



Universidade da Beira Interior

**“Estudo Químico da *Bulnesia sarmientoi*”**



Mestrado em Química Industrial

Sónia Cristina Clara Nabais

Covilhã

2007/2008

Universidade da Beira Interior

**“Estudo Químico da *Bulnesia sarmientoi*”**



Sónia Cristina Clara Nabais

Dissertação apresentada com vista à obtenção do grau de Mestre em  
Química Industrial, orientada pela Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria Lúcia  
Almeida da Silva

Covilhã

2007/2008

Às pessoas mais importantes  
da minha vida:  
aos meus queridos pais  
e ao meu irmão.

## Agradecimentos

Desejo agradecer à Prof. Doutora Maria Lúcia Almeida da Silva, do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior por me ter transmitido muitos conhecimentos e conselhos, assim como a sua disponibilidade e por me ter sempre apoiado durante a realização desta dissertação.

Ao Prof. Doutor Jesus Lopez Rodilla, do Departamento de Química da Universidade da Beira Interior, agradeço a sua disponibilidade que sempre demonstrou na realização de alguns espectros de RMN e MS.

À Prof. Doutora Carla Gaiolas, da Universidade da Beira Interior, agradeço a sua simpatia e a sua disponibilidade que sempre demonstrou em ajudar-me durante a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os que foram meus colegas de laboratório durante este ano, facilitando-me sempre um bom ambiente de trabalho e que de alguma maneira me ajudaram na realização da parte prática deste trabalho.

À Cati, Marisa e Elisabete um grande obrigado não só pelo apoio, ajuda e compreensão nos momentos mais difíceis mas também pela sua amizade e confiança que têm em mim.

Por fim, reconheço que o maior apoio que tive foi dos meus pais e irmão, graças à sua confiança, amor, carinho e muita compreensão.

Muito obrigado a todos!

## Resumo

Com este trabalho pretendeu-se fazer o estudo químico de uma planta denominada de “*Bulnesia sarmientoi*”, da família *Zygophyllaceae* mais conhecida por “*Pau santo*” que existe essencialmente no Paraguai, mas que está em vias de extinção.

Uma das maiores qualidades desta planta é o facto da sua madeira ser muito pesada, resistente, de grande dureza, beleza e durabilidade natural, possui um aroma agradável, um brilho suave, e é esverdeada em tons de castanho que tanto a caracteriza, a sua resina é utilizada nas fábricas de vernizes, lacas e maquilhagem.

Pela destilação por arraste de vapor da sua madeira, obtém-se o óleo essencial desta espécie, composto essencialmente por terpenos. Este óleo é vendido no mercado, para as indústrias de perfumaria, cosmética, entre outras, uma vez que ele tem um alto teor de guaiol. Assim, este óleo é transformado em produtos de alto valor acrescentado. A *Bulnesia sarmientoi* é uma árvore cujas folhas e cascas são usadas na medicina popular.

Este trabalho consistiu no isolamento e caracterização de diferentes compostos do extracto da *Bulnesia sarmientoi*, tendo-se extraído o óleo através de dois métodos, a destilação a vapor e a extracção por solvente. Separaram-se por cromatografia em coluna sete compostos, sendo dois deles novos o 1,10-epóxibulnesol, o 1,5-epóxi-guaiol e os outros já conhecidos o  $\alpha$ -guaiol, o bulnesol, o criptomeridiol, o hanamiol e a 5,11-dihidroxiudesman-1-ona extraídos do óleo obtido por destilação por arraste de vapor, todos eles sesquiterpenos. Além de se ter conseguido isolar estes compostos, ainda se conseguiu identificar 54 compostos por cromatografia gasosa associada a espectrometria de massa.

A determinação das estruturas dos compostos isolados foi efectuada pela análise dos seus espectros de infravermelho, massa e de ressonância magnética nuclear de protão e carbono 13.

## Abstract

With this work we intended to do the chemical study of a plant named "*Bulnesia sarmientoi*", of the family of *Zygophyllaceae* more known by "*Holy Stick*" that exists essentially in the Paraguay, but that is on the point of extinction.

One of the greatest qualities of this plant is that its wood is very heavy, strong, tough, big, natural beauty and durability, has a pleasant aroma, a soft glow and is green in shades of brown that both the features, its resin is used in factories of varnishes, lacquers and make-up.

By the distillation using drags of vapour of his wood, we became the essential oil of this sort, composed essentially by terpenes. This oil is sold in the market, for the Perfumery Industries, Cosmetic Industries, between others, because this oil has a high content of guaiol. So it is transformed in products of high increased value. The *Bulnesia sarmientoi* is a tree whose sheets and shells are used in the popular medicine.

This work consists in the isolation and characterization of different compounds of the extract of *Bulnesia sarmientoi*, having extracted the oil through two methods, the steam distillation and the extraction by solvent. They will be separated by chromatography in column seven compounds, being two of them new the 1,10-epóxibulnesol, the 1,5-epóxiaguaol and the others already known as to guaiol, bulnesol, criptomeridiol, hanamiol and to 5,11-dihidroxiudesman-1-ona extracted of the oil obtained by distillation by drags of vapour, everybody they sesquiterpenes. Beyond itself the obtainance of isolate these compounds was possible, it still could obtain the identification of 54 compounds by gas chromatography coupled with mass spectrometry.

The determination of the structures of isolated compounds were made by the analysis of their spectrum of infrared, mass and nuclear magnetic resonance of the proton and carbon 13.

## Glossário e Abreviaturas

c.c	Cromatografia em coluna
c.c.f.	Cromatografia em camada fina
CDCl <sub>3</sub>	clorofórmio deuterado
<sup>13</sup> C-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
C <sub>q</sub>	Carbono quaternário
d	Dupleto
eV	electrão volt
<sup>1</sup> H-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Protão
I.V.	Infravermelho
J	Constante de acoplamento expressa em Hz
M <sup>+</sup>	Ião molecular
Min	Minuto
MS	Espectrometria de massa
m/z	Relação massa/carga
Pb	Pico base
p.f	Ponto de fusão
ppb	Partes por bilião
ppm	Partes por milhão
rDA	“retro” Diels-Alder
R <sub>f</sub>	Factor de retenção
s	Singleto
δ	Desvio químico expresso em ppm
int.rel.	Intensidade relativa
DEPT	Diferenciação do tipo de carbonos (“Distortionless Enhancement by Polarization”)
GC-MS	Cromatografia de gás – espectrometria de massa
GGPP	Pirofosfato de geranilgeranilo
IPP	3-isopentenil pirofosfato
HMBC	“Heteronuclear Multiple Bond Correlation”
HMQC	“Heteronuclear Multiple Quantum Coherence”

---

# ÍNDICE

	Página
Resumo	5
Abstract	6
Glossário e Abreviaturas	7
Índice	8
1 – Introdução	11
1.1 – Produtos Naturais	12
1.2 – Plantas aromáticas	14
1.3 – Óleos Essenciais	15
1.3.1 – Definição de óleos essenciais	15
1.3.2 – Factores que podem ser observados no acto da aquisição de óleos essenciais	17
1.3.3 – Métodos de extracção de óleos essenciais	18
1.4 – Terpenos e Terpenóides	20
1.4.1 – Hemiterpenos	23
1.4.2 – Monoterpenos	23
1.4.3 – Sesquiterpenos	25
1.4.4 – Diterpenos	27
1.4.5 – Sesterpenos	29
1.4.6 – Triterpenos	29
1.4.7 – Tetraterpenos	31
1.4.8 – Carotenóides	32
1.4.9 – Poli-isoprenóides	34
1.5 – “ <i>Bulnesia sarmientoi</i> ”	35
1.5.1 – Características gerais	35

1.5.2 – Características Organolépticas	36
1.5.3 – Características físicas	36
1.5.4 – Ocorrência	36
1.5.5 – Aspectos ecológicos	37
1.5.6 – Produção de mudas	37
1.5.7 – Utilidades da <i>Bulnesia sarmientoi</i> na indústria	38
1.5.8 – Utilidades da <i>Bulnesia sarmientoi</i> na medicina	38
1.5.9 – Justificação do tema	39
1.5.10 – Curiosidade	39
2 – Resultados e Discussão	40
2.1 – Material Vegetal	41
2.2 – Extractos	41
2.2.1 – Óleo de guaiaco	41
2.2.2 – Extracto de hexano a quente	41
2.2.3 – Extracto de hexano a frio	42
2.2.4 – Extracto de diclorometano a quente	42
2.2.5 – Extracto de diclorometano a frio	42
2.3 – Análise dos extractos por GC-MS	43
2.3.1 – Cromatograma do óleo de guaiaco	43
2.3.2 – Cromatograma do extracto de hexano a quente	43
2.3.3 – Cromatograma do extracto de hexano a frio	44
2.3.4 – Cromatograma do extracto de diclorometano a quente	44
2.3.5 – Cromatograma do extracto de diclorometano a frio	45
2.4 – Isolamento dos compostos do óleo de guaiaco	60
3 – Conclusões	71
4 – Parte Experimental	74

4.1 – Instrumentação	75
4.2 – Técnicas gerais cromatográficas	76
4.3 – Extracção	77
4.3.1 – Extracto de hexano a quente	77
4.3.2 – Extracto de hexano a frio	77
4.3.3 – Extracto de diclorometano a quente	77
4.3.4 – Extracto de diclorometano a frio	77
4.4 – Características dos compostos isolados da <i>Bulnesia sarmientoi</i>	78
Apêndice I – Tabelas	85
Apêndice II – Espectros	90
Bibliografia	107

## **Capítulo 1**

### **Introdução**

# 1 - Introdução

## 1.1 - Produtos Naturais

Os seres vivos estão sujeitos a condições ambientais adversas e às quais têm de se adaptar para sobreviver, parte desta estratégia adaptativa leva à produção de metabolitos secundários.

As plantas como seres vivos também produzem metabolitos secundários (produtos naturais), os quais desempenham um papel fundamental nas suas interações de defesa contra predadores e patogénicos, muitos desses produtos naturais são de grande valor para a agricultura e medicina. Assim, as plantas podem ser consideradas como uma fonte valiosa de produtos naturais úteis como drogas, agroquímicas e outros.

Historicamente, os metabolitos secundários das plantas têm vindo a ser utilizados pela humanidade como remédio desde o início da nossa civilização. Actualmente mesmo com o grande desenvolvimento de drogas obtidas por síntese orgânica, eles continuam a desempenhar um papel importante na saúde pública. Mais de 25% dos medicamentos em uso são derivados naturais ou produtos semi-sintéticos de origem natural. Nos países em desenvolvimento da América Latina, e em particular no Brasil, a percentagem da utilização de produtos naturais pela população têm vindo a aumentar substancialmente, revelando a importância do conhecimento da química das plantas utilizadas para estes fins.

Considerando 119 drogas derivadas de plantas em uso em vários países, 74% foram descobertos através de estudos químicos dirigidos para o isolamento de constituintes químicos de plantas na medicina tradicional.

A conservação deste património biológico, especialmente nas regiões de grandes devastações é de alta prioridade e necessita de um programa político científico bem definido. A grande quantidade de plantas que ainda não foi estudada do ponto de vista químico, associada à moderna tecnologia de triagem biológica e técnicas modernas de isolamento e determinação estrutural estão a levar à corrida de companhias farmacêuticas e agroquímicas por novas drogas, especialmente aquelas com origem nas florestas tropicais, existe ainda uma vasta quantidade de espécies de plantas que permanece sem qualquer estudo químico ou biológico<sup>1</sup>.

A biodiversidade é um termo vulgarmente usado para designar a variedade de espécies e a multiplicidade de formas de vida, mas esta variedade é mais intensa do que geralmente se imagina. Além dos processos de metabolismo primário que envolve

essencialmente a mesma química sobre grandes espaços da vida, existem metabolitos secundários – produtos naturais – usualmente limitados a um grupo particular de organismos, ou a uma única espécie, ou até mesmo um único esforço de crescimento sobre certas condições. Na maioria dos casos, nós não sabemos qual o papel biológico que estes compostos representam, a não ser que eles representem um tesouro encontrado na química que pode ser de grande interesse ou benefício para nós.

Até agora foram descritos dezenas de milhares de produtos naturais, mas no mundo onde nos encontramos não há documentação de todas as espécies existentes, e ainda há muitos milhares de compostos para serem descobertos<sup>2</sup>.

Mas por outro lado esta biodiversidade está ameaçada pela grande extinção de espécies, o que sem dúvida causará não apenas uma grande perda de substâncias de valor terapêutico, como também o seu código de expressão genética, impossibilitando assim a manutenção deste grande manancial químico.

Uma estratégia de alguns países para o desenvolvimento nesta área de produtos naturais será proteger e promover a exploração racional da sua biodiversidade como uma fonte de novas substâncias de utilidade para a espécie humana<sup>1</sup>.

## 1.2 - Plantas Aromáticas

Nas plantas aromáticas é normal haver concentração dos produtos aromáticos num ou em vários órgãos da planta, pelo que a indústria que extrai os óleos essenciais raramente usa a planta inteira, mas sim a zona mais rica nesses constituintes. Na maioria dos casos são as partes aéreas floridas, noutras são os frutos, mais raramente as raízes e rizomas. Acontece que quando existe em vários órgãos da planta, a sua composição pode variar de órgão para órgão.

Durante muitos anos deu-se preferência às plantas aromáticas espontâneas, por serem aquelas que a natureza mais facilmente punha à disposição do homem e as que este tradicionalmente usava. Hoje, a colheita da planta espontânea foi praticamente abandonada, para se passarem a cultivar as espécies que interessa obter.

As plantas aromáticas devem particularmente o seu valor ao conteúdo e tipo de óleo essencial e, este, aos seus constituintes. Este facto explica e vai contribuir para diversos tipos de utilização. Na Indústria Farmacêutica os óleos essenciais são usados como correctores do aroma e do sabor, ou as próprias plantas na preparação de medicamentos, tanto para uso interno como para uso externo. Efectivamente, as plantas aromáticas são empregues nos cuidados primários da saúde, como é o caso da sua utilização na fitoterapia e, dos seus óleos essenciais na aromaterapia. À perfumaria e à cosmética vão interessar os óleos essenciais das plantas aromáticas pelo facto de estes constituírem a sua principal matéria-prima.

