridina (PCC) dissolvidos em 10,0 mL de acetona, 400 mg (0,94 mmol) da mistura de β -amirina (PHB-02a)/ α -amirina (PHB-02b), dissolvida em 10 mL de diclorometano. A mistura racional foi mantida sob agitação por 3 horas, à temperatura ambiente. Após a constatação da ocorrência da reação por CCD, foi concentrada o solvente sob pressão reduzida, obtendo-se 390 mg (98%) de β , α -amirenona (PHB-02aOxi/PHB-02bOxi).

10.10.5 PHB-02aOxima/PHB-02bOxima

Em um balão de 50 ml, foram adicionados 1,5g (21,6 mmol) de cloridrato de hidroxilamina ($H_3NO.HCl$) dissolvidos em 30 mL de metanol, 200 mg (0,47 mmol) de β -amirenona (PHB-02aOxi)/ α -amirenona (PHB-02bOxi). O sistema reacional foi conectado a um condensador de refluxo, contendo tubo secante, permanecendo em refluxo por 6 horas. Após a constatação da ocorrência da reação por CCD, o solvente foi concentrado sob pressão reduzida. Em seguida, foram adicionados 20 mL de água e o produto extraído por partição com três porções de 20 mL de diclorometano. A fase aquosa foi desprezada, e a fase orgânica foi lavada com 20 mL de água, separada, secada com sulfato de sódio anidro e concentrada o solvente sob pressão reduzida fornecendo 188 mg (90,8%) da oxima (PHB-02aOxima/PHB-02bOxima).

10.10.6 PHB-03Oxima

Em um balão de 50 ml, foram adicionados 0,75g (10,8 mmol) de cloridrato de hidroxilamina ($H_3NO.HCl$) dissolvidos em 20 mL de metanol, 100 mg (0,22 mmol) do ácido 3-oxotirucala-8,24-dien-21-óico (PHB-03). A reação foi conduzida como descrito no item 10.10.5. O produto da reação foi purificado em coluna cromatográfica, eluída com a mistura diclorometano/metanol (95:05), obtendo-se 65 mg (63,1%) da oxima (PHB-03Oxima).

10.11 Reação de acetilação via enzimática

As reações de acetilação da mistura binária β -amirina/ α -amirina via enzimática, foram realizadas utilizando-se das enzimas da resina do *P. hebetatum*. O agente acilante anidrido acético. O poder de conversão das enzimas foi observado em dois tipos de solvente: hexano e éter etílico à temperatura ambiente. Como padrão de comparação, foi obtido o acetato de β -amirina/ α -amirina (Item 10.10.1, p. 184), via reação com anidrido acético em trietilamina.

A reação enzimática, foi realizada conforme a técnica descrita a seguir: em um Erlenmeyer de 50 mL, foi adicionada a mistura β -amirina/ α -amirina, a enzima, 5 mL do solvente, e sob atmosfera de nitrogênio, foi adicionado o agente acilante. O sistema reacional foi mantido sob agitação em *Shake* a 250 rpm por 120 horas. Após cinco dias, o complexo enzimático foi separado da solução orgânica por filtração e lavado com o mesmo solvente utilizado na reação e em seguida concentrado o solvente sob pressão reduzida. O branco foi

obtido utilizando o mesmo procedimento sem o complexo enzimático. O poder de conversão das enzimas imobilizadas foi quantificado por RMN¹H.

10.12 Atividade biológica

10.12.1 Atividade antimicrobiana

A atividade antimicrobiana foi realizada no Laboratório de Microbiologia da Universidade Federal do Acre. Foi utilizada a técnica de difusão em meio sólido em acordo com a Farmacopéia Brasileira.

As suspensões microbianas: *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Nycobacterium phlei*, obtidos a partir de culturas em caldo de BHI foram semeadas na superfície de Agar *Muller-Hinton*, em placa de Petri. Sobre o meio semeado foi feito poço com diâmetro de 5 mm, o qual foi aplicado 25 µL do óleo essencial com diluição de 50% em clorofórmio. As placas foram encubadas por 48 horas à temperatura de 35°C, como também o controle negativo. As leituras dos halos de inibição de crescimento foram feitas de 24 e 48 horas com uma régua, através do fundo da placa. Como padrão de comparação foi utilizado a oxacilina.

10.12.2 Atividade larvicida contra *Aedes aegypti*

Os ensaios biológicos foram realizados com seis concentrações do óleo essencial: 500, 250, 100, 50, 25 e 12,5 ppm. As amostras foram dissolvidas em 0,3 mL de dimetilsulfóxido e em seguida, foi completada com água e as 50 larvas do mosquito no 3º estágio, até completar 20 mL. Este procedimento foi realizado para cada concentração em triplicata. Após 24 horas, foram contadas as larvas mortas, para posterior cálculo da concentração letal, concentração da amostra do óleo essencial capaz de matar 50% da população de larvas (CL₅₀). O dimetilsulfóxido foi usado como controle (branco) usando a mesma concentração das amostras do óleo essencial.



11 CONCLUSÕES

A pesquisa bibliográfica realizada no período de 1980 a 2008 sobre triterpenos isolados das espécies de Burseraceae revelou a presença marcante de triterpenos da série ursano (33 compostos), seguidos dos oleanano (20), dammarano (18), octanordammarano (12), tirucalano (11), cicloartano (9) e lupano (8). Friedoursano foi o mais raro, com apenas um composto isolado da espécie *Canarium zeylanicu*.

A pesquisa bibliográfica revelou também que, 36 espécies de Burseraceae apresentaram triterpenos, com um total de 140 compostos. Os compostos β -amirina e α -amirina foram os triterpenos encontrados com maior frequência, presentes em 22 espécies.

Os óleos essenciais das resinas do *Protium hebetatum* Daly (PHB), *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly (PHU) e do *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *heptaphyllum* (PHH), apresentaram alto rendimento com, 15,1%, 11,9% e 11,3%, respectivamente, vislumbrando grande possibilidade de aplicação nas indústrias de cosméticos e perfumarias o que contribuiria para o desenvolvimento sustentável da região do Alto Juruá.

A espécie *P. heptaphyllum subsp. heptaphyllum* (PHH) se diferenciou bastante das outras duas, PHB e PHU, pela presença de uma grande quantidade de hidrocarbonetos lineares [tridecano (1,75%), tetradecano (13,38%), pentadecano (4,49%) e hexadecano (0,85%)] na composição química do óleo essencial da resina

O óleo essencial das resinas das três espécies de *Protium*, PHB, PHU e PHH revelou inibição de crescimento microbiano, inclusive as bactérias Gram (+) *Staphylococcus aureus* e Gram (-) *Escherichia coli*, conhecidas por apresentarem resistência a drogas comercializadas, foram também sensíveis às três amostras de óleo essencial. Além dessa propriedade, o óleo da resina do PHB, também apresentou atividade contra as larvas do mosquito *Aedes aegypti* (CL₅₀ 270,32 ppm), considerada insuficiente. Essas propriedades, em parte, justificam o uso popular da planta.

O estudo fitoquímico da resina do *P. hebetatum* Daly (PHB) permitiu o isolamento de uma mistura de triterpenos pentacíclicos isômeros das séries oleanano/ursano (β -amirina/ α -amirina), numa proporção aproximadamente de 20%. A presença marcante dessas substâncias

produzidas na espécie em questão abre a possibilidade de pesquisa interdisciplinar (Química-Biologia-Botânica-Farmacologia).

O estudo revelou também a presença de triterpenos tetracíclicos da série tirucalano com oxigenação no átomo de carbono C-21 (Ácido 3-oxotirucala-8,24-dien-21-óico, Ácido 3a-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico, Ácido 3a-acetoxitirucala-8,24-dien-21-óico e o Ácido 3a-hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico), o que reforça o vínculo entre a Burseraceae da ordem Sapindales e seus parentes próximos Rutaceae, Meliaceae, Simarubaceae, da ordem Rutales.

O estudo fitoquímico da resina do *P. hebetatum* permitiu também o isolamento do triterpeno (Ácido 3a-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico) possibilitando de forma inequívoca a revisão no assinalamento dos dados de RMN¹³C, publicado pela literatura, como também o isolamento de um tirucalano acetilado (Ácido 3a-acetoxitirucala-8-24-dien-21-óico) inédito como produto natural.

A constituição química da cera epicuticular das folhas do *P. hebetatum*, formada de hidrocarbonetos [heptacosano (6,97%), hentriacontano (63,24%) e tritriacontano (30,04%)] e ésteres etílicos [Dodecanoato (2,47%), tetradecanoato (3,15%), pentadecanoato (3,95%), hexadecanoato (64,33%), heptadecanoato (3,32%), 9-hexadecenoato (2,92%) e o octadecanoato (17,87%)], em grande quantidade, justifica a maior resistência do vegetal a perda d'água, aos ataques de diversos microrganismos patogênicos e reduz a lixiviação foliar, prevenindo a perda de nutrientes e íons.

O estudo fitoquímico da resina do *P. heptaphyllum* (Aublet) Marchand subsp. *ulei* (Swat) Daly (PHU) também revelou a presença marcante dos triterpenos pentacíclicos das séries oleanano/ursano (β -amirin/a-amirina), e dos triterpenos tetracíclicos da série tirucalano oxigenados na átomo de carbono C-21 (Ácido 3-oxotirucala-8,24-dien-21-óico, Ácido 3a-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico e o Ácido 3a-hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico).