Um outro aspecto, não menos importante, é o emprego de óleos essenciais como aromatizantes nas indústrias alimentares, em substituição de produtos aromáticos sintéticos, dada a necessidade de se evitar o uso de produtos não naturais, dotados muitas vezes de propriedades tóxicas.

No sector da indústria química muitos constituintes servem como ponto de partida para a obtenção, por semi-síntese, de compostos com interesse não só no fabrico de medicamentos, como para a obtenção de outros compostos aromáticos com maior valia, empregues muitas vezes na perfumaria e cosmética ou na aromatização de produtos domésticos<sup>3</sup>.

## 1.3 - Óleos essenciais

### 1.3.1 - Definição de óleos essenciais

Os constituintes que determinam a fragrância das plantas podem isolar-se na forma de misturas denominadas óleos essenciais, estes são fracções líquidas voláteis, geralmente destiladas por arraste com vapor de água que contêm as substâncias responsáveis pelo aroma das plantas que são importantes na indústria cosmética, alimentar, farmacêutica e médica.

Os óleos essenciais geralmente são misturas complexas com mais de 100 componentes, estes podem ser: compostos alifáticos de baixo peso molecular (alcanos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos); monoterpénos, sesquiterpénos ou fenilpropanos. Em grande maioria são de odor agradável, embora existam alguns de odor desagradável, como os do alho e da cebola que contêm compostos sulfurados.

Os óleos essenciais classificam-se com base em diferentes critérios: consistência, origem e natureza química dos componentes maioritários<sup>3</sup>.

Relativamente à consistência, os óleos essenciais classificam-se em essências líquidas, bálsamos e óleos das resinas, as essências líquidas são líquidos voláteis à temperatura ambiente, os bálsamos são de consistência mais espessa, são pouco voláteis e favoráveis a sofrer reacções de polimerização e o óleo das resinas tem o aroma das plantas em forma de concentrado e são substâncias muito viscosas ou semi-sólidas.

De acordo com a sua origem os óleos essenciais classificam-se como naturais, artificiais e sintéticos, os naturais são aqueles que se obtêm directamente da planta e não sofrem modificações físicas nem químicas<sup>3</sup>.

Os óleos essenciais são compostos voláteis extraídos das plantas por processos de destilação, compressão de cascas e nozes, assim como extracção por solventes, são quimicamente bem diversificados e possuem diferentes actuações, ao contrário dos produtos quimicamente sintéticos que possuem basicamente uma única acção química.

Dois óleos essenciais nunca serão iguais na sua forma de actuar sobre o corpo, muitos constituintes como os aldeídos, possuem propriedades anti – infecciosas, estimulantes de circulação e entre os óleos que possuem altos teores deles podemos citar a casca de canela, citronela, etc. Os sesquiterpénos, que encontramos nos óleos de limão (limoneno), camomila (camazuleno) e pinho (pineno), são anti – inflamatórios e actuam especialmente sobre o fígado auxiliando no processo de desintoxicação do corpo e como estimulantes das funções glandulares<sup>4</sup>.

Em 1994, descobriu-se que os sesquiterpenos conseguiam chegar a todas as regiões do cérebro, aumentando assim os níveis de oxigénio ao redor das glândulas pineal e pituitária. Imagina-se como não seria longa a listagem de compostos activos se fossemos analisar a totalidade de óleos essenciais actualmente comercializados em todo o mundo, sem se citar as suas mais variadas indicações. Devido a esta complexidade de centenas de diferentes compostos químicos presentes muitas vezes num único simples óleo, torna-se bem claro que o valor terapêutico dos óleos essenciais é imenso.

Por outro lado, um produto sintético jamais possuirá a variedade de compostos químicos que os óleos naturais contêm, não tendo assim, a sinergia específica advinda da fusão molecular destes elementos que actuam de maneira bem específica na cura. Desta forma é comum vermos propriedades diferentes daquelas estudadas num laboratório junto a estes compostos: eles dentro da planta e num óleo essencial extraído de forma adequada, possuirão efeitos distintos e muito mais abrangentes daqueles verificados em sua actuação isolada, e isso acontece devido à sinergia que acontece entre os compostos que se unem em cadeias estruturais que sem os devidos cuidados no acto da destilação e extracção, podem se romper e diminuir muito as acções dos óleos empregados.

Uma série de factores são passíveis de interferir no potencial terapêutico dos óleos essenciais, entre estes, temos o método de extracção, a adição de compostos químicos ao óleo essencial, o uso de pesticidas na plantação e até mesmo o risco de se comprar óleos com teores em radioactividade<sup>4</sup>.

### 1.3.2 - Factores que podem ser observados no acto da aquisição de óleos essenciais

- ✓ Um óleo jamais será vendido em vidro transparente, pois em contacto com a luz oxida-se com facilidade, perdendo então suas propriedades terapêuticas. Ao ser adquirido deve estar conservado em frascos de cor âmbar ou azul-cobalto.
- ✓ Os óleos essenciais não possuem cores extravagantes como roxo, lilás, etc, somente o óleo de camomila e poucos outros apresentarão a coloração azulada, pois na sua composição, encontra-se o camazuleno, o que lhe confere o tom azulado. Por outro lado, a tangerina, laranja e orégão terão a cor alaranjada, o patchouli a casca de canela e o cedro do Himalaia e a bergamota a cor esverdeada. Nos outros casos, jamais se encontrará óleos com cores que vão além do transparente e do amarelo claro, normalmente os óleos são produtos clorados pela adição de anilinas.
- ✓ Os óleos essenciais não se dissolvem facilmente em água, se ao pingar uma gota, a água turvar para branco, isso é um indício de que o produto é sintético. O óleo natural não se dissolve, costuma boiar quando a sua densidade é menor do que o peso da água, ou ir para o fundo como o patchouli que possui maior densidade.
- ✓ Os óleos naturais jamais irão custar o mesmo preço do que os sintéticos, pois necessitam de proporções diferentes de matérias-primas da planta para se produzir óleo, assim como, de acordo com o seu país de procedência, possuirão preços de custo também diferentes.
- ✓ Os óleos naturais duram mais tempo na pele, quando empregados como perfumes ou quando utilizados em massagens, ao contrário dos sintéticos que não permanecem às vezes mais do que poucas horas. Um perfume francês às vezes chega a manter seu odor sobre a pele até ao dia seguinte<sup>3</sup>.

### 1.3.3 - Métodos de extracção de óleos essenciais

Os métodos de extracção empregados no passado eram muito simples e os produtos obtidos a partir destes nem sempre eram óleos 100% puros. Hoje com a tecnologia que temos somos capazes de extrair óleos essenciais tão puros e concentrados que o aroma dos óleos retirados pelos antigos métodos parece de perfumes de segunda. Conforme o método empregado para extracção de um óleo essencial, as suas características químicas poderão ser totalmente alteradas fazendo com isso que os seus efeitos terapêuticos se alterem também.

Métodos mais rápidos de extracção podem ser o factor de um produto sair muito mais barato, mas conforme o óleo, isso poderá alterar drasticamente as suas qualidades terapêuticas para um tratamento. O calor e a pressão usados no acto da extracção podem, por exemplo, interferir na qualidade final do óleo essencial, pois no momento da extracção as sensíveis moléculas de um precioso princípio activo podem ser quebradas e oxidadas em produtos de menor eficácia, ou às vezes até tóxicos.

Os métodos mais comuns de extracção de óleos essenciais são: destilação por vapor; hidrodestilação; solvente; CO<sub>2</sub> supercrítico; prensagem a frio; turbo destilação e hidrofusão; enfloração; fitóis ou florasóis<sup>3</sup>.

#### - Destilação por vapor

A destilação por vapor é o método mais comum de extracção de óleos essenciais, normalmente é empregado para se obter óleos essenciais de folhas e ervas, mas nem sempre é indicado para se extrair o óleo essencial de sementes, raízes, madeiras e algumas flores.

Por exemplo, flores como o Jasmim, podem devido à alta pressão e calor empregado no processo, sofrer destruição das suas frágeis moléculas aromáticas vindo a perder todo o seu perfume e princípios activos. Nestes casos, solventes, CO<sub>2</sub> supercrítico e a hidrodestilação são os métodos mais recomendados.

A destilação por vapor é feita num alambique onde partes frescas da planta e algumas vezes secas são colocadas. Saindo de uma caldeira, o vapor circula através das partes da planta forçando a quebra das frágeis bolsas intercelulares que se abrem e libertam o óleo essencial. À medida que este processo acontece, as sensíveis moléculas de óleos essenciais evaporam junto com o vapor da água percorrendo através de um tubo no alto do destilador, onde logo em seguida passam por um processo de arrefecimento através do uso de uma serpentina e condensam-se junto com a água.

Forma-se então, na parte superior desta mesma água obtida, uma camada de óleo essencial que é separado através de decantação, a água que sobra de todo este processo, após retirado o óleo, é chamada de água floral, destilado, hidrosol ou hidrolato. Ela retém muitas das propriedades terapêuticas da planta, mostrando-se útil tanto em preparados para a pele, como até mesmo de uso oral no tratamento de saúde interna.

Em muitos casos os hidrosóis são preferidos aos óleos essenciais devido a serem mais suaves, principalmente em se tratando de crianças ou quando é necessária uma maior diluição dos óleos<sup>4</sup>.

#### - Extração por solvente

Como já foi dito, um dos métodos de extração usado para se conseguir o óleo essencial de delicadas plantas é a extração por solvente. Neste processo, um solvente como o hexano é usado para extrair os compostos aromáticos da planta, isto fornece um produto chamado de concreto, o concreto pode ser dissolvido em álcool de cereais para remover o solvente, quando o álcool evapora, o absoluto aparece. Contudo apesar de compensar mais o custo benéfico do que a enfloração, a extração por solvente tem as suas desvantagens, resíduos de solvente podem ficar no absoluto e causar efeitos colaterais e isso dependerá do solvente empregado, por isso absolutos e concretos costumam ser indicados para perfumaria e cosmética.

No processo de extração do concreto obtém-se não somente o óleo essencial, mas também ceras, parafinas, gorduras e pigmentos, neste caso o concreto acaba por ter uma constituição pastosa. Já o absoluto, além de fazer uma limpeza dos solventes anteriormente empregados, também purifica a mistura das ceras, parafinas e substâncias gordurosas presentes, o que leva o produto final a ter uma consistência mais líquida. O teor de solvente no produto final pode variar entre 1% até 6%. Em teores tão baixos quanto 1% consideramos o produto apto ao uso terapêutico, isso quando indicado neste sentido, e no caso daqueles obtidos somente pelo uso do álcool, é aceitável o seu emprego com esta finalidade mesmo em teores superiores a 1%. A extração por solvente também pode alterar a composição química do produto final<sup>4</sup>.

Os óleos essenciais encontram-se em estruturas especializadas, nas flores e folhas, menos vezes em rizomas e raízes. Normalmente, os óleos essenciais estão pré-formados, mas também existem sob a forma de heterósidos, pelo que, neste caso, só se libertam após a respectiva hidrólise. Quimicamente os constituintes dos óleos essenciais pertencem a dois grandes grupos: terpenos e derivados de fenilpropano<sup>4</sup>.

## 1.4 - Terpenos e terpenóides

Os terpenos também denominados de terpenóides ou isoprenóides são provavelmente o grupo mais numeroso de produtos naturais derivados das plantas, em que foram descritos vinte mil estruturas. Estes compostos constroem-se a partir de cinco unidades de carbono e compreendem também o subgrupo dos esteróides. Os terpenos podem encontrar-se em todas as partes das plantas superiores: sementes, flores, frutos, folhas, raízes e madeira. Também se encontram em musgos, algas, líquenes, insectos e microrganismos. Os compostos deste tipo, em forma de óleos ou extractos, têm sido utilizados desde a antiguidade como ingredientes de aromas, conservantes, perfumes, medicamentos, sabões e pigmentos. No fim da idade média eram usados óleos essenciais (quer dizer essências) de plantas comuns como lavanda, alecrim, absinto em perfumes e em medicina popular<sup>5</sup>.

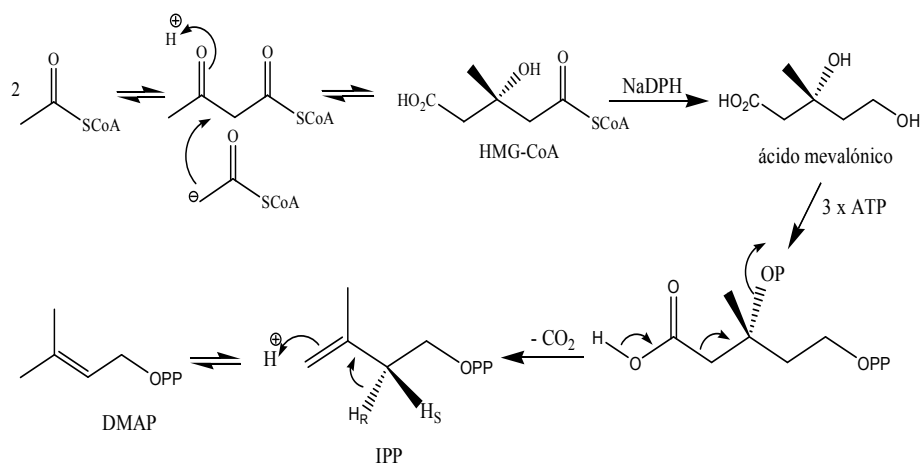
Chamam-se terpenos aos principais componentes da resina das plantas. Quimicamente, os terpenos formam uma diversificada família de substâncias naturais, são produzidos principalmente por uma grande variedade de plantas, particularmente as coníferas, embora alguns insectos também emitam terpenos, e há terpenos que podem ser obtidos de forma sintética<sup>6</sup>.

O sistema de classificação dos terpenos é muito simples: agrupam-se segundo o número de átomos de carbono do esqueleto carbonado, sempre múltiplo de cinco. Os terpenos mais simples, monoterpénos, tem sido objecto de interesse desde o nascimento da química moderna devido à sua importância comercial.

Quando os terpenos são modificados quimicamente, ou por oxidação ou por reorganização do esqueleto carbonado, os compostos resultantes são referidos geralmente como terpenóides, alguns autores usam a terminação terpeno para se referirem a todos os terpenóides<sup>5</sup>.