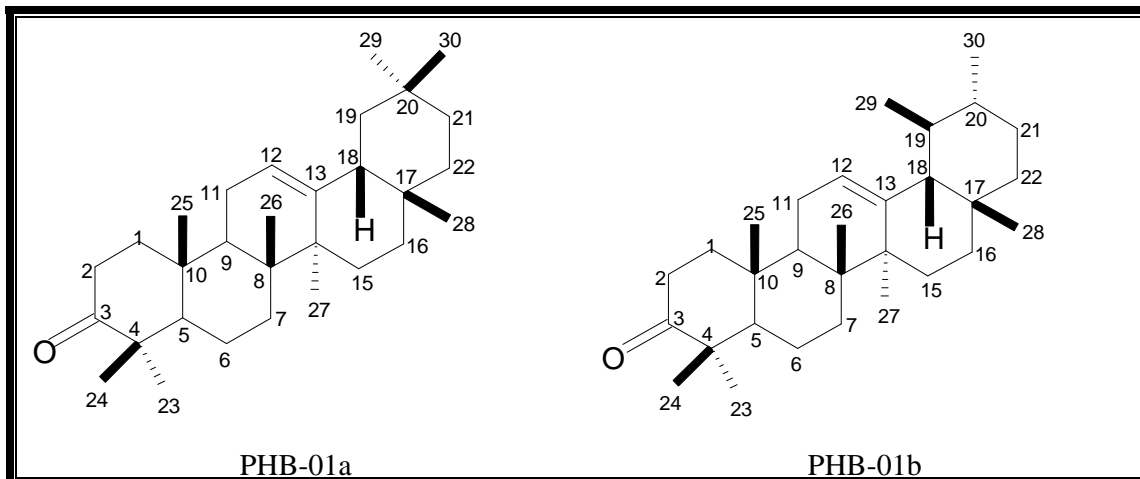
O uso das enzimas imobilizadas da resina do *P. hebetatum* como biocatalisador, em reação de acetilação, com o fator de conversão de 15,3%, vislumbra novas possibilidades de estudos nessa linha de pesquisa.

CAPÍTULO 12.

**CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E
QUÍMICAS DAS SUBSTÂNCIAS**

12 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DAS SUBSTÂNCIAS

12.1 3-Oxoolean-12-eno ou β -amirenona (PHB-01a) e 3-Oxours-12-eno ou α -amirenona (PHB-01b)



Características da mistura binária: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (CHCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$, massa molar 424 u.m.a., faixa de fusão 110,6-113,8 °C (Lit. 101-103 °C, CARVALHO *et al.*, 1998), $[\alpha]_D^{20} = +139^\circ$ (c = 0,001 g/mL, CHCl_3).

Dados no IV (NaCl) $\nu_{\text{max.}} \text{ cm}^{-1} = 2947, 2867, 1704, 1457, 1381, 1242, 1111, 1000, 968, 756$.

Dados de massa (EMIE, 70 eV), m/z (%) = 424 (21,2), 409 (9,4), 391 (2,3), 368 (2,3), 354 (2,3), 339 (2,3), 325 (2,3), 313 (3,5), 299 (3,5), 285 (4,7), 273 (4,7), 257 (7,1), 243 (4,7), 232 (7,1), 218 (100), 203 (78,8), 189 (445,8), 175 (16,5), 161 30,6, 147 (27), 135 (36,5), 119 (38,8), 109 (37,6), 95 (40,0), 81 (32,9), 69 (25,9), 55 (24,7), 41 (29,4).

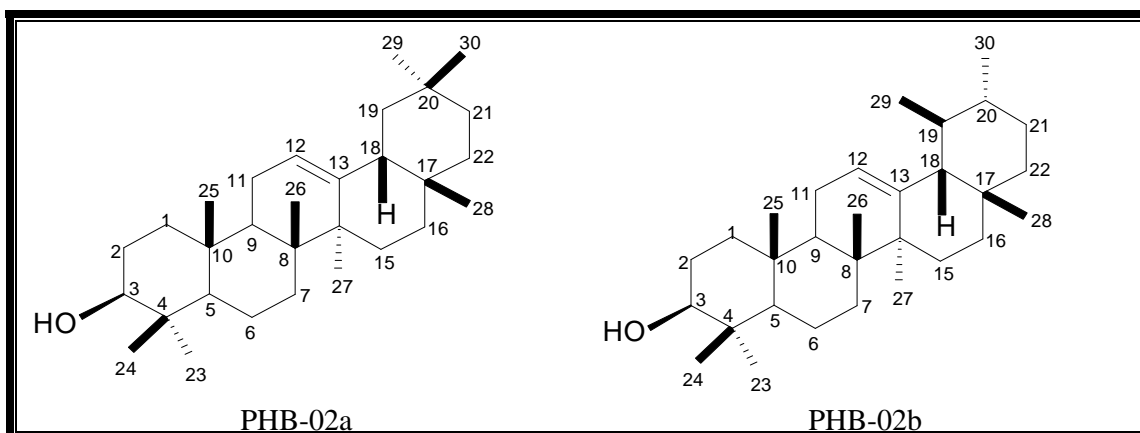
Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3-oxoolean-12-eno ou β -amirenona: ver tabela 7.7, pág. 95

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 3-oxoolean-12-eno (β -amirenona): ver tabela 7.7, pág. 95

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3-oxours-12-eno ou α -amirenona: ver tabela 7.7, pág. 95

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 3-oxours-12-eno ou a-amirenona: ver tabela 7.7, pág. 95

12.2 3 β -Hidroxiolean-12-eno ou β -amirina (PHB-02a) e 3 β -Hidroxiurs-12-eno ou a-amirina (PHB-02b)



Características da mistura binária: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (HCCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, massa molar 426 u.m.a., faixa de fusão 143,3- 146,2 °C, $[\alpha]_D^{20} = +104^\circ$ ($c = 0,001\text{g/mL}$, CHCl_3).

Dados no IV (NaCl) $\nu_{\text{max.}} \text{ cm}^{-1} = 3475, 2948, 2863, 1635, 1462, 1381, 1196, 1095, 1036, 986$.

Dados de massa (EMIE, 70 eV) m/z (%) = 426 (27,6), 411 (13,4), 393 (3,4), 365 (1,7), 337 (1,7), 315 (1,7), 302 (1,7), 286 (1,7), 272 (5,2), 257 (9,6), 243 (3,8), 229 (3,8), 218 (100); 203 (53,4), 189 (44,1), 175 (19,0), 161 (24,1), 147 (24,8), 135 (32,7), 119 (31,0), 109 (27,5), 95 (31,0), 81 (23,4), 69 (27,6), 55 (27,6), 41 (17,2).

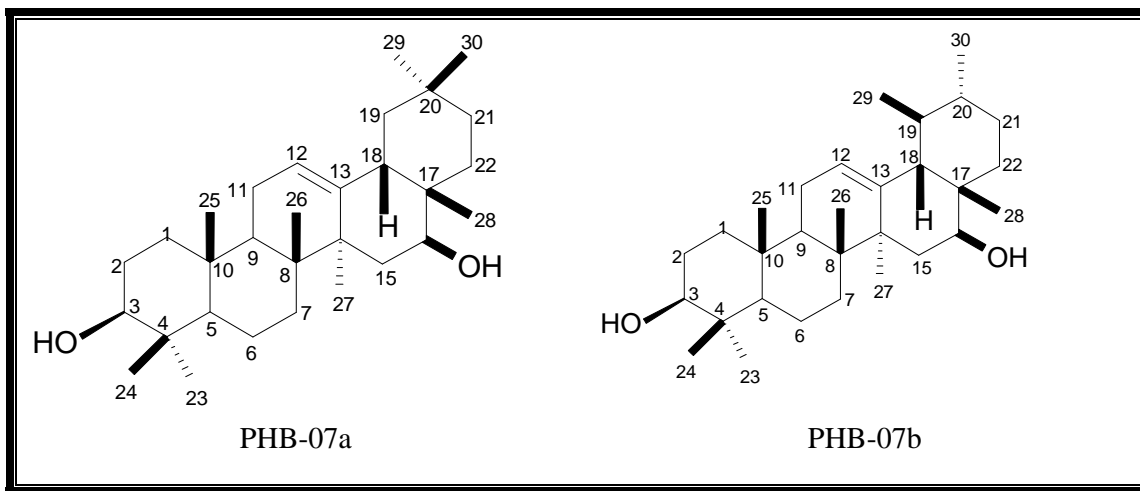
Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3 β -hidroxiolean-12-eno ou β -amirina: ver tabela 7.9, pág. 103.

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 3 β -hidroxiolean-12-eno ou β -amirina: ver tabela 7.9, pág. 103

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3 β -hidroxiurs-12-eno ou a-amirina: ver tabela 7.9, pág. 103

Dados de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do 3 β -hidroxiurs-12-eno ou a-amirina: ver tabela 7.9, pág. 103

12.3 3 β ,16 β -Di-hidroxiolean-12-eno ou maniladiol (PHB-07a) e 3 β ,16 β -Di-hidroxiurs-12-eno ou breina (PHB-07b)



Características da mistura binária: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (CHCl_3), dicloro metano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, massa molar 442 u.m.a., faixa de fusão 124,8 – 125,7 °C, $[\alpha]_D^{20} = +49^\circ$ ($c = 0,001 \text{ g/mL}$, CHCl_3).

Dados no IV (NaCl) $\nu_{\text{max.}} \text{ cm}^{-1} = 3405, 2929, 1702, 1455, 1381, 1215, 1029, 996, 756, 665$.

Dados de massa (EMIE, 70 eV) m/z (%) = 442 (11), 424 (4,4), 409 (2,2), 391 (2,2), 369 (2,2), 357 (2,2), 341 (2,2), 327 (2,2), 317 (2,2), 289 (2,5), 273 (2,2), 248 (2,7), 234 (9,10), 219 (42,2), 207 (42,2), 191 (30,3), 175 (22,2), 159 (12,2), 151 (22,2), 135 (24,4), 123 (42,2), 110 (44,4), 95 (42,2), 81 (33,3), 69 (40), 43 (42,2), 41 (26,7).