Tradicionalmente considerou-se que se tratavam de derivados do 2-metil-butadieno ( $C_5H_8$ ), mais conhecido como isopreno. O isopreno é um hidrocarboneto duplamente insaturado que é usado como bloco unidade de 5 carbonos na biossíntese dos terpenos, activado por fosforilação, em forma de isopentenil pirofosfato (“isopreno activo”). A utilização da regra do isopreno permitiu classificá-los e estudá-los num primeiro momento, no entanto, com o tempo percebeu-se que os terpenos não derivam do isopreno, uma vez que este nunca foi encontrado como produto natural.

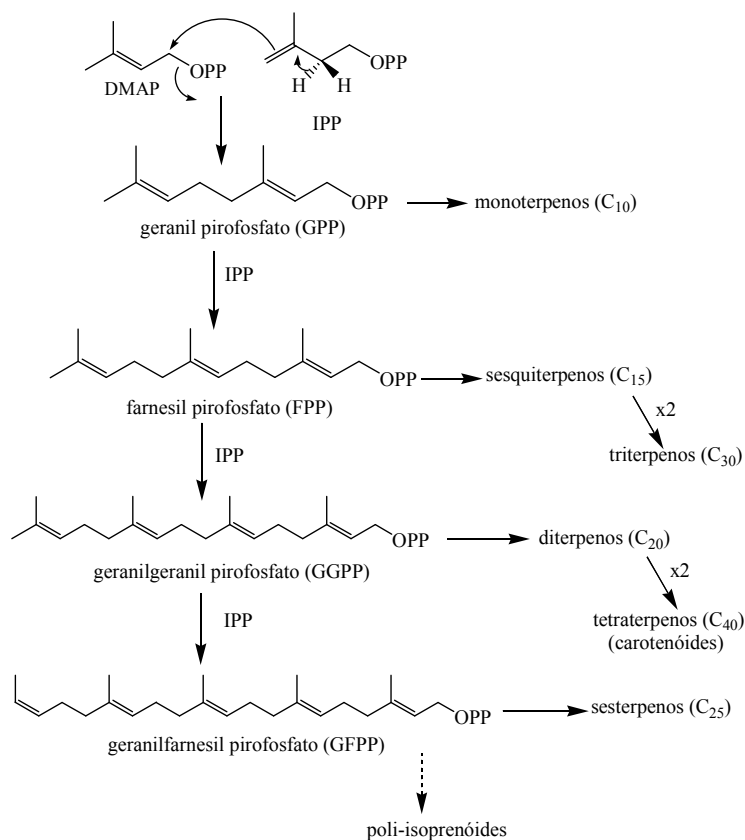
O verdadeiro precursor dos terpenos é o ácido mevalónico que provém da condensação inicial de três moléculas de acetil coenzima A, que origina o éster  $\beta$ -hidroxi- $\beta$ -metilglutaril-CoA (HMG-CoA), o qual por via de hidrólise e redução enzimática dá origem ao ácido mevalónico (esquema 1). A transformação deste intermediário no 3-isopentenil pirofosfato (IPP) envolve a fosforilação sucessiva dos grupos hidroxilo, seguida de descarboxilação e eliminação dum grupo pirofosfato. Uma isomerase remove o protão pro-R ( $H_R$ ) em C-2 desta unidade isoprénica, originando o 3,3-dimetilalil pirofosfato (DMAP).



Esquema 1

A 1-deoxi-D-xilulose-5-fosfato (DXP), intermediário envolvido na outra via biossintética dos terpenóides, é formada a partir de dois produtos da glucólise, o ácido pirúvico e o D-gliceraldeído, num processo mediado pela coenzima tiamina difosfato (TPP). Por via dum rearranjo tipo pinacólico seguido de redução, a DXP transforma-se no 2-C-metil-D-eritritol-4-fosfato, o qual dá origem ao IPP através de uma sequência ainda não totalmente explicada.

A condensação “cauda-cabeça” entre as unidades DMAP e IPP, catalisada pela enzima preniltransferase, forma a cadeia de geranyl pirofosfato (GPP), precursora dos monoterpenos. A condensação desta cadeia em  $C_{10}$  com novas unidades de IPP origina sucessivamente as cadeias de farnesil pirofosfato ( $C_{15}$ ), geranylgeranyl pirofosfato ( $C_{20}$ ) e geranyl-farnesil pirofosfato ( $C_{25}$ ), precursoras dos sesquiterpenos, diterpenos e sesterpenos, respectivamente. Por outro lado a condensação de duas cadeias de farnesil pirofosfato, e a de duas cadeias de geranylgeranyl pirofosfato, formam cadeias de 30 e 40 carbonos, precursoras dos triterpenos e dos tetraterpenos, respectivamente (esquema 2)<sup>6</sup>.



Esquema 2

Em qualquer caso, a divisão da estrutura dos terpenos em unidades de isopreno é muito útil e utiliza-se com bastante frequência. De acordo com o número de cadeias de isopreno presentes, os terpenos são classificados como:

Tabela 1 - Classificação dos terpenos em função de unidades de isopreno.

Unidades de isopreno	Terpenos
$C_5$	Hemiterpenos
$2 \times C_5$	Monoterpenos
$3 \times C_5$	Sesquiterpenos
$2 \times C_{10}$	Diterpenos
$2 \times C_{10} + C_5$	Sesterpenos
$2 \times C_{15}$	Triterpenos
$2 \times C_{20}$	Tetraterpenos

Do ponto de vista químico estes compostos são hidrocarbonetos, compostos apenas por carbono e hidrogénio. Alguns são precursores de certas vitaminas, como A, K e E<sup>2</sup>.

### 1.4.1 - Hemiterpenos

Os hemiterpenos consistem numa simples unidade de isopreno. O isopreno em si é considerado o único hemiterpeno, mas derivados que contêm oxigénio tais como o prenol ( $C_5H_{10}O$ ) e o ácido isovalérico ( $C_5H_{10}O_2$ ) são hemiterpenóides<sup>2</sup>.

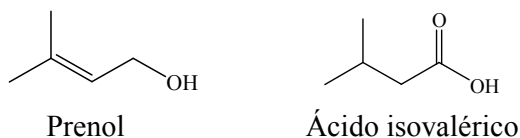


Figura 1 – Exemplos de hemiterpenos.

### 1.4.2 - Monoterpenos

Os monoterpenos constituem, junto com alguns sesquiterpenos e compostos fenólicos, a maior parte dos óleos essenciais de plantas. Encontram-se em quantidade apreciável em cerca de duas mil espécies de plantas repartidas em algumas sessenta famílias, entre elas: pináceas, rutáceas e umbelíferas. Os monoterpenos são na sua maioria líquidos voláteis, embora haja alguns sólidos<sup>5</sup>.

Do ponto de vista estrutural, os monoterpenos podem dividir-se em três categorias: lineares, monocíclicos e bicíclicos. Como exemplos representativos de monoterpenos lineares podemos citar o mirceno, geraniol, linanol, citronelal; monocíclicos: limoneno, pulegona, mentol, timol e bicíclicos:  $\alpha$ -pineno, cânfora, tujona, eucalipto<sup>4</sup>. Os monoterpenos consistem em 2 unidades de isopreno e têm a fórmula molecular  $C_{10}H_{16}$ . O álcool monoterpénico acíclico é também conhecido como geraniol ( $C_{10}H_{18}O$ ), o prefixo geranil indica duas unidades de isopreno<sup>2</sup>. Este álcool é um dos principais componentes do óleo de rosas, sendo responsável pelo seu odor característico, pelo o que se utiliza como aroma. O aldeído correspondente, o citral, está presente no óleo essencial de limão, e tem um odor cítrico.

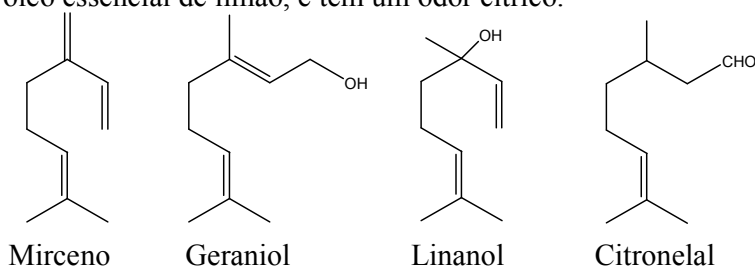


Figura 2 – Monoterpenos lineares.

Um álcool terpênico monocíclico mais conhecido é o mentol ( $C_{10}H_{20}O$ ), que se obtém a partir do óleo de menta. Apresenta um característico sabor mentolado e também excita os receptores do frio da pele, produzindo sensação de frieza.

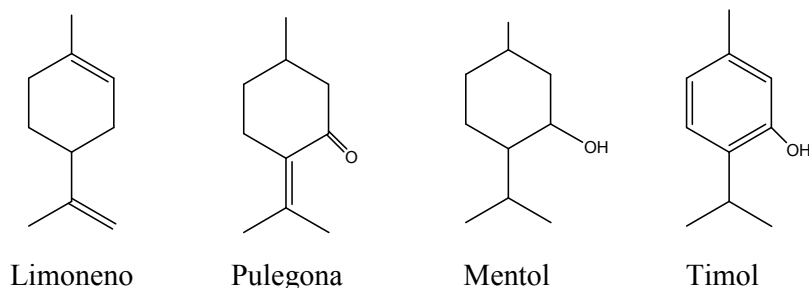


Figura 3 – Monoterpenos monocíclicos.

Entre os terpenos quantitativamente mais importantes figuram os hidrocarbonetos bicíclicos  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -pineno ( $C_{10}H_{16}$ ), que se obtém a partir da resina de diversas espécies de pinos em forma de essência de trementina.

Estes compostos são usados como matérias-primas para vernizes, mas também constituem o ponto de partida para a síntese de outros terpenos mais difíceis de isolar. Por exemplo, a partir do  $\alpha$ -pineno pode-se obter de forma relativamente simples a cânfora, que existe na natureza na madeira do alcanforero.

A cânfora ( $C_{10}H_{16}O$ ) é uma cetona bicíclica, que também é usada em medicina como antiséptico, misturada com nitro celulose, como gelificante na produção de celulóide<sup>6</sup>.

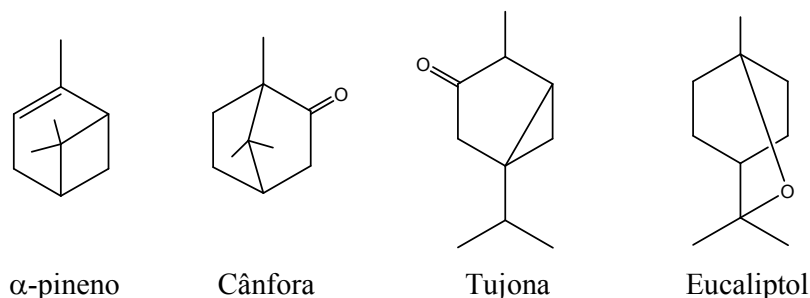


Figura 4 – Monoterpenos bicíclicos.

A química dos monoterpenos, além de servir como protótipo para outros grupos de terpenos mais complexos, também foi empregue para fins comerciais. Os óleos essenciais utilizam-se como perfumes, aromas e mais recentemente em aromaterapia<sup>5</sup>.

## 1.4.3 - Sesquiterpenos

Os sesquiterpenos consistem em 3 unidades de isopreno e têm a fórmula molecular  $C_{15}H_{24}$ <sup>2</sup>.

Por adição de uma unidade de IPP de pirofosfato de geranilo obtém-se o pirofosfato de farnesilo (FPP) precursor dos sesquiterpenos  $C_{15}$ . Conforme aumenta o comprimento da cadeia, o número de possíveis ciclizações e modificações secundárias aumenta consideravelmente o que se manifesta numa grande quantidade de sesquiterpenos isolados. Os mais numerosos são os cíclicos embora se conheçam também alguns lineares como por exemplo o farnesol, formado por hidrólise de FPP, que se encontra nas sementes de *Hibiscus abelmoschus* e em muitas flores<sup>5</sup>.

O álcool sesquiterpénico acíclico é também conhecido como farnesol ( $C_{15}H_{26}O$ ), um líquido incolor que se usa como aroma pelo seu odor a muguete. O prefixo farnesil indica 3 unidades de isopreno<sup>2</sup>.

A desidratação do farnesol dá os farnesenos; o  $\alpha$ -farneseno encontra-se na pele das maçãs e peras e o  $\beta$ -farneseno é um componente do feromona de alarme do piolho de planta verde do pessegueiro, *Myzus persicae*<sup>5</sup>.

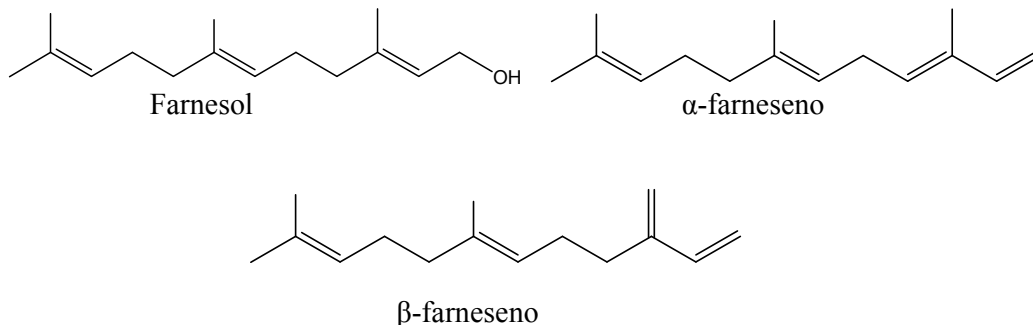


Figura 5 – Sesquiterpenos lineares.

Alguns sesquiterpenos acíclicos ocorrem também na natureza, e podem conter anéis furano ou epóxidos, caso das estruturas da davanona, ipomearona e, ainda, das hormonas juvenis dos insectos<sup>6</sup>.