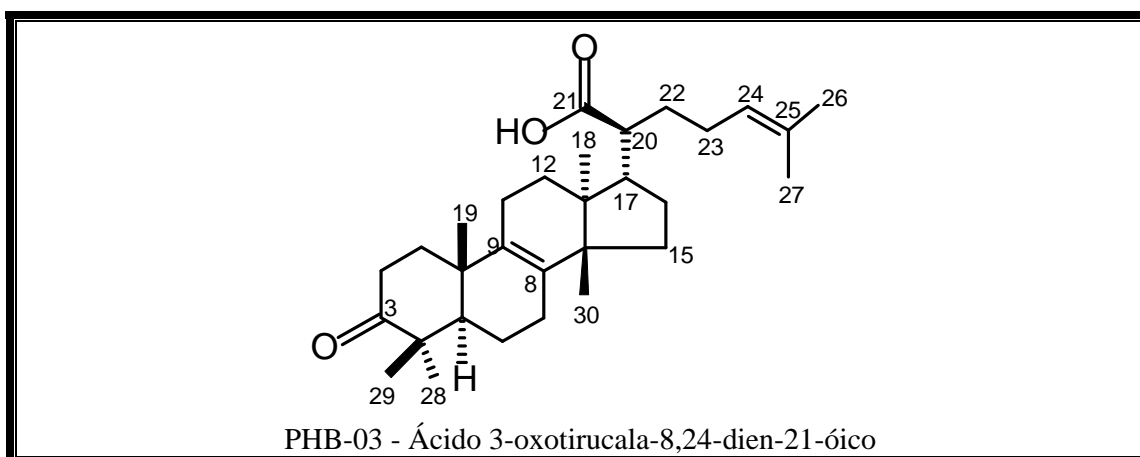
Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3 β ,16 β -di-hidroxiolean-12-eno ou maniladiol: ver tabela 7.11, pág. 113.

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 3 β ,16 β -di-hidroxiolean-12-eno ou maniladiol: ver tabela 7.11, pág. 113.

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3 β ,16 β -di-hidroxiurs-12-eno ou breina: ver tabela 7.11, pág. 113.

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 3 β ,16 β -di-hidroxiurs-12-eno ou breina: ver tabela 7.11, pág. 113.

12.4 Ácido 3-oxotirucala-8,24-dien-21-óico (PHB-03)



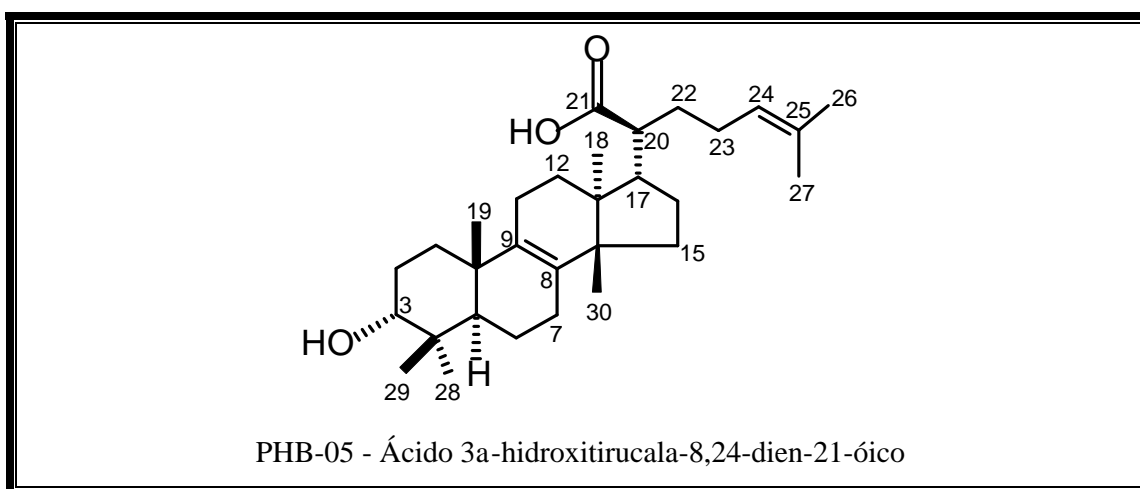
Características: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (HCCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$, massa molar 454 u.m.a., faixa de fusão 123,7 – 126,5°C (Lit. 122-124 °C, ROBLES *et al.*, 2005), $[\alpha]_D^{20} = +18^\circ$ (c = 0,001 g/mL, CHCl_3).

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.12, pág. 121.

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.12, pág. 121.

Dados de massa (EMIE, 70 eV) m/z (%) = 454 (22,8), 439 (100), 421 (23,9), 409 (4,8), 393 (30,5), 391 (1,9), 375 (1,9), 357 (1,9), 311 (14,3), 297 (37), 281 (4,6), 269 (6,7), 257 (6,7), 234 (17), 215 (8,5), 201 (20), 189 (22,8), 159 (20), 145 (20,5), 131 (29,5), 119 (48,6), 107 (42,8), 95 (29,5), 79 (29,5), 69 (89,5), 43 (64,7), 41 (95).

12.5 Ácido 3a-hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico (PHB-05)



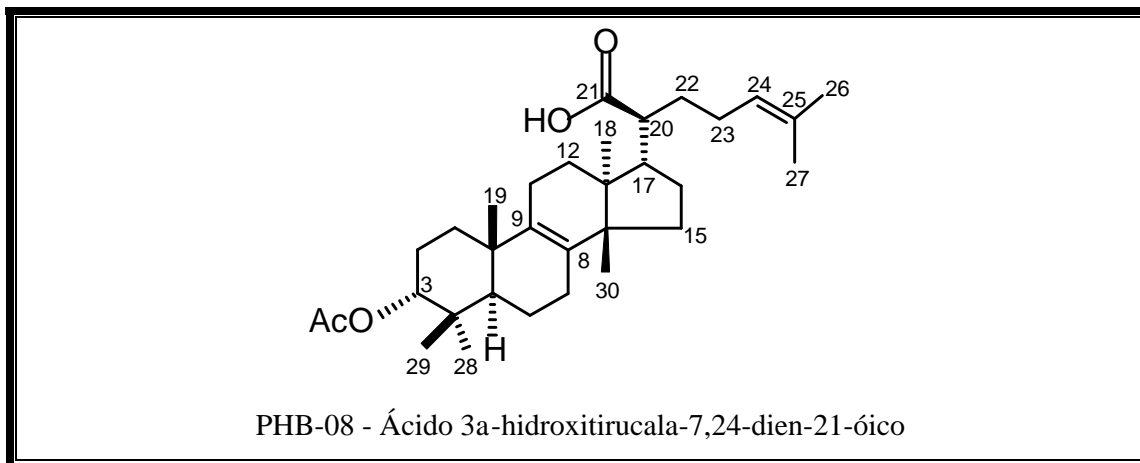
Características: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (HCCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, massa molar 456 u.m.a., faixa de fusão 181,2 – 184,6 °C (Lit. 194-197 °C, USUBILLAGA *et al.*, 1004) e rotação óptica específica $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15^\circ$ ($c = 0,001 \text{ g/mL}$, CHCl_3).

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.13, pág. 127.

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.13, pág. 127.

Dados de massa (EMIE, 70 eV) m/z (%) = 456 (19,6), 439 (12,8), 423 (100), 405 (8,5), 377 (6,4), 356 (6,4), 339 (8,7), 329 (12,8), 313 (8,5), 301 (8,5), 281 (19,6), 261 (12), 241 (10,6), 227 (10,3), 213 (16), 201 (16,4), 187 (40,4), 173 (17), 159 (17,5), 145 (17,5), 135 (34), 119 (42,5), 173 (25,6), 159 (27,6), 145 (27,6), 135 (31,9), 119 (42,5), 107 (36), 95 (42,5), 81 (29,8), 69 (40,4), 43 (31,9), 41 (38,3).

12.6 Ácido 3a-acetoxitirucala-7,24-dien-21-óico (PHB-08)



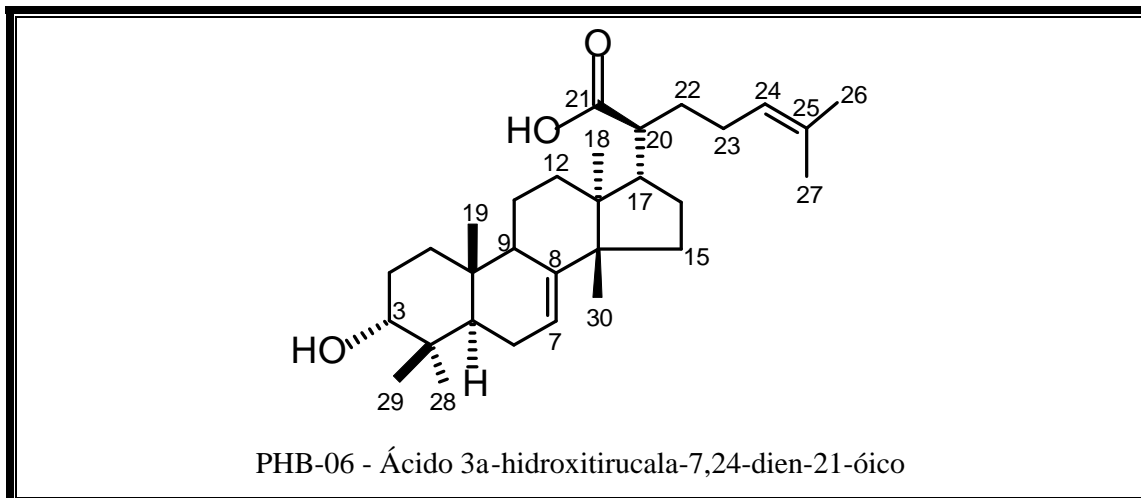
Características: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (HCCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$, massa molar 498 u.m.a., faixa de fusão 118,4-121,2°C.

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.14, pág. 132.

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.14, pág. 132. Dados de massa (EMIE, 70 eV) m/z (%) = 498 (1), 482 (1), 468 (1,5), 451 (1,5), 423 (1,5), 371 (2), 355 (1,5), 329 (2), 303

(2,2), 255 (3), 269 (2,4), 227 (4), 201 (10), 187 (12), 161 (15), 145 (18), 121 (28), 107 (23), 95 (32), 81 (25), 69 (32), 55 (40), 43 (100), 41 (43).