A hormona juvenil, composto que controla a metamorfose das larvas dos insectos impedindo o seu desenvolvimento, tem uma estrutura relacionada com o farnesol, mas com dois grupos de etilo em vez de metilo que parece originar-se a partir do homólogo  $C_7$  o ácido mevalónico. Este composto e os seus análogos tem aplicação como insecticidas<sup>5</sup>.

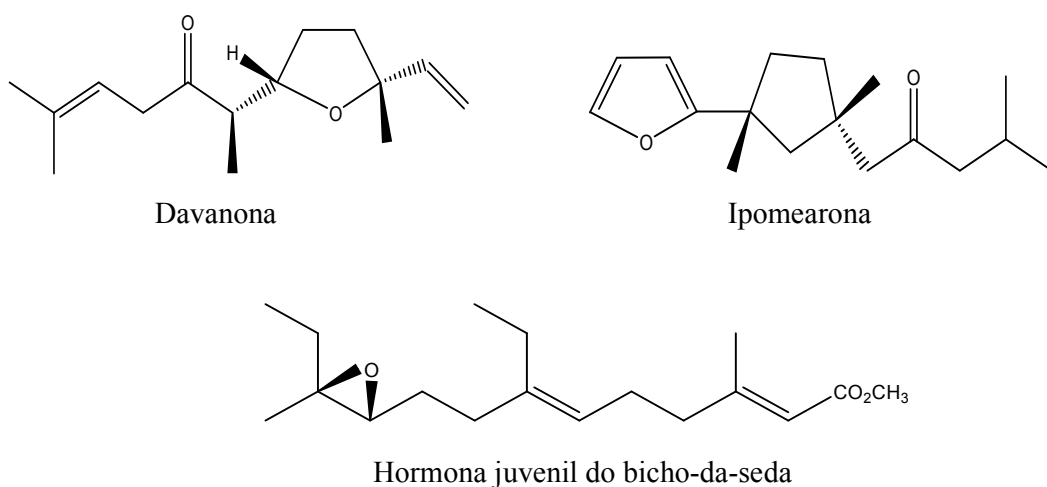


Figura 6 – Sesquiterpenos acíclicos.

Entre os compostos cíclicos temos o ácido abscísico, que é uma fito-hormona presente em pequenas quantidades em todas as plantas verdes e também em cogumelos.

A  $\beta$ -ionona, com estrutura relacionada à anterior e que podemos considerar um sesquiterpeno degradado (C<sub>13</sub>), é um dos principais constituintes da essência das flores de violeta, *Viola odorata*. O cingibereno encontra-se entre os componentes destilados das raízes secas de gengibre, *Zingiber officinale*; utiliza-se como aroma.

A  $\alpha$ -vetivona é um dos componentes característicos da essência de vetiver que se obtém por destilação das raízes de *Vetiveria zizanoides*, planta gramínea que pode encontrar-se em regiões tropicais e subtropicais.

O pachulol é o principal constituinte da essência de pachulí cuja fonte é *Pogostemon cablin*, planta original das Filipinas que se cultiva agora em muitas zonas tropicais.

O  $\beta$ -santanol é um dos componentes principais da essência obtida por destilação do cerne da madeira do sândalo, *Santalum álbum*, árvore cultivada na Índia. Utiliza-se em perfumaria, sendo um dos ingredientes mais antigos e em aromaterapia<sup>5</sup>.

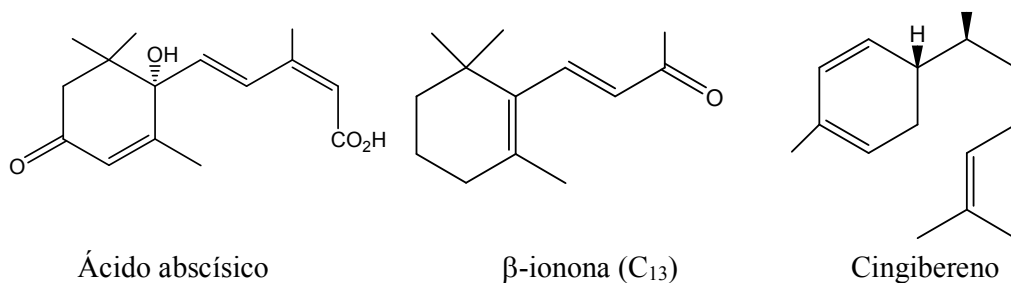


Figura 7 – Sesquiterpenos cíclicos.

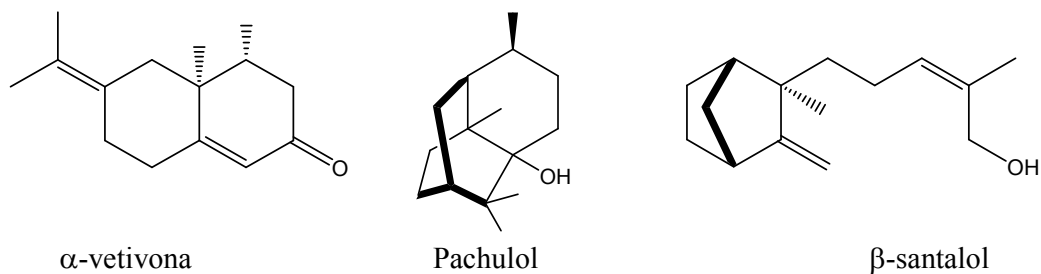


Figura 8 – Sesquiterpenos cíclicos encontrados em regiões tropicais.

#### 1.4.4 - Diterpenos

Os diterpenos são compostos constituídos por 4 unidades de isopreno tendo a fórmula molecular  $C_{20}H_{32}$ <sup>2</sup>.

O pirofosfato de geranylgeranilo (GGPP) é o precursor dos diterpenos  $C_{20}$  que normalmente são sólidos cristalinos ao contrário dos monoterpenos e sesquiterpenos que são líquidos, com poucas exceções<sup>5</sup>.

Exemplos de diterpenos são o cembreno e o taxadieno. Os diterpenos formam a base de importantes compostos biológicos tais como o retinol e o fitol que constitui a cadeia linear lipofílica da clorofila, pigmento essencial da fotossíntese<sup>6</sup>.

O mais importante dos monocíclicos é sem dúvida a vitamina A ou retinol, essencial no processo da visão<sup>5</sup>.

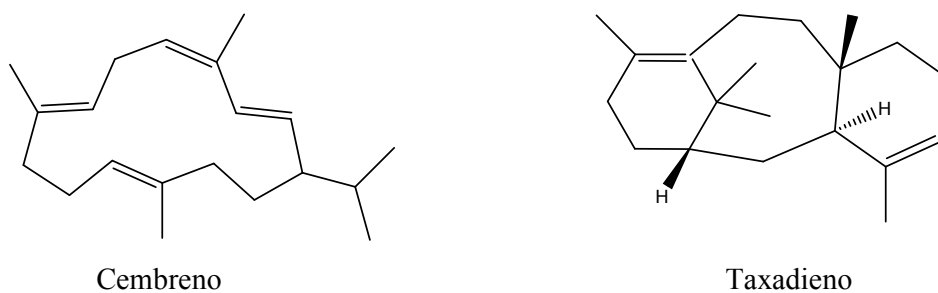


Figura 9 – Exemplos de diterpenos.

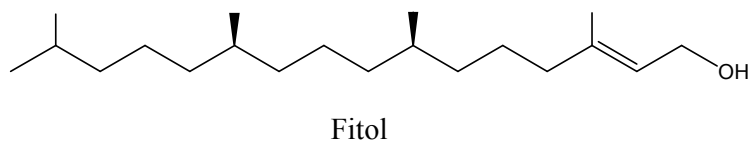
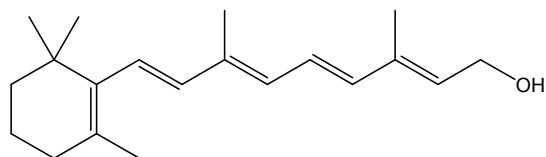


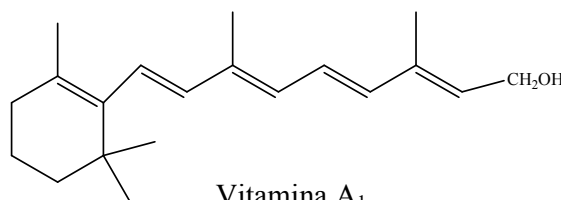
Figura 10 – Diterpeno linear.



Retinol

Figura 11 – Diterpeno monocíclico.

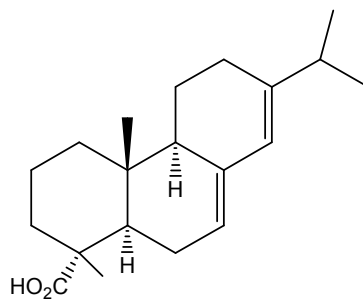
Um diterpeno também conhecido é a vitamina A<sub>1</sub> (C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O), contido no leite e no óleo do fígado do bacalhau<sup>6</sup>.



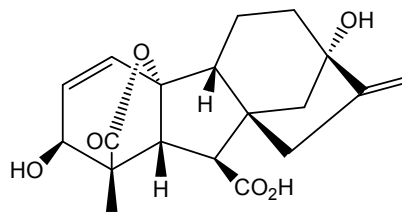
Vitamina A<sub>1</sub>

Figura 12 – Exemplo de um diterpeno contido no leite.

Dependendo de como se dobra o GGPP, o sistema bicíclico formado inicialmente tenderá uma configuração distinta dos estereocentros criados e dará lugar a diferentes séries de compostos. Desta maneira pode formar-se o ácido abiético que é o componente principal das resinas de muitas coníferas e utiliza-se na fabricação de vernizes, sabão e plásticos. Com a estereoquímica oposta obtém-se os ent-kaureno, sistema tetracíclico que dá lugar às giberelinas, os quais o ácido giberélico (GA<sub>3</sub>) é o protótipo.



Ácido abiético

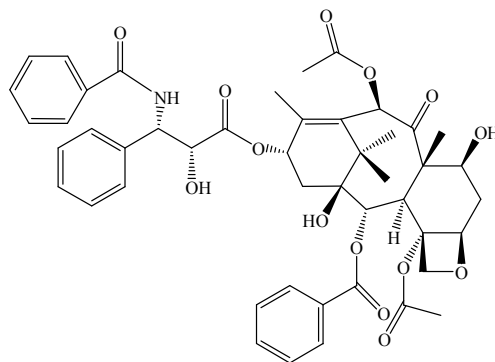


Ácido giberélico

Figura 13 – Diterpeno bicíclico.

Figura 14 – Diterpeno tetracíclico

Uma dobra ligeiramente diferente do GGPP daria lugar ao esqueleto tricíclico do taxano característico do taxol<sup>5</sup>.

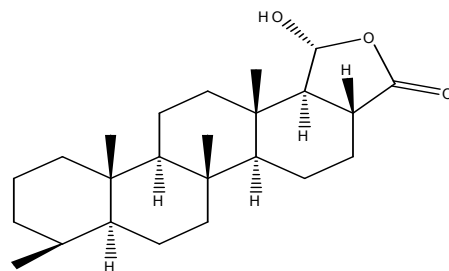


Taxol

Figura 15 – Diterpeno tricíclico.

#### 1.4.5 - Sesterpenos

Os sesterpenos constituem um grupo pouco comum de terpenóides derivados da cadeia de geranilfarnesil pirofosfato, e têm sido encontrados principalmente em fungos e organismos marinhos. O tipo de sesterpenóide mais comum em organismos marinhos é ilustrado pela esclarina, cuja estrutura deriva da ciclização concertada da cadeia de geranilfarnesil pirofosfato<sup>6</sup>.



Esclarina

Figura 16 – Exemplo de um sesterpeno em organismos marinhos.

#### 1.4.6 - Triterpenos

Os triterpenos consistem em 6 unidades e têm a fórmula molecular  $C_{30}H_{48}$ .

A cadeia carbonada precursora dos triterpenos é o esqualeno, um composto que foi isolado pela primeira vez do fígado de tubarão, *Squalus spp*, e posteriormente encontrado também no fígado de ratos, em fungos e em óleos de sementes de Amarantáceas.

A cadeia de 30 carbonos do esqualeno é formada a partir da condensação de duas unidades de farnesil pirofosfato (FPP)<sup>6</sup>.

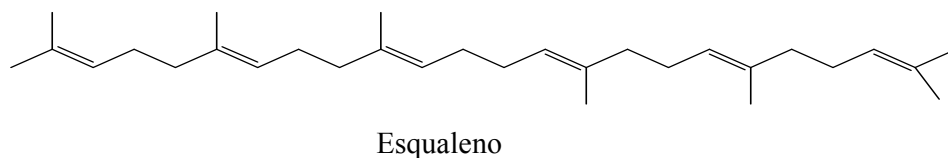


Figura 17 – Cadeia carbonada precursora dos triterpenos.

O esqualeno é processado biosinteticamente para gerar lanosterol, o precursor estrutural para todos os esteróides.

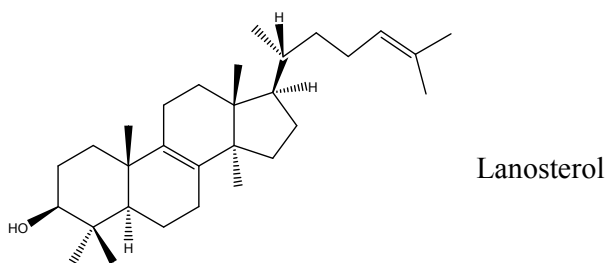


Figura 18 – Precursor estrutural para todos os esteróides.

Por ciclização do esqualeno constroem-se os esqueletos carbonados básicos dos triterpenos. Entre eles o lupeol, com o sistema pentacíclico típico de lupano, se isolou pela primeira vez das sementes de tremço amarelo *Lupinus luteus* e apresenta actividade antitumoral.

Os ginsenósidos, dos quais um dos mais representativos é o ginsenósido Rb-1, encontra-se nas raízes do ginseng, *Panax ginseng*, planta herbácea utilizada na China<sup>5</sup>.

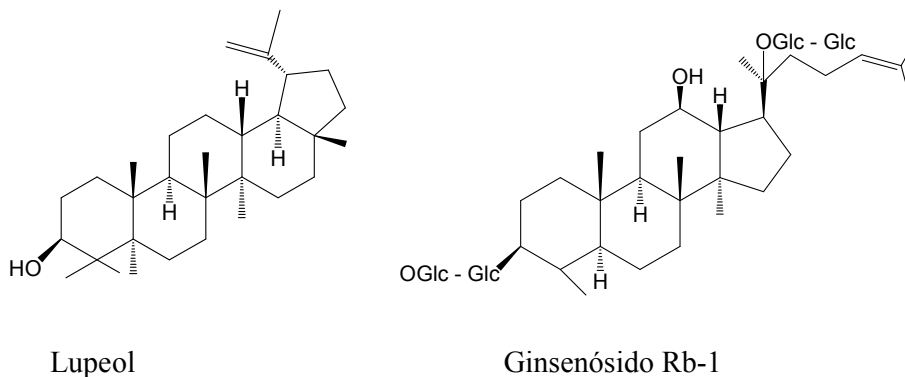


Figura 19 – Exemplos de triterpenos.

Em algum momento da sequência sintética pode produzir-se também uma degradação do esqueleto carbonado o que dá lugar a triterpenos modificados com  $< C_{30}$ . Exemplos típicos são a limonina, princípio amargo das frutas cítricas e a cuasina que se extrai do latido de árvores tropicais como a cuasia de Surinam, *Quassia amara*, muito apreciada pelo seu princípio amargo<sup>5</sup>.

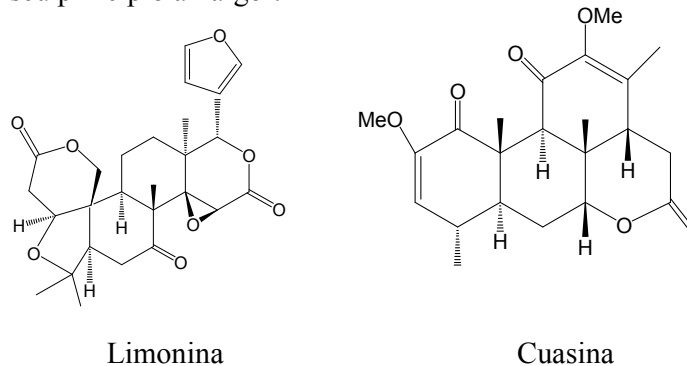


Figura 20 – Triterpenos com  $< C_{30}$ .

#### 1.4.7 - Tetraterpenos

Os tetraterpenos contêm 8 unidades de isopreno e têm a fórmula molecular  $C_{40}H_{56}$ . Biologicamente importantes os tetraterpenos incluem o acíclico licopeno, o monocíclico  $\delta$ -caroteno e o bicíclico  $\alpha$ -caroteno e  $\beta$ -caroteno<sup>2</sup>.

O  $\beta$ -caroteno ( $C_{40}H_{56}O$ ) tem uma estrutura semelhante á da vitamina A1; este tetraterpeno é um sólido vermelho, que se pode obter a partir das cenouras e se usa como corante na indústria alimentar.

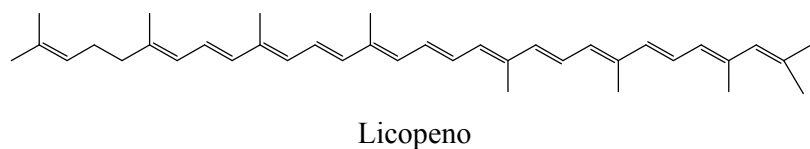


Figura 21 – Exemplo de um tetraterpeno acíclico.

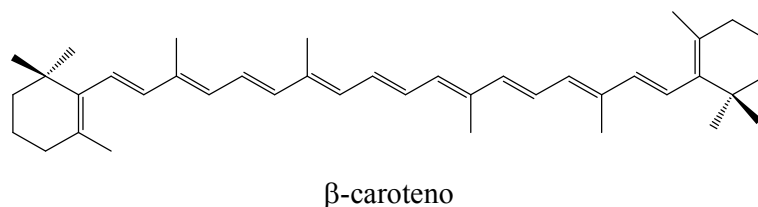


Figura 22 – Exemplo de tetraterpeno bicíclico.

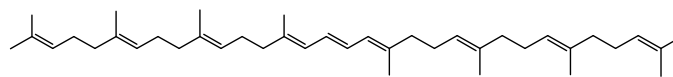
## 1.4.8 - Carotenóides

O nome carotenóides foi adoptado universalmente para designar os tetraterpenos  $C_{40}$ . Os carotenóides encontram-se em todos os tecidos fotossintéticos (folhas verdes, bactérias fotossintéticas e algas), na gema de ovo, em raízes (cenoura, nabo) e como pigmento nas flores amarelas (narciso, tulipa, etc.)<sup>5</sup>.

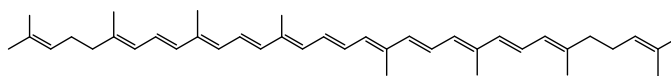
Os carotenóides (isto é, as substâncias semelhantes ao caroteno) estão mais difundidos na natureza. Possuem um grande número de ligações conjugadas, pelo que eles são substâncias normalmente coloridas<sup>6</sup>.

O precursor, fitoeno, forma-se por união cauda a cauda de duas moléculas de pirofosfato de geranylgeranilo (GGPP), é uma sequência essencialmente análoga à do escualeno nos triterpenos, através de um intermediário cíclico de três membros.

O fitoeno é um líquido incolor que se encontra nas frutas imaturas; durante o processo de maturação têm lugar desidrogenações que vão aumentando a conjugação do sistema de electrões  $\pi$  o que origina compostos de cor amarela e vermelha, chegando ao licopeno que é o pigmento vermelho do tomate, *Lycopersicon esculentum*. Os extremos da cadeia, não conjugados, podem ciclizar para dar por exemplo o  $\beta$ -caroteno, especialmente abundante nas cenouras e amplamente distribuído em geral nas plantas superiores. Por ruptura oxidativa na ligação C-C central, processo levado a cabo por bactérias da mucosa intestinal, forma-se a vitamina A (retinol) que desempenha um importante papel na visão<sup>5</sup>.



Fitoeno



Licopeno

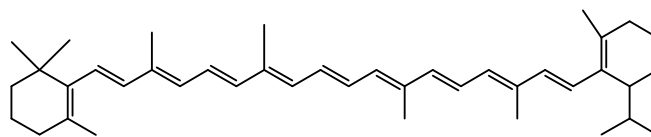
 $\beta$ -caroteno

Figura 23 – Exemplos de carotenóides.

Por oxidação do  $\beta$ -caroteno podem-se formar também derivados oxigenados, denominados xantofilas, pigmentos amarelos que predominam por exemplo nas folhas de Outono donde se degradam mais lentamente que a clorofila e outros carotenos. A fucoxantina, com um grupo alceno não comum, encontra-se em grande proporção nas algas castanhas, *Fucus spp.* A violaxantina, um diepóxido, encontra-se em forma de éster em muitas flores e frutas.

Os carotenóides, além de serem utilizados como corantes na alimentação, têm uma grande importância fisiológica e que funciona como receptores da luz complementar na fotossíntese. Também actuam como captadores de radicais livres prejudiciais<sup>5</sup>.

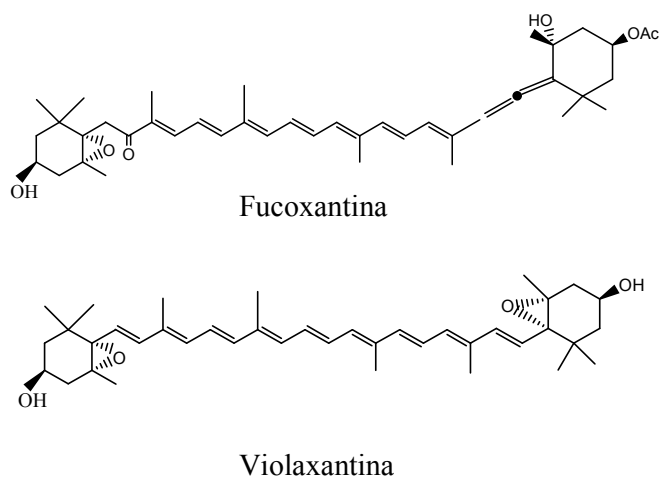


Figura 24 – Exemplos de carotenóides.

### 1.4.9 - Poli-isoprenóides

Os politerpenos consistem em longas cadeias de muitas unidades de isopreno<sup>6</sup>.

A adição repetida de unidades IPP a uma unidade iniciadora de GGPP conduz aos poli-isoprenóides. Algumas plantas produzem estes polímeros como um fluido branco, o látex. A borracha, obtida da árvore *Hevea brasiliensis*, é um polímero com  $10^3$ - $10^5$  unidades de isopreno e configuração cis em todas as ligações duplas, excepto o fragmento GGPP. A capacidade para produzir borracha é característica de plantas moráceas e euforbiáceas, entre outras.

A Gutta-Percha, com um número de resíduos dez vezes menos que a borracha e com todas as ligações duplas trans, é obtida de *Palaquium gutta* e outras árvores sapotáceas da Ásia Oriental. É menos elástica do que a borracha e é utilizada como um isolante, por exemplo para a fabricação de bolas de golf<sup>6</sup>.

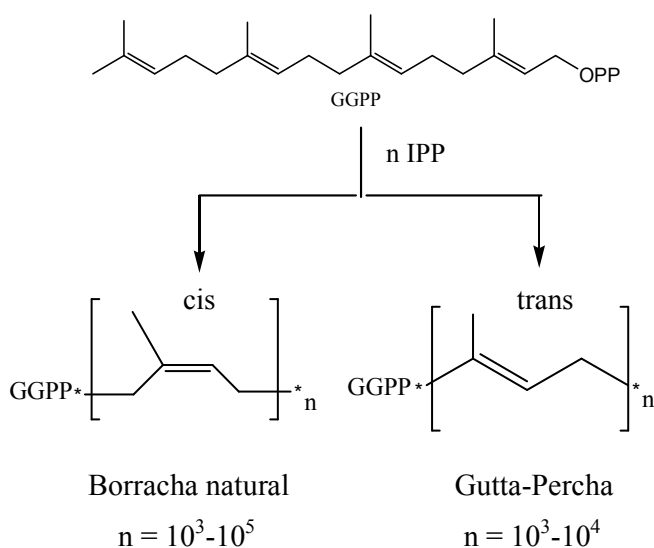


Figura 25 – Exemplo de um poli-isopreno.

Os terpenos e terpenóides são os principais constituintes dos óleos essenciais presentes em muitas famílias de plantas, que são usados pelo homem como aditivos na comida, para fazer as fragrâncias em perfumaria, em aromaterapia e em medicina tradicional e alternativa.

Também se conhecem terpenos e terpenóides sintéticos que têm sido utilizados pelo homem para expandir a variedade de aromas usados em perfumaria e nos alimentos<sup>2</sup>.

## 1.5 - “*Bulnesia sarmientoi*”

A *Bulnesia sarmientoi* da família *Zygophyllaceae*, é uma árvore cujo habitat é uma área denominada Gran Chaco no sul da América, em torno da margem da Argentina – Bolívia – Paraguai. O seu nome comum é pau santo; em alguns lugares é chamada ibiocaí, e na indústria também é conhecida como vera, pode também ser conhecida como *Paraguay lignum vitae*, uma vez que tem propriedades e usos semelhantes ao *lignum vitae*, árvores do género *Guaiacum*.

Ela expande-se numa larga área de aproximadamente 75% do território chaquenho<sup>7</sup>.

Tabela 2 – Classe Taxonómica da espécie

*Bulnesia sarmientoi*<sup>8</sup>.

Género	<i>Bulnesia</i>
Família	<i>Zygophyllaceae</i>
Sub família	<i>Larreoideae</i>
Ordem	<i>Sapindales</i>
Classe	<i>Magnoliopsida</i>
Divisão	<i>Tracheophyta</i>
Reino	<i>Plantae</i>



Figura 26 – *Bulnesia sarmientoi*

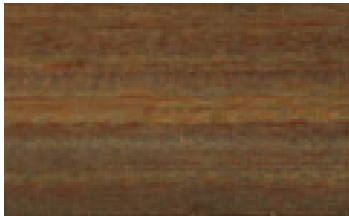
### 1.5.1 - Características gerais

É uma árvore média de 7 a 18 metros de altura, dotada de copa mais ou menos piramidal com ramos um tanto pendentes, de tronco cilíndrico de 50 a 70 cm de diâmetro e revestido por casca pouco espessa e muito rugosa com descamamento em placas irregulares, de cor acinzentada. Folhas compostas bifoliadas, opostas, com pecíolos curtos, folíolos sênses, de margens lisas, totalmente glabros em ambas as faces, com 5 a 7 nervuras divergentes, de 2 a 3 cm de comprimento. As suas flores são de cor branca, hermafroditas, reunidas em grupos de duas em cada axila foliar. O fruto é uma cápsula tri-alada de 4 a 6 cm de comprimento, de cor esverdeada, contendo 3 sementes (uma em cada asa)<sup>9</sup>.

A presença da elevada quantidade de resina confere resistência contra o ataque de fungos e insectos devido à sua durabilidade extraordinária, esta árvore regenera-se facilmente, embora ela tenha um crescimento lento.

Esta planta é classificada como uma espécie em vias de extinção no Paraguai, ela integra-se em formações particulares dentro do bosque xerófilo denso do Chaco paraguaio como consequência da alta concentração de sal nos solos, preferindo solos bem drenados<sup>10</sup>.

### 1.5.2 - Características Organolépticas



- Cor: Branco amarelado
- Cerne: castanho esverdeado em tons de castanho claro. Textura fina e homogénea.
- Marmoreado: suave em forma de espigas. Brilho suave, odor agradável característico.

### 1.5.3 - Características físicas

- Peso específico básico: 1,280 kg. / dm<sup>3</sup>
- Média da largura das fibras: 500 – 900 µm

### 1.5.4 - Ocorrência

Ocorre exclusivamente na parte mais ocidental do Pantanal Matogrossense na fronteira com a Bolívia e o Paraguai, na mata chaquena sobre terrenos secos e calcários (serra da Bodoquena e fragmentos de chaco), é rara em território brasileiro, que é o limite oriental da sua distribuição geográfica, uma vez que é muito mais comum nos chacos argentinos, paraguaios e bolivianos<sup>9</sup>.