12.7 Ácido 3a-hidroxitirucala-7,24-dien-21-óico (PHB-06)



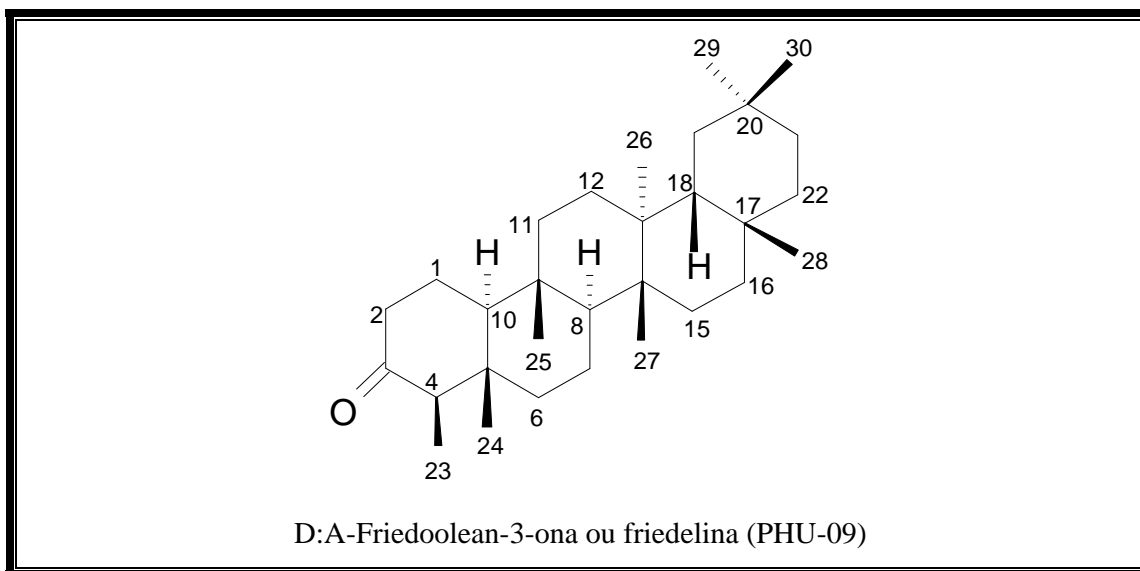
Características: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (CHCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, massa molar 456 u.m.a., faixa de fusão 177,2 – 180,3 °C (Lit. 188-190 °C, YI *et al.*, 1988), $[\alpha]_D^{20} = -29^\circ$ (c = 0,001 g/mL, CHCl_3).

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.15, pág. 137.

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.15, pág. 137.

Dados de massa (EMIE, 70 eV) m/z (%) = 456 (15,9), 439 (25,3), 423 (100), 419 (5,9), 405 (8,8), 377 (3), 353 (3), 341 (5,3), 327 (11,8), 311 (4,7), 299(11,2), 281 (38,2), 279 (11), 255 (1), 241 (12,3), 227 (17), 213 (17), 199 (19,4), 187 (61,7), 173 (41,8), 159 (58,8), 145 (48,2), 133 (52,9), 119 (64,7), 105 (78,8), 95 (60), 81 (40,6), 69 (50), 55 (91), 43 (70), 41 (43,5).

12.8 D:A-Friedoolean-3-ona ou friedelina (PHU-09)



Características: sólido amorfo, branco, solubilidade em clorofórmio (HCCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, massa molar 426 u.m.a., faixa de fusão 217,1-219,8°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +58^\circ$ ($c = 0,001 \text{ g/mL}$).

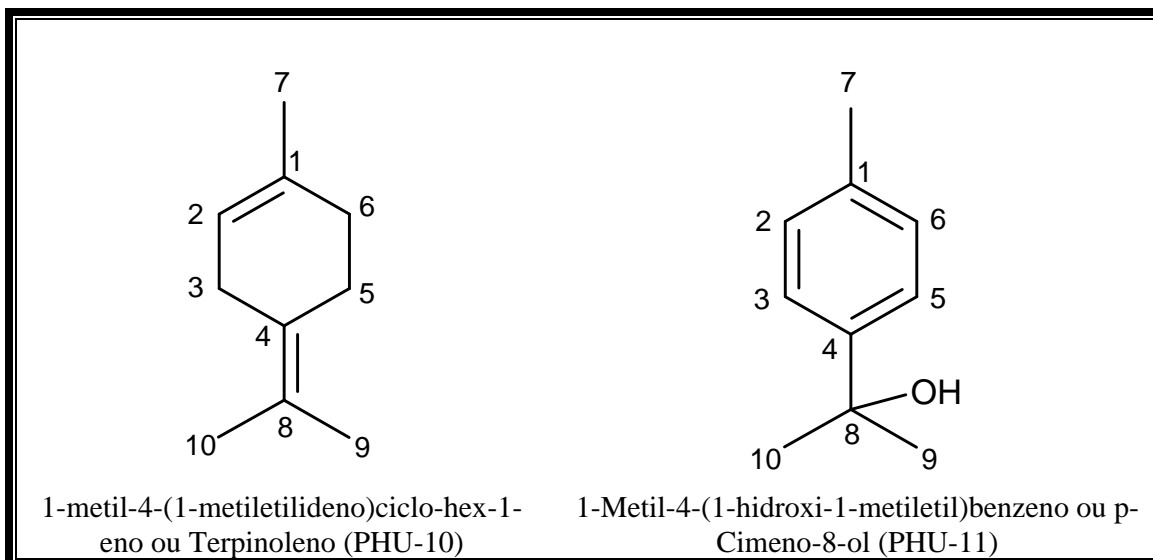
Dados no IV (NaCl) $\nu_{\text{max.}} \text{ cm}^{-1} = 2946, 2869, 1705, 1455, 1383, 755$.

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.16, pág. 142.

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.16, pág. 142.

Dados de massa (EMIE, 70 eV) m/z (%): 426(1), 407 (1), 392 (1), 373 (1), 327 (1), 314 (91), 300 (1), 281 (1), 267 (91), 253 (91), 241 (91), 227 (1), 219 (1), 203 (1,5), 189 (1,5), 175 (1,7), 161 (3), 149 (4,5), 133 (13,4), 105 (13,4), 95 (23,4), 81 (33,4), 69 (83,4), 55 (100), 45 (95), 41 (61,7).

12.9 1-Metil-4-(1-metiletilideno)ciclo-hex-1-eno ou Terpinoleno (PHU-10) e 1-Metil-4-(1-hidroxi-1-metiletil)benzeno ou p-Cimeno-8-ol (PHU-11)



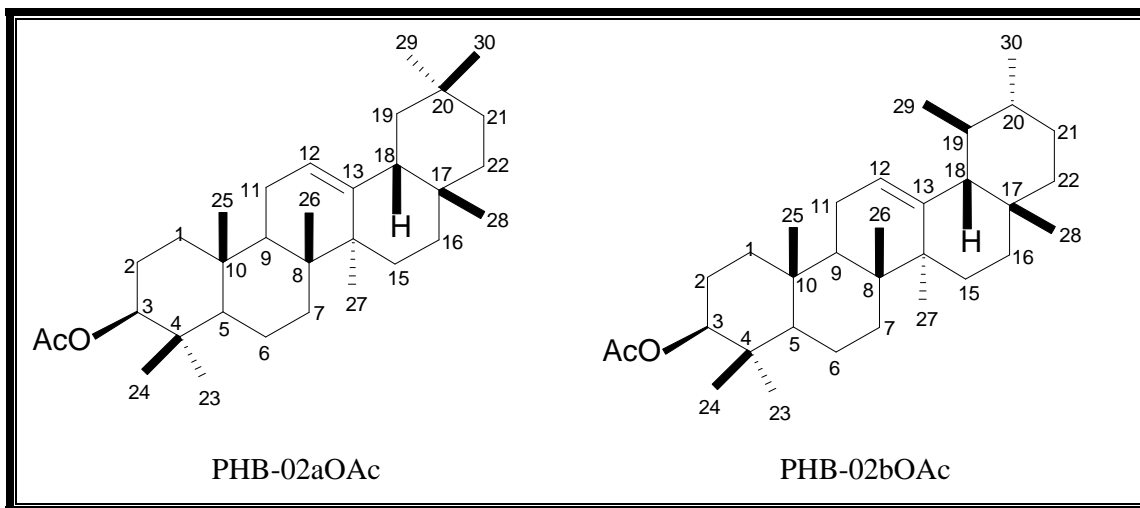
Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 1-metil-4-(1-metiletilideno)ciclo-hex-1-eno ou Terpinoleno (PHU-10): ver tabela 7.17, pág. 148.

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 1-metil-4-(1-metiletilideno)ciclo-hex-1-eno ou Terpinoleno (PHU-10): ver tabela 7.17, pág. 148.

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 1-metil-4-(1-hidroxi-1-metiletil)benzeno ou p-Cimeno-8-ol: ver tabela 7.17, pág. 148.

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 1-metil-4-(1-hidroxi-1-metiletil)benzeno ou p-Cimeno-8-ol: ver tabela 7.17, pág. 148.

12.10 3 β -Acetoxiolean-12-eno ou acetato de β -amirina (PHB-02aOAc) e 3 β -Acetoxiurs-12-eno ou acetato de α -amirina (PHB-02bOAc)



Características: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (HCCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$, massa molar 468 u.m.a., $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +100^\circ$ ($c = 0,001$ g/mL)

Dados de massa (EMIE, 70 eV), m/z (%) 468 (10,9), 454 (3,3), 437 (1), 410 (3), 393 (3), 270 (3,3), 249 (3,3), 231 (3), 218 (100), 203 (54), 189 (33), 175 (13,5), 161 (14), 147 (14), 135 (20), 119 (25), 107 (21), 95 (25), 81 (20), 69 (23), 43 (60), 41 (12).

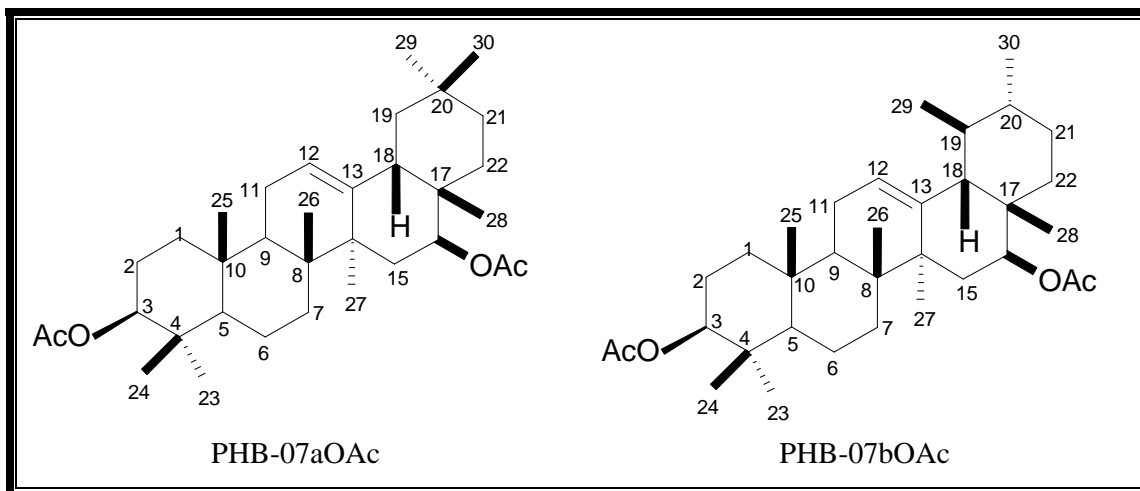
Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3 β -acetoxiolean-12-eno ou acetato de β -amirina: 4,50 (1H, m, H-3), 5,18 (1H, s, H-12), 2,04 (3H, s, MeC=O).

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3 β -acetoxiurs-12-eno ou acetato de α -amirina: 4,50 (1H, m, H-3), 5,12 (1H, 7, $J = 3.2$ Hz, H-12), 2,04 (3H, s, MeC=O).

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 3 β -acetoxiolean-12-eno ou acetato de β -amirina: ver tabela 7.18, pág. 167.

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 3 β -acetoxiours-12-eno ou acetato de α -amirina: ver tabela 7.18, pág. 167.

12.11 3 β ,16 β -Diacetoxiolean-12-eno ou acetato de maniladiol (PHB-07aOAc) e 3 β ,16 β -Diacetoxiurs-12-eno ou acetato de breina (PHB-07bOAc)



Características: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (CHCl₃), diclorometano (CH₂Cl₂), fórmula molecular C₃₄H₅₄O₄, massa molar 526 u.m.a., [α]_D²⁰ = + 240° (c = 0,001 g/mL).

Dados de massa (EMIE, 70 eV), *m/z* (%): 526 (1), 510 (1), 498 (1,3), 480 (1), 466(9,3), 451 (8), 216 (100), 201(18,6), 189 (7,8), 175 (5,2), 159 (5), 145 (17,5), 131 (18), 119 (16), 105 (14), 95 (18), 81 (15,4), 433 (86,7(, 41 (16).

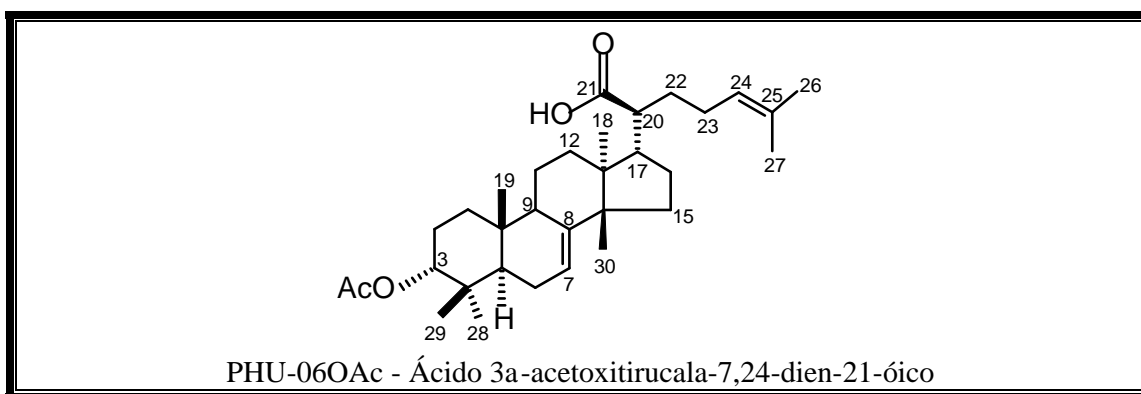
Dados de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) do 3 β ,16 β -diacetoxiolean-12-eno ou acetato de maniladiol: 4,50 (1H, m, H-3), 5,22 (1H, m, H-12), 4,46 (1H, m, H-16), 2,05 (3H, s, MeC=O).

Dados de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) do 3 β ,16 β -diacetoxiurs-12-eno ou acetato de breina: 4,50 (1H, m, H-3), 5,21 (1H, m, H-12), 4,46 (1H, m, H-16), 2,06 (3H, s, MeC=O).

Dados de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃) do 3 β ,16 β -diacetoxiolean-12-eno ou acetato de maniladiol: ver tabela 7.18, pág. 167.

Dados de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃) do 3 β ,16 β -diacetoxiurs-12-eno ou acetato de breina: ver tabela 7.18, pág. 167.

12.12 Ácido 3a-acetoxitirucala-7,24-dien-21-óico (PHU-06OAc)



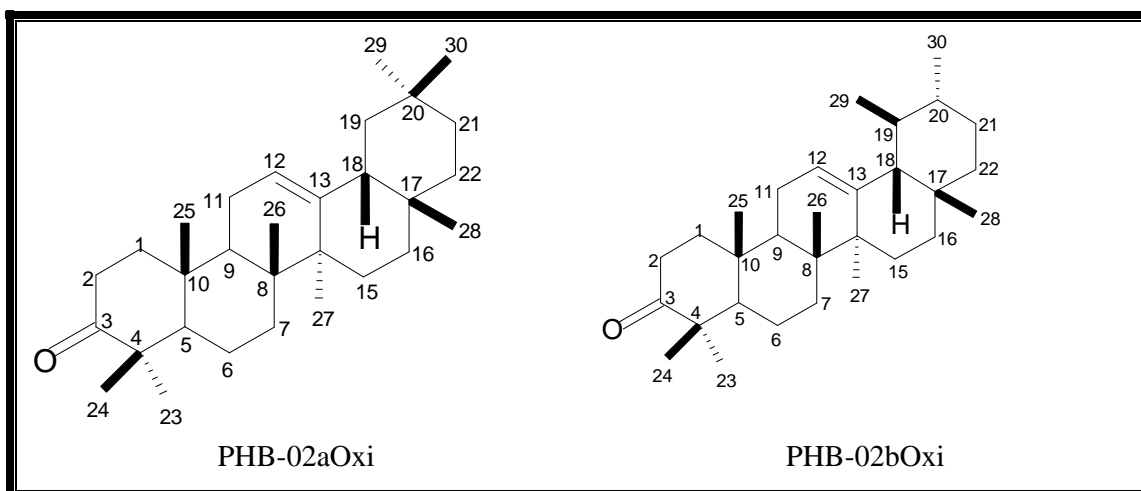
Características: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (HCCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$, massa molar 498 u.m.a.

Dados de massa (EMIE, 70 eV), m/z (%): 498 (5), 481 (3,5), 468 (92), 453 (5), 437 (12,5), 423 (24), 393 (5), 381 (2), 371 (2), 353 (2,3), 339 (1,4), 281 (15), 255 (4), 201 (7), 187 (25), 173 (10), 159 (14), 145 (19), 133 (16), 119 (31), 107 (33), 95 (30), 81 (28), 69 (38), 43 (100), 41 (40).

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): 2,04 (3H, s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 4,65 (1H, m, H-3), 5,07 (1H, m, H-24), 5,24 (1H, m, H-7), 1,65 (3H, s, H-27) e 1,56 (3H, s, H-26).

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.18, pág. 167.

12.13 3-Oxoolean-12-eno ou β -amirenona (PHB-02aOxi) e 3-Oxours-12-eno ou α -amirenona (PHB-02bOxi).



Características: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (HCCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$, massa molar 424 u.m.a.

Dados de massa (EMIE, 70 eV), m/z (%): 424(14,7), 410 (10,3), 391(1), 299(2), 273(2,5), 218(100), 203(60), 189(25), 175(7), 161(7), 147(10), 135(26,7), 119(26,7), 105(26), 95(28), 81(27), 69(40), 55(60), 41(50).

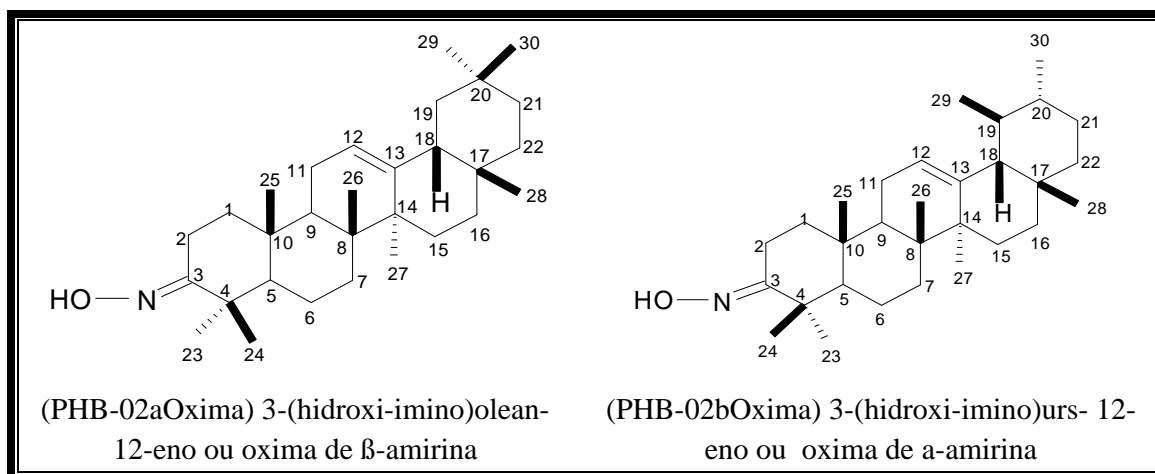
Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3-oxoolean-12-eno ou β -amirenona: 2,53(1H, m, H-2 β), 2,38 (1H, m, H-2a), 5,21 (1H, sl, H-12).