### 1.5.5 - Aspectos ecológicos

Árvore caducifólia durante o período seco e frio de Inverno, característica essa da maioria das espécies do Chaco de solos calcários e de boa drenagem. Ocorre com pequena frequência e de maneira muito irregular na paisagem, ora moderadamente comum, ora totalmente ausente. A presença de sal é muitas vezes tão elevada que chega a ser a única planta presente. Produz de maneira irregular, moderada quantidade de sementes viáveis, principalmente durante os meses de Julho e Agosto, disseminadas a curta distância pelo vento<sup>9</sup>.

### 1.5.6 - Produção de mudas

A sua floração ocorre entre Dezembro e Fevereiro, e têm-se frutos a partir de Julho. Os frutos devem ser colhidos directamente da árvore quando iniciarem a abertura espontânea ou recolhê-los do chão após a queda, em seguida deixá-los secar ao sol até a completa abertura e separação das três asas, que contém uma semente, em cada asa, não havendo necessidade de retirá-la do seu interior.

Um Kg do material assim obtido contém cerca de 6.500 sementes, devem ser semeadas logo após a sua colheita em canteiros a pleno sol ou directamente em saquinhos individuais preenchidos por substrato organo-arenoso. Em seguida cobri-las com uma fina camada do substrato peneirado e regar duas vezes ao dia. A germinação em campo ocorre em 3 - 4 semanas e a sua taxa de crescimento geralmente é baixa<sup>9</sup>.



Figura 27 – Tipo de flor na *Bulnesia sarmientoi*.



Figura 28 – Frutos da árvore conhecida como “Pau Santo”.

### 1.5.7 - Utilidades da *Bulnesia sarmientoi* na indústria

Entre as características desta planta, salienta-se o seu peso específico, uma das madeiras mais pesadas, e de muita dureza, resistência e tenacidade, de cor esverdeada em tons de castanho e que têm uma textura homogénea. Capaz de ser trabalhada em torno mecânico, dando superfícies muito refinadas e planas como canas excelentes, cofres, manivelas, etc. A madeira desta árvore é também utilizada em construções, carpintaria, a soalhos, marcenaria, em mobílias, artesanato e na fabricação de instrumentos musicais. Adicionalmente, os subprodutos da madeira são utilizados como lenha ou para extracção do seu óleo essencial.

A essência desta espécie é muito apreciada pelos Chaquenhos pelas suas propriedades curativas nos casos de feridas na pele, assim como a sua lenha e o seu carvão de qualidade, apesar de se tratar de uma madeira muito densa, dura e pesada ela trabalha-se facilmente. A sua cor verde - castanha e o seu odor muito agradável devem-se aos cristais de oxalato de cálcio que as suas fibras contêm. Os indígenas fabricam numerosos utensílios de madeira, tais como pipas, morteiros e cabos dos machados<sup>9</sup>.

É através da serradura obtida da madeira que é extraído o óleo essencial da *Bulnesia sarmientoi* conhecido como guaicol ou óleo de guaiaco, composto principalmente por guaiol, bulnesol e sesquiterpenos aromáticos, utilizado em perfumaria, cosmética, fábrica de sabão e como aditivo em cera para chãos e como matéria-prima para a produção de aros para as hélices de barcos, os quais são exportados principalmente com destino á Europa. A sua resina também se pode separar usando solventes orgânicos, é utilizada na fabricação de lacas, pinturas e vernizes<sup>10</sup>.

### 1.5.8 - Utilidades da *Bulnesia sarmientoi* na medicina

Na medicina popular, esta essência está misturada com vaselina líquida e com outros elementos obtendo um creme, que é usado para infecções dérmicas e também é usado na elaboração de infusões contra doenças respiratórias e gástricas.

Esta planta é conhecida pelas suas propriedades anti-reumáticas e como depurativo do sangue, utilizada para tratar as dores reumáticas e musculares, reumatismo articular e artrites, gota e ciática. Diurético e depurativo do sangue, elimina toxinas, facilita a circulação, restabelece a elasticidades das artérias e regula a pressão arterial. Esta espécie é boa para a claridade mental e para a meditação, levanta o ânimo, produz sonhos que reduzem o stress e a tensão<sup>11</sup>.

### 1.5.9 - Justificação do tema

O nosso interesse neste trabalho deve-se precisamente às características desta planta, descritas nos pontos anteriores, no sentido de conhecer melhor a sua composição química. Para que deste modo se possa dar utilidade ao subproduto da indústria da madeira (Pau santo) que é o seu óleo essencial (guaiacol ou óleo de guaiaco).

### 1.5.10 - Curiosidade

#### A lenda de "Pau Santo"

“No princípio dos tempos, numa tribo vivia um jovem gracioso e virtuoso chamado Cosakait, este jovem tinha-se apaixonado perdidamente por uma moça bonita da mesma tribo mas que lamentavelmente para ele, não correspondia ao seu amor.

Foi impossível para Cosakait superar a tortura daquele amor impossível e começou a ficar doente. De dia para dia, as suas forças iam diminuindo e a sua postura e beleza iam se perdendo. Cosakait sentia que pouco a pouco, se lhe ia embora a sua vida.

Um dia sentiu que a morte estava muito próxima e pediu para ver a sua amada pela última vez, mas esta negou-se a ir vê-lo. Então ele chamou a sua mãe e disse-lhe:

- Eu não quero morrer, mas Deus vai-me levar... mas eu estarei sempre junto a ela... Eu adornarei a cabeça dela com flores bonitas e perfumadas... darei fragância á água que seus lábios bebem e me converterei em fumaça aromatizada que envolverá o corpo dela na cerimónia do Nareg...

Ele morreu deste modo, invocando o nome da sua amada. Um tempo depois, no lugar onde ele foi enterrado cresceu uma nova árvore a que as pessoas dessa tribo chamaram Cosakait. Suas flores eram bonitas e perfumadas. A sua madeira tinha uma fragância suave, macia e ao ser queimada libertava um profundo e doce aroma.

Era Pau Santo, símbolo de amor, bondade e doçura por um amor impossível<sup>9</sup> “.

## **Capítulo 2**

### **Resultados e Discussão**

## 2.1 - Material vegetal

A *Bulnesia sarmientoi* da família *Zygophyllaceae* é uma árvore do Chaço Boreal Sul-americano, em que a sua madeira é pesada, dura, resistente e tem uma textura homogénea, sendo muito utilizada na indústria mobiliária. A serradura produzida como subproduto do processamento da sua madeira pode ser usada com valor acrescentado pois após a sua destilação por arrastamento de vapor obtém-se um óleo essencial a que se chama óleo de guaiaco que é utilizado como ingrediente de perfumes e em usos medicinais externos. Este óleo apresenta uma composição de uma grande complexidade, pois é constituído por um grande número de sesquiterpenos estruturalmente semelhantes e com muitos isómeros.

Neste trabalho além do óleo de guaiaco estudaram-se por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) outros extractos da serradura.

## 2.2 - Extractos

### 2.2.1 - Óleo de guaiaco

A serradura que resta da indústria mobiliária pode ser aproveitada para destilar por arrastamento de vapor de água, obtendo-se o óleo de guaiaco, que é utilizado como ingrediente de perfumes. Este óleo foi analisado por GC-MS. O seu cromatograma (figura 29) apresenta como produtos maioritários o guaiol e o bulnesol que são sesquiterpenos com esqueleto guaiano, como minoritários alguns isómeros de eudesmol e ainda em quantidade muito pequena vários outros sesquiterpenos. Estes compostos foram identificados comparando os seus espectros de massa com os da biblioteca NIST.

### 2.2.2 - Extracto de hexano a quente

Na extracção de serradura da *Bulnesia sarmientoi* a quente com hexano obteve-se 2,5 % de extracto. Esse extracto obtido foi analisado por cromatografia em coluna sobre sílica gel usando como eluente hexano, misturas de hexano/acetato de etilo e acetato de etilo em diferentes polaridades.

### 2.2.3 - Extracto de hexano a frio

Ao se ter extraído a serradura da *Bulnesia sarmientoi* a frio com hexano obteve-se 3,6 % de extracto. Esse extracto obtido foi analisado por cromatografia em coluna sobre sílica gel usando como eluente hexano, misturas de hexano/acetato de etilo e acetato de etilo com polaridades diferentes.

### 2.2.4 - Extracto de diclorometano a quente

Na extração de serradura da *Bulnesia sarmientoi* a quente com diclorometano obteve-se 5,9 % de extracto. Esse extracto obtido foi analisado por cromatografia em coluna sobre sílica gel usando como eluente hexano, misturas de hexano/acetato de etilo e acetato de etilo em diferentes polaridades.

### 2.2.5 - Extracto de diclorometano a frio

Na extração de serradura da *Bulnesia sarmientoi* a frio com diclorometano obteve-se 13,4 % de extracto. Posteriormente efectuou-se uma cromatografia em coluna com esse extracto, sobre sílica gel, usando como eluente hexano, misturas de hexano/acetato de etilo, acetato de etilo em diferentes polaridades.

## 2.3 - Análise dos extractos por GC-MS

### 2.3.1 - Cromatograma do óleo de guaiaco

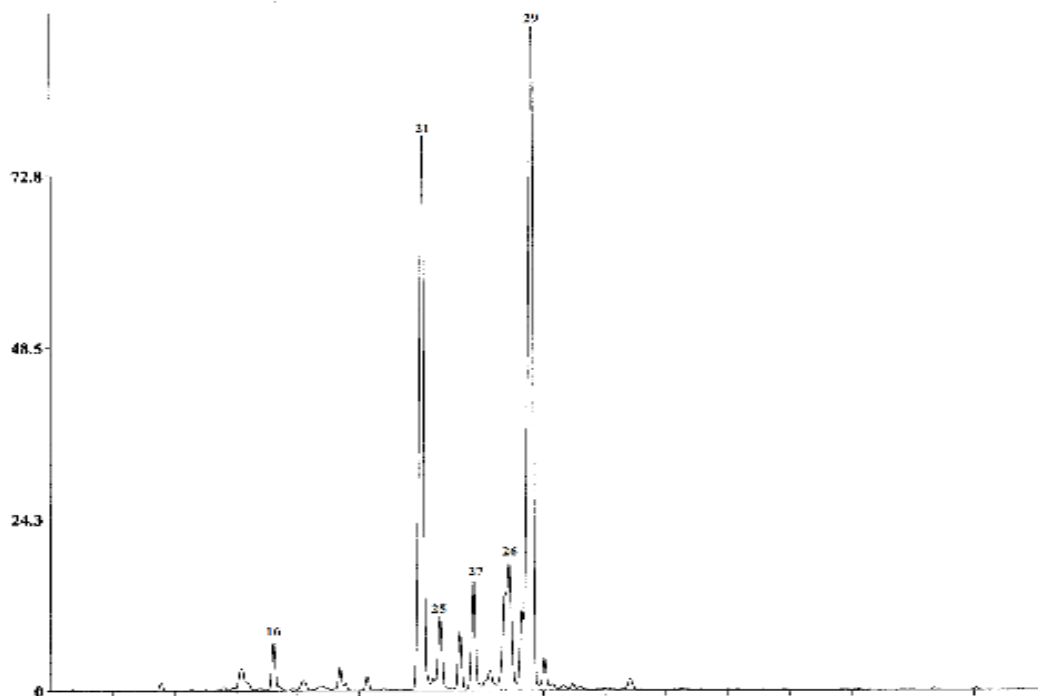


Figura 29 – Cromatograma do óleo de guaiaco.

### 2.3.2 - Cromatograma do extracto de hexano a quente

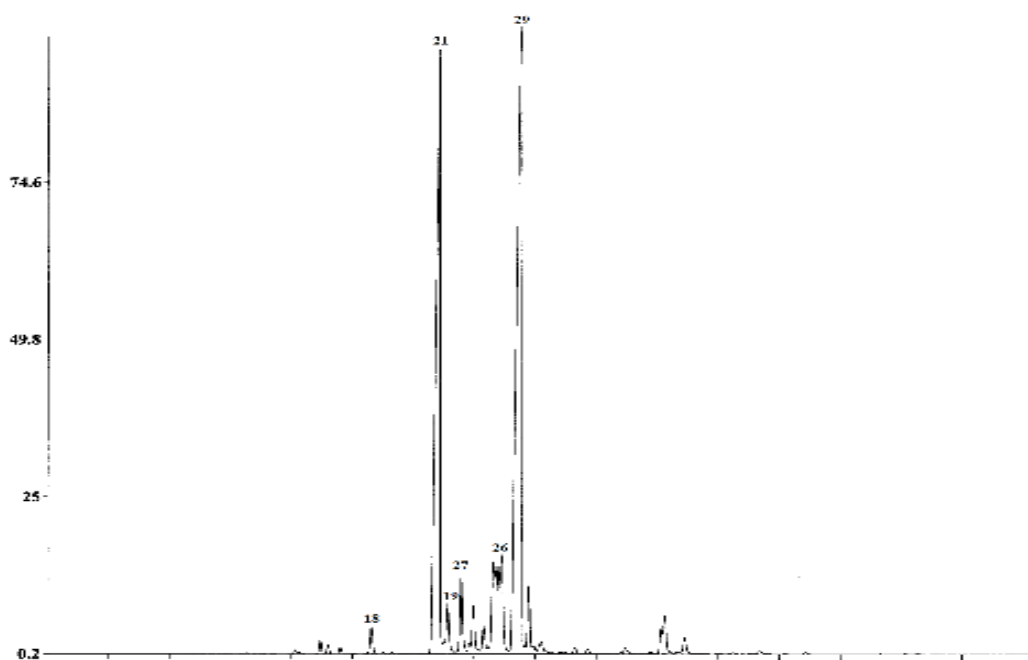


Figura 30 – Cromatograma do extracto de hexano a quente.