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 3-oxoolean-12-eno ou β -amirenona: ver tabela 7.18, pág. 167.

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3-oxours-12-eno ou α -amirenona: 2,53(1H, m, H-2 β), 2,38 (1H, m, H-2a), 5,15 (1H, sl, H-12).

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 3-oxours-12-eno ou α -amirenona: ver tabela 7.18, pág. 167.

12.14 3-(Hidroxi-imino)olean-12-eno ou oxima de β -amirina (PHB-02aOxima) e 3-(Hidroxi-imino)urs-12-eno ou oxima de α -amirina (PHB-02bOxima).



Características: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (HCCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{NO}$, massa molar 439 u.m.a., $[\alpha]_D^{20} = +48^\circ$ ($c = 0,001$ g/mL).

Dados de massa (EMIE, 70 eV), m/z (%): 440(14,7), 423(14,7), 383(1), 269(3), 218(100), 203(60), 189(25), 175(13,5), 161(15,6), 147(14), 135(19), 119(23,7), 107(16), 95(22), 81(19), 69(25), 55(40), 41(40).

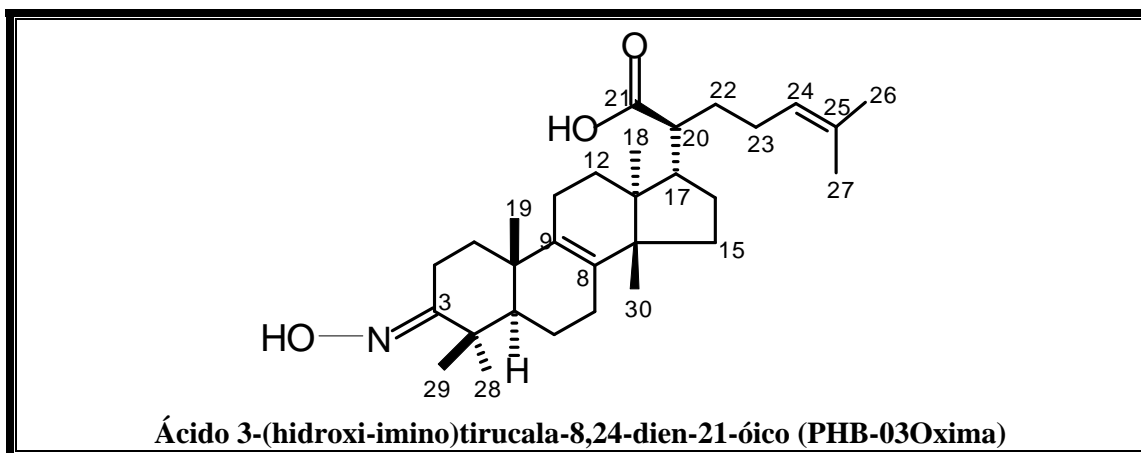
Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3-(hidroxi-imino)olean-12-eno ou oxima da β -amirina: 3,08 (1H, m, H-2 β), 2,20 (1H, m, H-2a), 5,19 (1H, sl, H-12).

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 3-(hidroxi-imino)olean-12-eno ou oxima da β -amirina: ver tabela 7.18, pág. 167.

Dados de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do 3-(hidroxi-imino)urs-12-eno ou oxima da α -amirina: 3,08 (1H, m, H-2 β), 2,20 (1H, m, H-2a), 5,14 (1H, sl, H-12).

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) do 3-(hidroxi-imino)urs-12-eno ou oxima da α -amirina: ver tabela 7.18, pág. 167.

12.15 Ácido 3-(hidroxi-imino)tirucala-8,24-dien-21-óico (PHB-03Oxima)



Características: sólido amorfo, branco, solúvel em clorofórmio (HCCl_3), diclorometano (H_2CCl_2), fórmula molecular $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{NO}$, massa molar 439 u.m.a.

Dados de massa (EMIE, 70 eV), m/z (%): 569(15), 454(22,5), 439(20), 423(47,5), 390(7,5), 327(7), 311(7), 294(7,5), 281(8), 255(7), 241(4), 234(7), 213(8), 199(8), 187(30), 173(22), 159(30), 145(42,5), 133(30), 119(43), 105(45), 91(42), 73(62,5), 69(97), 43(87,5), 41(100).

Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): ver tabela 7.18, pág. 167.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, I., ROHNER, M., PRESTWICH, G. D. Enzymatic cyclization of squalene and oxisqualene to sterols and triterpenes. **Chemical Reviews**, v. 83, p. 2189-2206, 1993.

ABRAS, F. A.; AL-MASSARANY, S. M.; KHAN, S.; AL-HOWIRINY, T.; MOSSA, J. S.; ABOURASHED, E. A.; Phytochemistry and biological studies on Saudi *Commiphora opobalsamum*. **Natural Product Research**, v. 21, n. 5, p. 383-391, 2007

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography quadrupole mass spectroscopy**, 4. ed. Allured, 2007. 804p.

ADRIANA, T. Ceará exporta óleo essencial de alecrim-pimenta. **Gazeta Mercantil**, Brasil, 13 de fev. de 2004.

AHMAD, V. U.; RAHMAN, A. **Handbook of natural products data: Pentacyclic triterpenoids**. v. 2. New York: ELSEVIER, 1994, 1556p.

ALBURQUERQUE I. I.; ALVES, L. A.; LEMOS, T. L. G.; MONTE, F. J. Q. BRAZ-FILHO, R. Ácido canário (3,4-secoderivado do lupano) em própolis do Ceará. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 828-831, 2007.

ALENCAR, J. W.; CREVEIRO, A. A.; MATOS, F. J. A.; MACHADO, M. I. L. Kovat's índices simulation in essential oils analysis, **Química Nova**, v. 13, n. 4, p. 282-284, 1990.

ARAGÃO, G. F.; CARNEIRO, L. M. V.; JUNIOR, A. P. F.; VIEIRA, L. C.; BANDEIRA, P. N.; LEMOS, T. L. G.; VIANA, G. S. de B. A possible mechanism for anxiolytic and antidepressant effects of alpha- and beta-amyrin from *Protium heptaphyllum* (Aubl.) March. **Pharmacology Biochemistry and Behavior**, v. 85, p. 827-834, 2006.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos**. 2. ed. Viçosa: Editora da Universidade Federal de Viçosa 2001. 416p.

ASAKAWA, J.; KASAL, R. YAMASAKI, K.; TANAKA, O. ¹³C NMR of *Ginseng* sapogenins and their related dammarane type triterpenes. **Tetrahedron**, v. 33, n.15, p. 1935-1939, 1977.

ASRES, K.; TEI, A.; MOGES, G.; SPORER, F.; WINK, M. Terpenoid composition of the wound-induced bark exudates of *Commiphora tenuis* from Ethiopia. **Planta Médica**, v. 64, p. 473-475, 1998.

BANDEIRA, P. N.; LEMOS, T. L. G.; COSTA, S. M. O.; SANTOS, H. S. dos. Obtenção de derivados da mistura triterpenoídica α – e β -amirina. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. v. 17, n. 2, p. 204-208. 2007.

BANDEIRA, P. N.; LOIOLA-PESSOA, O. D.; TRREVISAN, M. T. S.; LEMOS, T. L. G. Metabolitos secundários de *Protium heptaphyllum* March. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1078-1080, 2002.

- BANDEIRA, P. N.; MACHADO, M. I. L.; CAVALCANE, F. S.; LEMOS, T. L. G. essential oil composition of leaves, fruits and resin of *Protium heptaphyllum* (Aubl.) March. **Journal of Essential Oil Research**, v. 13, p. 3-34, 2001.
- BARRERO, A. F.; ALVAREZ-MANZANEDA, E. J.; ALVAREZ-MANZANEDA, R. Achilleol A: a new monocyclic triterpene skeleton from *Achillea odorata* L. **Tetrahedron Letters**, v. 30, n. 25, p. 3351-3352, 1989.
- BARRERO, A. F.; MANZANEDA, R. E. A.; MANZANEDA, R. R. A. Achilleol B: a new tricyclic triterpene skeleton from *Achillea odorata* L. **Tetrahedron**, v. 46, n. 24, p. 8161-8168, 1990.
- BELSNER, K.; BUCHELE, B.; WERZ, U.; SYROVETS, T.; SIMMET, T. Structural analysis of pentacyclic triterpenes from the gum resin of *Boswellia serrata* by NMR spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 41, p. 115-122, 2003.
- BOREM, A. **Biotecnologia e meio ambiente**. Viçosa: Editora Universidade Federal de Viçosa, 2004. 342p.
- BRADIA, F. A.; MIKHAREIL, B. R.; MAATOOQ, G. T.; AMER, M.M.A. Immunomodulatory triterpenoids from the oleogum resin of *Boswellia carterii* Birdwood. **Verlag der Zeitschrift Naturforsch**, v. 58c, p. 505-516, 2003.
- CARVALHO, M. G. de; VELANDIA, J. R.; OLIVEIRA, L. F. de; BEZERRA, F. B. Triterpenos isolados de *Eschweillera longipes* Miers (Çecythidaceae). **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 740-743, 1998.
- CORNFORTH, J. W.; CORNFORTH, R. H.; DONINGER, C.; POPJAK, G. SHIRNIZA, Y.; ICHII, S.; FORCHIELLI, E.; CASPI, E. The migration and elimination of hydrogen during biosynthesis of cholesterol from squalene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, n. 14, p. 3224-3228, 1965
- CRUZ-CANIZARES, J. D. la; CARBO, M. T. D.; ADELANTADO, J. V. G.; CASTRO, R. M.; REIG, F. B. Study of Burseraceae resins used in binding media and varnishes from artworks by gás chromatography-mass spectrometry and pyrolusis-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1093, p. 177-194, 2005.
- CULIOLI, G.; MATHE, C.; ARCHEIR, P.; VIEILECAZES, C. A lupine triterpene from frankincense (*Boswellia* sp., Burseraceae). **Phytochemistry**. v. 62, p. 537-541, 2003
- CUNHA, A. P. **Farmacognosia e fitoquímica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2005. 670p.
- DEHARO, E.; BOURDY, G.; QUENEVO, C.; MUNOZ, V.; RUIZ, G.; SAUVAIN, M. A search for natural bioactive compounds in Bolívia through a multidisciplinary approach. Part V. Evaluation of the antimalarial activity of plants used by Tacana Indian. **Journal of Pharmacology**, v. 77, p. 91-98, 2001.
- DEKEBO, A.; DAGNE, E.; CURRY P.; GAUTUM, O.R.; AASEN, A.J. Dammarane triterpenes from the resins of *Commiphora confuse*. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 16, n. 1, p. 81-86, 2002a.