2.3.3 - Cromatograma do extracto de hexano a frio

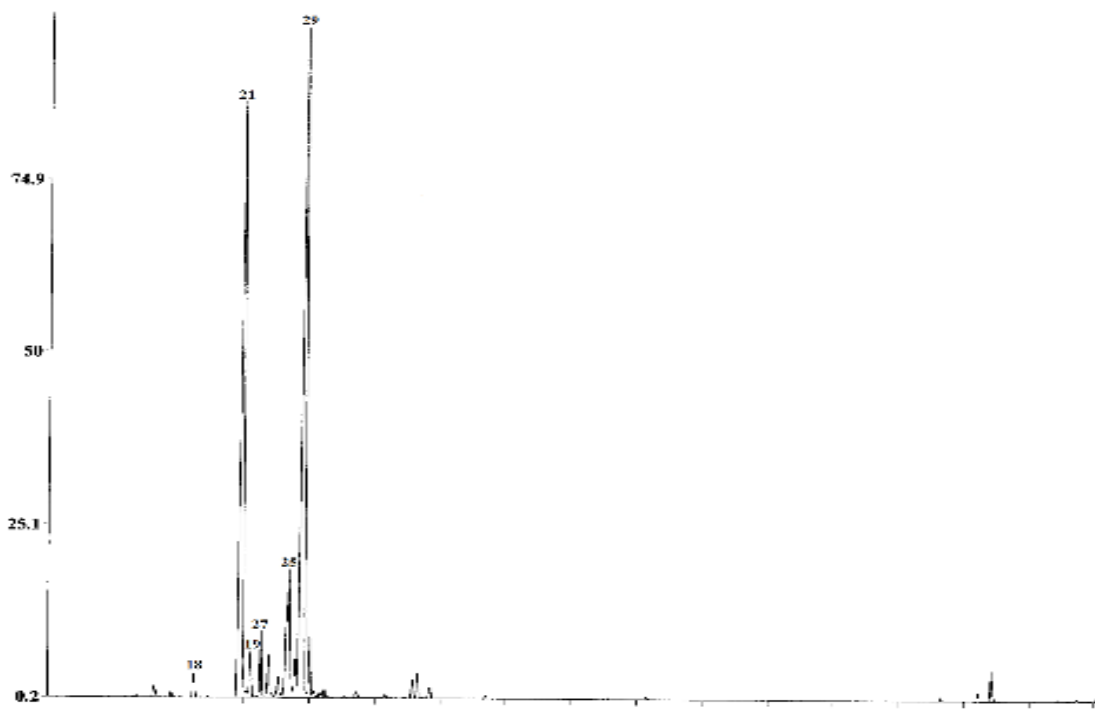


Figura 31 – Cromatograma do extracto de hexano a frio.

2.3.4 - Cromatograma do extracto de diclorometano a quente

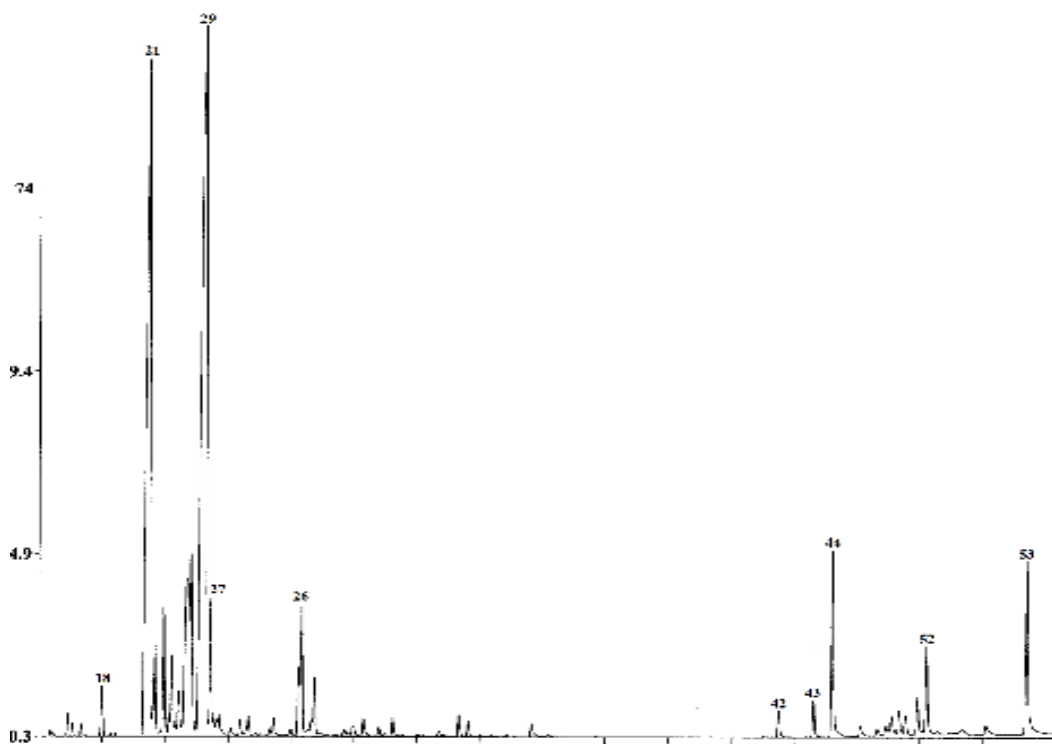


Figura 32 – Cromatograma do extracto de diclorometano a quente.

2.3.5 - Cromatograma do extracto de diclorometano a frio

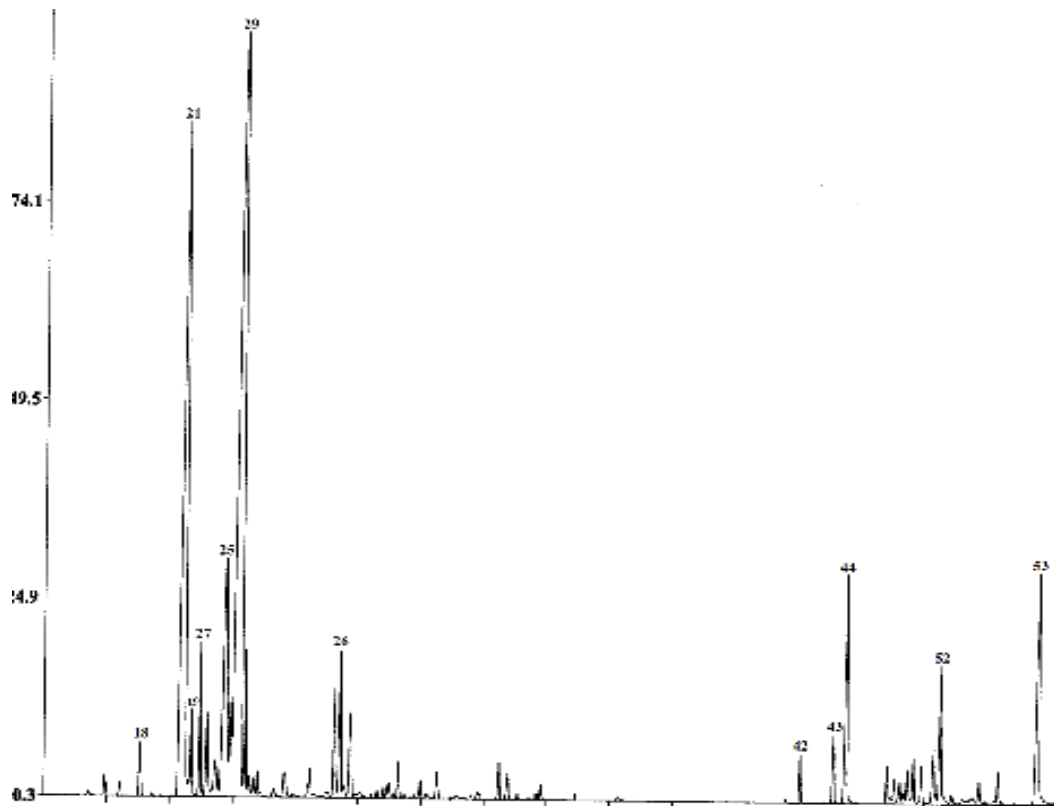


Figura 33 – Cromatograma do extracto de diclorometano a frio.

Tabela 3 Compostos identificados nos cromatogramas por GC-MS.

Nº do pico	Composto	t <sub>R</sub> (min)	M <sup>+</sup>	Pico base m/z	Quantidade (%)				
					Óleo de guaiaco	Extracto de hexano a quente	Extracto de hexano a frio	Extracto de diclorometano a quente	Extracto de diclorometano a frio
1	Etilbenzeno	3,52	106	91	0,037	---	---	---	---
2	O-xileno	3,59	106	91	0,102	---	---	---	---
3	$\alpha$ -Cubebeno	13,06	204	161	0,008	---	---	---	0,002
4	$\beta$ -Patchoulieno	14,24	204	189	0,029	---	---	---	---
5	$\alpha$ -Cariofileno	14,71	204	93	0,021	---	---	---	---
6	Aromadendr-10(14)-eno	15,21	204	105	0,014	---	---	---	---
7	1,3-dipropiladamtano	15,27	220	177	0,014	---	---	---	---
8	$\alpha$ -Guaiceno	15,35	204	105	0,015	---	---	---	0,017
9	Acetato de 5-isopropil-2-metilfenilo	15,41	220	145	0,017	---	---	---	---
10	Cadina-1,4-dieno	15,59	204	161	0,012	---	---	---	0,069
11	Humulano-1(10),3,7-trieno	15,73	204	93	0,021	---	---	---	---
12	$\alpha$ -Gurjuneno	15,91	204	204	0,013	---	---	---	---
13	Eudesmano-3,11-dieno	16,13	204	189	0,076	---	---	---	---
14	Cadineno	16,44	204	161	0,067	---	---	---	0,013
15	$\alpha$ -Selineno	16,57	204	189	0,048	---	---	---	---
16	$\alpha$ -Bulneseno	16,75	204	107	0,947	0,222	0,078	---	0,087
17	Ent-Spatulenol	17,11	220	121	0,192	---	---	---	---
18	Eliemol	17,58	222	59	0,534	0,637	0,270	0,576	2,01
19	Eudesm-5-en-11-ol	17,81	222	149	---	1,04	0,479	---	0,580
20	$\gamma$ -Gurjuneno	17,92	204	204	0,369	---	---	---	---
21	Guaiol	18,61	222	161	33,7	45,8	15,9	22,3	20,8
22	Valenceno	19,21	204	161	---	0,105	---	---	---
23	$\gamma$ -Eudesmano-3,12-diol	19,39	238	161	0,059	0,160	---	---	0,172
24	Aromadendreno	19,34	202	159	0,067	0,117	---	---	0,106

Tabela 4 – Continuação dos compostos identificados nos cromatogramas por GC-MS.

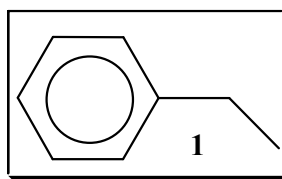
Nº do pico	Composto	T <sub>R</sub> (min)	M <sup>+</sup>	Pico base m/z	Óleo de gusaco	Quantidade (%)			
						Extracto de hexano a quente	Extracto de hexano a frio	Extracto de diclorometano a quente	Extracto de diclorometano a frio
25	$\alpha$ -Eudesmol	19,45	222	59	0,415	0,476	0,256	---	1,76
26	$\beta$ -Eudesmol	19,64	222	59	1,96	1,46	0,718	1,120	1,56
27	$\gamma$ -Eudesmol	19,69	222	59	3,39	1,20	0,671	0,137	0,877
28	Hananiol	19,85	238	111	1,18	---	---	---	---
29	Bulnesol	19,97	222	107	25,5	58,2	53,9	59,9	34,3
30	3-Isopentil-2,4,4-trimetil-2-ciclohexen-1-one	20,15	208	137	---	---	---	0,147	---
31	Globulol	21,80	222	43	---	---	---	0,675	---
32	Ledene alcohol	22,33	220	159	---	---	---	0,039	---
33	14-seco-4-hidroxi-1(10),7(11)-dianambrosanolido	22,47	220	97	---	---	---	0,078	---
34	$\delta$ -Cadineno	22,59	204	161	---	---	0,008	---	---
35	2,3,3-trimetil-2-[(1E)-3-metil-1,3-butadienil]-6-metilenciclohexanona	22,63	218	59	---	---	---	0,094	---
36	Corimbolona	24,70	236	137	---	0,045	---	0,281	0,196
37	Acido 9-Oxalacetico	25,53	282	55	---	0,120	---	0,186	---
38	Cicloisolongifoleno	26,43	202	159	---	---	---	0,071	---
39	Diavridina	28,47	260	260	---	---	---	0,140	0,013
40	Acido 3-fenilpropionico	32,66	316	316	---	---	---	0,049	---
41	De-hidroisocugenol	32,99	326	326	---	0,109	---	0,021	---
42	Pregna-4,9(11)-dien-20-ol-3-on-19-olida	33,00	326	326	---	---	---	0,456	0,233
43	Allatoxina G1	33,81	328	328	---	0,213	---	0,684	0,370

Tabela 5 Continuação dos compostos identificados nos cromatogramas por GC-MS.