DEKEBO, A.; DAGNE, E.; HANSE, L. K.; GAUTUN, O. R.; AASEN, A. J. Two octanordammarane triterpenes from *Commiphora kua*. **Phytochemistry**, v. 59, p. 399-403, 2002b.

DEWICK, P. M. **Medicinal natural products: A biosynthetic approach**. 2. ed. Inglaterra: John Wiley, 2004. 507p.

FOURIE, T. G.; SNYCKERS, F. O. A pentacyclic triterpene with anti-inflammatory and analgesic activity from the roots of *Commiphora merkeri*. **Journal of Natural Products**, v. 52, n.5, p. 1129-1131, 1989.

FRISCHKORN, C. G. B.; FRISCHKORN, H. E. Cercaricidal activity of some essential oils of plants from Brazil. *Naturwissenschaften*, v. 65, p. 480-483, 1978.

GOTTLIEB, O. R.; KAPLAN, M. A. C. Amazônia: tesouro químico a preservar. **Ciência Hoje**, v. 11, n. 61, p. 17-20, 1990.

GOTTLIEB, O. R.; MAGALHÃES, M. T. Modified destillation trap. **Chemist-analyst**, v. 49, p. 114, 1960.

HOSHINO, T.; NAKANO, S-I.; KONDO, T.; SATO, T.; MIYOSHI, A. Squalene-hopene cyclase: final deprotonation reaction, conformational analysis for the cyclization of (3R,S)-2,3-oxidosqualene and further evidence for the requirement of an isopropylidene moiety both for initiation of the polycyclization cascade and for the formation of the 5-membered E-ring. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 2, p. 1456-1470, 2004.

IBRAHIM, A.; KHALIFA, S. I.; KHAFAGE, I.; YOUSSEF, D. T.; KHAN, S.; MESBAH, M.; KHAN, I. Microbial metabolism of biologically active secondary metabolites from *Nerium oleander* L. **Chemical Pharmaceutical Bulletin**, v. 56, n. 9, p. 1253-1258, 2008.

KHALID, S. A. Chemistry of the Burseraceae. In: Waterman, P.G., Grundon, M.F. (Eds.), *Chemistry and Chemical Taxonomy of the Rutales*. Academic Press, New York, p. 281-299, 1983. apud SIANI, A. C.; GARRIDO, I. S.; MONTEIRO, S. S.; CARVALHO, E. S.; RAMOS, M. F. S. *Protium icariba* as a source of volatile essences. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 32, p. 477-489, 2004.

LANÇAS, F. M. Extração com fluido supercrítico: *Quo vadis?*. **Analítica**, v. 2, n. 2, p. 30-37, 2002.

LEE, J. H.; LEE, K. T.; YANG, J. H.; BEEK, N. I.; KIM, D. K. Acetylcholinesterase inhibitors from the twigs of *Vaccinium oldhami* Miquel. **Archives of Pharmacal Research**, v. 27, n. 1, p. 53-56, 2004.

LIMA, F. V.; MALHEIROS, A. OTUKI, M. F.; CALIXTO, J. B.; YUNES, R. A.; CECHINEL-FILHO, V.; MONACHE, F. D. Three new triterpenes from the resinous bark of *Protium kleinii* and their antinociceptive activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 3B, p. 578-582, 2005.

LIMA, M. da P.; BRAGA, P. A. de C.; MACEDO, M. L.; SILVA, M. F. da G. F. da.; FERREIRA, A. G.; FERNANDES, J. B.; VIEIRA, P. C. Phytochemistry of *Trattinnickia burserifolia*, *T. rholfolia*, and *Dacryodes hopkinsii*: Chemosystematic implications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 385-394, 2004.

- LIN, J. H.; KU, Y. R.; LIN, Y. T.; TENG, S. F.; WEN, K. C.; LIAO, C. H. Preparative isolation and gas chromatography-mass spectrometry analysis of triterpenoids in *Kansui radix*. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 8, n. 4, p. 278-282, 2000.
- LOBO, A. M.; LOURENÇO, A. M. **Biossíntese de produtos naturais**. Lisboa: IST Press, 2007. 272p.
- MAHAJAN, B.; TANEJA, S.C.; SETH, V.K.; DHAR, K.L. Two triterpenoids from *Boswellia serrata* gum resin. **Phytochemistry**, v. 39, n. 2, p. 453-455, 1995.
- MAHATO, S. B.; KUNDU, A. P. ¹³CNMR spectra of pentacyclitriterpenoids – a compilations and some salient features. **Phytochemistry**, v. 37, n. 6, p. 1517-1575, 1994.
- MAIA, R. M.; BARBOSA, P. R.; CRUZ, F. G.; ROQUE, N. F.; FASCIO, M. Triterpenos da resina de *Protium heptaphyllum* March. (Burseraceae): caracterização em misturas binárias. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 623-626, 2000.
- MANGURO, L. O. A.; UGI, I.; LEMMEM, P. Further bisabolenes and dammarane triterpenes of *Commiphora hua* resin. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 51, n. 5, p. 479-482, 2003a.
- MANGURO, L. O. A.; UGI, I.; LEMMEM, P. Dammarane triterpenes of *Commiphora confusa* resin. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 51, n. 5, p. 483-486, 2003b.
- MATTOSO, E. **Estudo de fragrâncias amadeiradas da Amazônia**. Campinas, 2005. 143f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- MAUGDAL, J. W.; TCHEN, T. T.; BLOCK, K. 1,2-methyl shifts in the cyclization of squalene to lanosterol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 10, p. 2589-2590, 1958.
- MAXELL, J. R.; DOUGLAS, A. G.; EGLINTON, G.; McCORMICK, A. The botryococcones-hydrocarbon of novel structure from the alga *Botryococcus braunii*, Kutzing. **Phytochemistry**, v.7, p. 2157-2171, 1968.
- MELO, M. de F. F.; MACEDO, S. T. de; DALY, D. C. Morfologia de frutos, sementes e plântulas de nove espécies de *Protium* Burm. F. (Burseraceae) da Amazônia Central, Brasil. **Acta Botânica Brasilica**, v. 21, n. 3, p. 503-520, 2007.
- NASCIMENTO, F. R.; CARDOSO, M. G.; SOUZA, P. E.; LIMA, R. K.; SALGADO, A. P. S. P.; GUIMARÃES, L. G. L. Efeito do óleo essencial de pimenta longa (*Piper hispidinervum* C. DC) e do emulsificante Tween® 80 sobre o crescimento micelial de *Alternaria alternata* (Fungi: Hyphomycetes). **Acta Amazonica**, v. 38, n. 3, p. 503-508, 2008.
- OLIVEIRA, F. A.; VIEIRA-JUNIOR, G. M.; CHAVES, M. H.; ALMEIDA, F. R. C.; FLORÊNCIO, M. G.; LIMA-JUNIOR, R. C. P. SILVA, R. M.; SANTOS, F. A.; RAO, V. S. N. Gastroprotective and anti-inflammatory effects of resin from *Protium heptaphyllum* in mice and rats. **Pharmacologica Research**, v. 49, n. 2, p. 105-111, 2004.

- OTUKI, M. F.; VIEIRA-LIMA, F. MALHEIROS, A.; YUNES, R. A.; CALIXTO, J. B. Topical anti-inflammatory effects of the ether extract from *Protium kleinii* and a-amyrin pentacyclic triterpene. **European Journal of Pharmacology**, 507, p. 253-259, 2005.
- PAKHATHIRATHIEN, C.; KARALAI, C.; PONGLIMANONT, C.; UBHADHIRASAKUL, S.; CHANTRAPROMMA, K. Dammarane triterpene from the hypocotyl and fruits of *Ceriops tagal*. **Journal of Natural Products**, v. 68, n. 12, p. 1221-1223, 2005.
- PARDHY, R. S, BHATTACHARYA, S. C. Tetracyclic triterpenes acids from resin of *Boswellia serrata* Roxb. **Indian Journal of Chemistry**, v. 16B, p. 174-175, 1978.
- PARSONS, I. C.; GRAY, A. I.; LAVAUD, C.; MASSIOT, G.; WATERMAN, P. G. Secoring-A triterpene acids from the resin of *Dacryodes normandii*. **Phytochemistry**, v. 30, n. 4, p. 1221-1223, 1991.
- PAULETTI, P. M.; ARAÚJO, A. R.; BOLZANI, V. S. Triterpenos de *Styrax camporum* (Styracaceae). **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 349-352, 2002.
- PAWLIK, J. R.; ALBIZATI, K. F.; FAULKNER, D. J. Evidence of a defensive role for limatulone, a novel triterpene from the intertidal limpet *Collisella limatula*. **Marine Ecology Progress Series**, v. 30, p. 251-260, 1986.
- POLONSKY, J.; VARON, Z.; RABANAL, R. M. 21,20-Anhydromelianone and Melianone from *Simarouba amara* (Simaroubaceae); Carbon-13 NMR Spectral Analysis of A'-Tirucallol-Type Triterpenes. **Israel Journal of Chemistry**, v. 16, p. 16-19, 1977.
- PROVAN, G. J.; GRAY, A. I.; WATERMAN, P. G. Mansumbinane derivatives from stem bark of *Commiphora kuá*. **Phytochemistry**, v. 31, n. 6, p. 2065-2068, 1992.
- PROVAN, G. J.; WATERMAN, P. G. Major triterpenes from the resins of *Commiphora incise* and *C. kuá* and their potential chemotaxonomic significance. **Phytochemistry**, v. 27, n. 12, p. 3841-3843, 1988.
- PROVAN, G. J.; WATERMAN, P. G. The mansumbinanes: octanordammaranes from the resin of *Commiphora incise*. **Phytochemistry**, v. 25, n. 4, p. 917-922, 1986.
- RAHMAN, A. U.; NAZ, H.; FADIMATOU; MAKHMOOR, T.; YASIN, A.; FATIMA, N.; NGOUNOU, F. N.; KIMBU, S. F.; SONDEGAM, B. L.; CHOUDHARY, M. I. Bioactive constituents from *Boswellia papyrifera*. **Journal of Natural Products**, v. 68, n. 2, p. 189-193, 2005.
- REES, H. H., BRITTON, G., GOODWIN, T. W. The biosynthesis of β -amyrin- mechanism of squalene cyclization. **Biochemical Journal**, 106, p 659-665, 1968.
- REYNOLDS, W. F.; MECLEAN, S.; POPLAWISK, J. Total assignment et ^{13}C and ^1H spectrum of three isomeric triterpenol derivatives by 2D NMR: an investigation of the potential utility of ^1H chemical shifts in structural investigation of complex natural products. **Tetrahedron**, v. 42, n. 13, p. 3419-3428, 1986.
- RIBEIRO, J. E. L.; HOPKINS, M. J. G.; VICENTINI, A.; SOTHERS, C. A.; COSTA, M. A. S.; BRITO, M. J.; SOUZA, M. A. D.; MARTINS, L. H. P.; LOHMANN, L. G.; ASSUNÇÃO, P. A. C. L.; PERREIRA, E. C.; SILVA, C. S.; MESQUITA, M. R.;

PROCOPIO, L. C. **Flora da reserva Ducke: guia de identificação das plantas vasculares de uma floresta de terra firme na Amazônia Central.** Manaus: IMPA, 1999. 800p

ROBLES, J.; TORRENEGRA, R.; GRAY, A. I.; PINEROS, C.; ORTIZ, L.; SIERRA, M. Triterpenos aislados de corteza de *Bursera graveolens* (Burseraceae) y su actividad biológica. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 15, n. 4, p. 283-286, 2005.

ROHMER, M. Mevalonate-independent methylerythritol phosphate pathway for isoprenoid biosynthesis. Elucidation and distribution. **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 2 e 3, p. 375-387, 2003.

RUDIGER, A. L.; SIANE, A. C.; VEIGA-JUNIOR, V. F. The chemistry and pharmacology of the south America genus *Protium burm. F.* (Burseraceae). **Pharmacognosy Reviews**, v. 1, n. 1, p. 93-104, 2007.

RUZIKA, L.; ESCHENMOSSER, H.; HEUSSER, H. The isoprene rule and the biogenesis of terpene compounds. **Experientia**, v. 9, n. 10, p. 357-396, 1953

SANTOS, B. R.; PAIVA, R.; CASTRO, E. M. de; CARDOSA, M. G.; REZENDE, R. K. S.; PAIVA, P. D. O. Aspectos da anatomia e do óleo essencial em folhas de pindaíba (*Xylopia brasiliensis* Spreng.). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 28, n. 2, p. 345-349, 2004.

SAWADOGO, M.; VIDAL-TESSIER, A. M.; DELAVEAU, P. L'oleo-résin do *Canarium schweinfurthii* Engl. **Annales Pharmaceutiques Françaises**, v. 43, n. 1, p. 89-96, 1985.

SEEBACHER, W.; SIMIC, N.; WEIS, R.; SAF, R. KUNERT, O. Spetral assignments and reference data. **Magnetic resonance in Organic**, v. 41, p. 636-638, 2003.

SHEN, T.; WAN, W.; YUAN, H.; KONG, F.; GUO, H.; FAN, P.; LOU, H. Secondary metabolites from *Commiphora opobalsamum* and their antiproliferative effect on human prostate cancer cells. **Phytochemistry**, v. 68, p. 1331-1337. 2007.

SHEN, T.; YUAN, H. Q.; WAN, W. Z.; WANG, X. L.; WANG, X. N.; JI, M.; LOU, H. X. Cycloartane-type triterpenes from the resinous exudates of *Commiphora opobalsamum*. **Journal of Natural Products**. V. 71, p. 81-86, 2008.

SIANI, A. C.; GARRIDO, I. S.; MONMTEIRO, S. S.; CARVALHO, E. S.; RAMOS, M. F. S. *Protium icicariba* as a source of volatile essences. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 32, n.5, p. 477-489, 2004.

SIANI, A. C.; RAMOS, M. F. S.; LIMA-JUNIOR, O. M. de, SANTOS, R. R. dos; FERREIRA E.F.; SOARES, R. O.A.; ROSAS, E.C.; SUSUNAGA, G. S.; GUIMARÃES, A. C.; ZOGHBI, M. G. B.; HENRIQUES, M. G. M. O. Evolution anti-inflammatory-related activity of essential oils from the leaves and 289d289ino f species of *Protium*. **Journal of Etnopharmacology**, v. 66, p. 57-69, 1999.

SILVA, M. F. das G. F. da; FRANCISCO, R. H. P.; GRAY, A. I.; LECHAT, J. R.; WATERMAN, P. G. Lanost-7-en triterpenes from stem bark of *Satiria trimera*. **Phytochemistry**, v. 29, n. 5, p. 1629-1632. 1990

- SIQUEIRA, J. B. G. **Estudo fitoquímico do gênero Protium: *P. unifoliolatum* (Engl.) Engl. E *P. laxiflorum* Engl. (Burseraceae).** Manaus, 1991, 189f. Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais), Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia, Universidade Federal da Amazônia
- SOUZA, A. D. L. de; ROCHA, A. F. I. da; PINHEIRO, M. L. B.; ANDRADE, C. H. de S.; GOLPTTA, A. L. de A. Q.; SANTOS, M. do P. S. S. dos. Constituintes químicos de *Gustavia L* (Lecythidaceae). **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 439-442, 2001.
- SUSUNAGA, G. S.; SIANI, A. C.; PIZZOLATTI, M. G.; YUNES, R. A.; MONACHE, F. D. Triterpenes from the resin of *Protium heptaphyllum*. **Fitoterapia**. V. 72, n 6, p. 709-711. 2001.
- SYAMASUNDAR, K. V.; MALLAVARAPU, G. R. Two triterpenoids lactones from the resin of *Busera delpechiana*. **Phytochemistry**, v. 40, n. 1, p. 337-339, 1995.
- SYAMASUNDAR, K. V.; MALLAVARAPU, G. R.; KRISHNA, E.M. triterpenoids of the resin of *Busera delpechina*. **Phytochemistry**, v. 30, n. 1, p. 362-363, 1991.
- TAMAI, W.; WATANABE, N.; SOMEYA, M.; KONDOH, H.; OMURA, S.; LING, Z. P.; CHANG, R.; MING, C. W. New hepatoprotective triterpenes from *Canarium album*. **Planta Medica**, v. 55, p. 44-47, 1989.
- USUBILLAGA, A.; KHOURI, N.; BAHSAS, A.; ABAD, A.; ROJAS, L. B. Triterpenes from the resin of *Protium crenatum* Sandwith. **Revista Latinoamericana de Química**, v. 32, n. 3, p. 101-108, 2004.
- VENKATRAMAN, G.; THOMBARE, P. S.; SABATA, B. K. A tetracyclic triterpenoids from *Garupa pinnata*. **Phytochemistry**, v. 36, n. 2, p. 417-419, 1994.
- VENKATRAMAN, G.; THOMBARE, P. S.; SABATA, B. K. Euphane triterpenoids from *Garupa pinnata*. **Phytochemistry**. V. 32, n. 1, p. 161-163. 1993
- VITTI, A. M. S.; BRITO, J.O. Óleo essencial de eucalipto. **Documentos Florestais**, n. 17, p. 1-26, 2003.
- WATERMAN, P. G.; AMPOFO, S. Dammarane triterpenes from the stem bark of *Commiphora dalzielii*. **Phytochemistry**, v. 24, n. 12, p. 2925-2928, 1985.
- WEEKS, A.; DALY, D. C.; SIMPSON, B. B. The phylogenetic history and biography of the frankincense and myrrh family (Burseraceae) based on nucleae and chloroplast sequence data. **Molecular Phylogenetics and Evolution**, v. 35, p. 85-101, 2005.
- WENIGER, B.; ROBLEDO, S.; ARANGO, G. J.; DEHARO, E.; ARAGÓN, R.; MUNOZ, V.; CALLAPA, J.; LOBSTEIN, A.; ANTON, R. Antiprotozoal activities of Colombian plants. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 78, p. 193-200, 2001.
- WOODWART, R. B.; BLOCH, K. The cyclization of squalene in cholesterol synthesis. **Journal American Chemical Society**, v. 75, p. 2023-2024, 1953.

WU, T. K.; CHANG, C. H.; LIU, Y. T.; WANG, T. T. *Saccharomyces cerevisiae* oxidosqualene- lanosterol cyclase: A chemistry – biology interdisciplinary study of the protein's structure-function-reaction mechanism relationships. **The Chemical Record**, v. 8, p. 302-325, 2008.

XIONG, Q.; ROCCO, F.; WILSON, W. K.; XU, R.; CERUTI, M.; MATSUDO, S. P. T. Structure and reactivity of the dammarenyl cation: configurational transmission in triterpene synthesis. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 70, p. 5362-5375, 2005.

XU, R., FAZIO, G. C., MATSUBA, S. P. T. On the origins of triterpenoid skeletal diversity . **Phytochemistry**, v. 65, p. 261-291, 2004.

YI, L. G.; GRAY, A. I.; WATERMAN, P. G. Tirucallane and oleanane triterpenes from the resins of *Aucoumea klaineana*. **Phytochemistry**, v. 27, n. 7, p. 2283-2286, 1988.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)