Nº do pico	Composto	T <sub>R</sub> (min)	M <sup>+</sup>	Pico base m/z	Óleo de guaiaco	Quantidade (%)			
						Extracto de hexano a quente	Extracto de hexano a frio	Extracto de diclorometano a quente	Extracto de diclorometano a frio
44	Nalbulina	34,16	385	137	-----	-----	2,69	1,69	-----
45	Ciclopentil[1,2,3,4a,9,10,10a,octaedrantraceno	35,17	356	151	-----	-----	0,454	-----	-----
46	11-(2',5'-dimetoxifenil)-drim8(12)-curo	35,35	342	151	-----	-----	0,184	-----	-----
47	Esquateno	35,57	410	69	-----	-----	-----	-----	0,022
48	2-metoxi-4,6-dimetil-nicotinamida	35,67	180	180	-----	-----	0,303	-----	-----
49	Ácido fenanhro [9,10-b]quinoxalina-11-carboxílico	36,02	324	324	-----	-----	0,075	-----	-----
50	2,3-Dimetoxi-6,12-metano-9,10-metilenobis(oxi)-5,6,12,13-tetraedro-dibenzo[ <i>c,f</i> ]azocina	36,03	325	324	-----	-----	0,342	-----	-----
51	Tri- <i>o</i> -metilpeltognol	36,28	344	192	-----	-----	0,039	-----	-----
52	2-(1-metil-2-butemil)-4-metoxifenol	36,46	192	192	-----	-----	0,124	-----	0,767
53	Dibenzofurano-1,3-dicarbonitrilo	38,92	340	340	-----	-----	0,148	-----	1,69
54	Metil-4-(1H-indol-3-il)-9H-carbazole-1-carboxilato	38,94	340	340	-----	-----	0,066	-----	-----

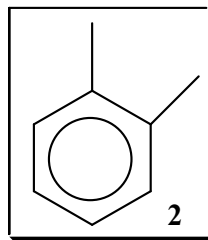
**Etilbenzeno (1)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+}$  106 (32,0); 105 (6,3); 92 (8,6); 91 (100); 79 (5,5); 78 (7,2); 77 (7,3); 65 (8,2); 51 (7,3); 50 (4,3)



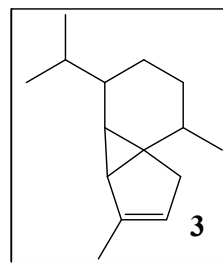
**O-Xileno (2)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+}$  106 (54,0); 105 (24,9); 103 (7,3); 92 (8,6); 91 (100); 79 (7,5); 78 (7,2); 77 (11,3); 51 (7,5); 39 (6,3)



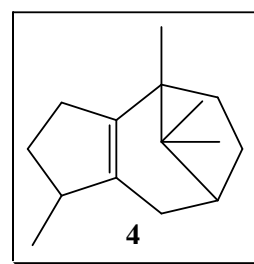
**$\alpha$  – Cubebeno (3)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+}$  204 (24,6); 161(100); 120 (27,1); 119 (94,5); 105 (92,2); 93 (35,1); 92 (24,1); 91(39,2); 81 (17,4)



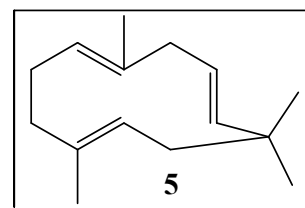
**$\beta$  – Patchouleno (4)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+}$  204 (49,7); 189 (100); 161 (94,5); 133 (29,5); 119 (66,7); 107 (28,8); 105 (45,2); 93 (34,2); 91 (26,9); 41 (22,0)



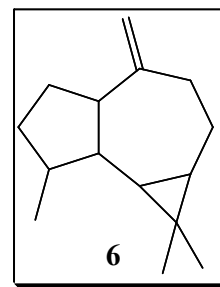
**$\alpha$  – Cariofileno (5)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+}$  204 (6,7); 147 (22,3); 121 (34,5); 107 (14,5); 94 (13,5); 93 (100); 92 (17,1); 91 (18,0); 80 (30,2); 79 (15,6); 41 (15,3)



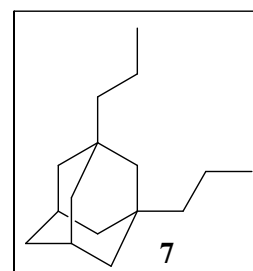
**Aromadendr-10(14)-eno (6)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+}$  204 (48,9); 161 (50,5); 119 (48,3); 107 (48,5); 105 (100); 95 (37,2); 94 (57,8); 93 (57,3); 91 (48,2); 79 (44,4)



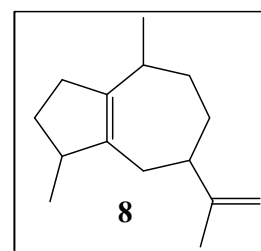
**1,3-dipropiladamantano (7)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+}$  220; 177 (100); 135 (15,5); 133 (15,4); 93 (23,1); 91 (18,1); 79 (12,7); 77 (13,2); 69 (17,9); 43 (23,6); 41 (19,4)



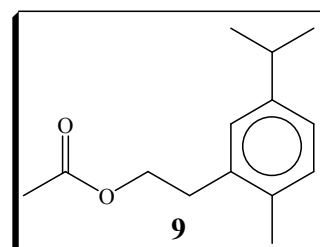
**$\alpha$  - Guaieno (8)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+}$  204 (58,8); 189 (49,7); 148 (51,2); 147 (93,0); 133 (58,0); 107 (80,0); 105 (100); 93 (65,6); 91(58,7); 79 (49,4)



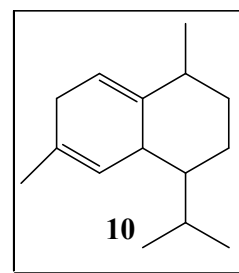
**Acetato de 5-isopropil-2-metilfenetilo (9)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+}$  220; 160 (71,4); 145 (100); 132 (36,6); 131 (73,7); 129 (17,6); 118 (38,2); 117 (27,1); 105 (27,7); 91 (21,2); 43 (14,9)



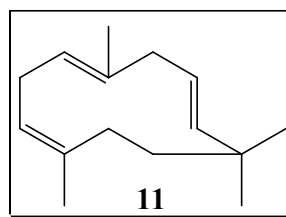
**Cadina-1,4-dieno (10)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+}$  204 (37,7); 189 (36,4); 161 (100); 133 (33,2); 119 (40,2); 107 (23,8); 105 (64,4); 93 (28,8); 91(43,9); 41 (27,7)



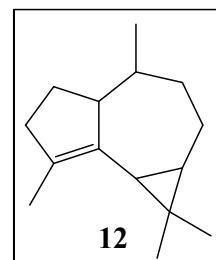
**Humulano-1(10),3,7-trieno (11)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++} 204$   
 (12,5); 147 (24,8); 121 (32,4); 107 (28,6); 93 (100); 92  
 (19,6); 91 (23,6); 80 (32,1); 79 (22,0); 77 (18,0); 41 (20,6)



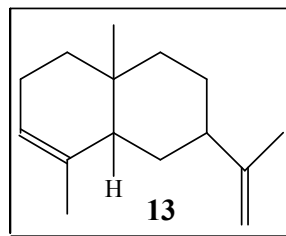
**$\alpha$  – Gurjuneno (12)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++} 204$  (100);  
 189 (52,9); 161 (96,9); 147 (41,7); 121 (68,7); 119 (45,4);  
 105 (59,0); 93 (51,5); 91 (51,2); 41 (42,6)



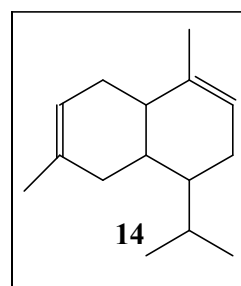
**Eudesmano-3,11-dieno (13)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++} 204$  (46,5);  
 189 (100); 133 (65,4); 121 (37,4); 107 (41,6); 105 (44,0); 93  
 (53,6); 91 (47,0); 81 (48,2); 79 (51,5)



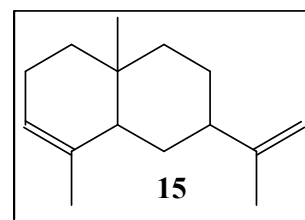
**Cadineno (14)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++} 204$  (87,0);  
 205 (15,6); 189 (55,5); 161 (100); 133 (32,8); 131 (27,0);  
 119 (41,0); 117 (17,9); 115 (14,0); 77 (14,4)



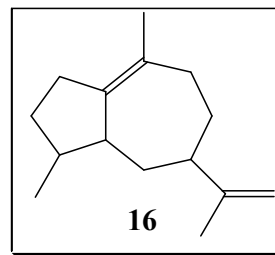
**$\alpha$  – Selineno (15)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++} 204$  (44,1);  
 189 (100); 175 (28,2); 133 (52,1); 109 (28,8); 107 (41,3);  
 93 (42,1); 91 (31,9); 81 (25,4); 41 (25,0)



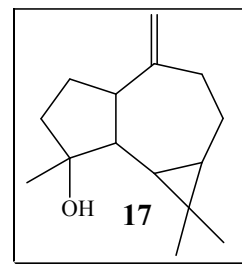
**$\alpha$  – Bulneseno (16)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  204 (27,5);  
189 (40,4); 147 (38,5); 133 (36,6); 119 (37,6); 108 (85,1);  
107 (100); 105 (62,1); 93 (88,1); 91 (53,9); 79 (55,1)



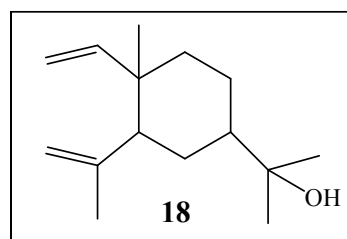
***Ent*-Spatulenol (17)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  220 (18,1);  
205 (49,3); 136 (42,8); 124 (45,9); 123 (50,9); 121 (100);  
105 (49,6); 93 (57,2); 91 (48,2); 81 (41,7); 43 (96,4)



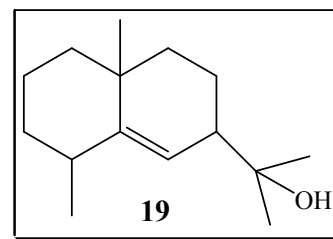
**Elemol (18)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  222;  
161 (70,8); 121 (47,5); 107 (57,2); 93 (94,0); 81 (51,1);  
79 (39,4); 67 (40,6); 59 (100); 43 (37,2); 41 (36,5)



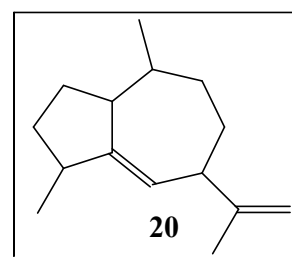
**Eudesm-5-en-11-ol (19)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  222 (0,6);  
164 (34,0); 149 (100); 121 (16,5); 108 (28,0); 107 (13,1);  
93 (25,6); 91 (15,6); 81 (31,2); 79 (12,7); 59 (48,6)



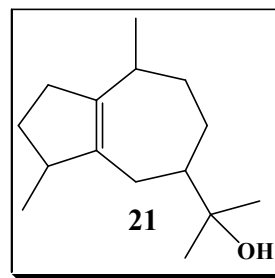
**$\gamma$  – Gurjuneno (20)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  204 (100);  
161 (64,7); 147 (56,9); 133 (58,8); 121 (94,4); 119 (60,0);  
107 (98,4); 105 (87,3); 91 (68,5); 81 (65,2)



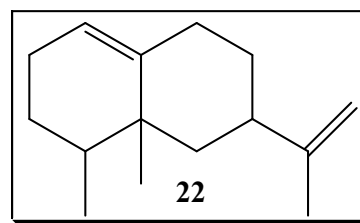
**Guaiol (21)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  222 (5,6);  
161 (100); 133 (24,0); 119 (28,8); 107 (52,1); 105 (48,2);  
93 (35,1); 91 (33,1); 81 (27,3); 79 (32,1); 59 (41,1)



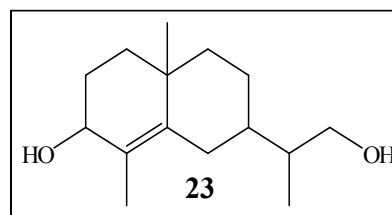
**Valenceno (22)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  204  
(82,2); 189 (64,0); 161 (100); 133 (66,0); 105 (88,4);  
96 (60,4); 93 (71,1); 91 (56,7); 81 (80,2); 59 (77,6)



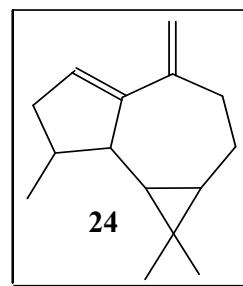
**$\gamma$ - Eudesmano-3,12-diol (23)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  238  
(15,3); 205 (50,8); 162 (82,2); 161 (82,6); 147 (69,9);  
123 (96,1); 119 (100); 69 (52,7); 55 (78,4); 43 (91,9);  
41 (51,9)



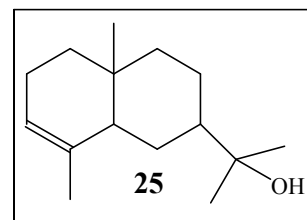
**Aromadendreno (24)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  202 (33,0);  
187 (23,3); 160 (16,0); 159 (100); 145 (35,2); 131 (33,1);  
119 (27,2); 105 (33,0); 91 (25,9); 59 (30,0)



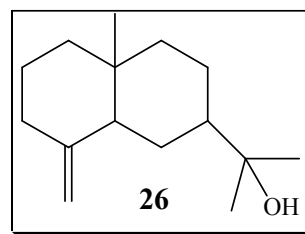
**$\alpha$  - Eudesmol (25)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  222 (2,3);  
204 (54,5); 189 (36,7); 161 (37,0); 149 (44,0); 107 (39,5);  
95 (26,2); 93 (30,0); 81 (43,8); 79 (29,4); 59 (100)



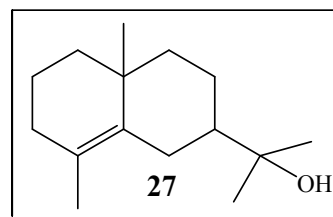
**$\beta$  – Eudesmol (26)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  222 (2,3);  
164 (34,7); 149 (70,4); 123 (21,1); 122 (21,8); 121 (20,6);  
109 (26,6); 108 (35,9); 95 (20,6); 79 (19,6); 59 (100)



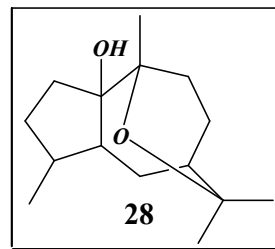
**$\gamma$  – Eudesmol (27)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  222 (7,9);  
204 (87,7); 189 (89,0); 161 (95,9); 149 (71,2); 107 (61,7);  
105 (42,0); 93 (62,2); 91 (42,8); 81 (61,7); 59 (100)



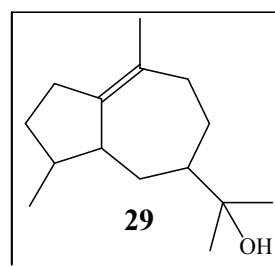
**Hanamiol (28)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  238 (12,4);  
205 (17,8); 177 (28,4); 153 (16,4); 126 (23,7); 111 (100); 98  
(14,2); 97 (18,7); 83 (40,0); 69 (14,5); 43 (35,3)



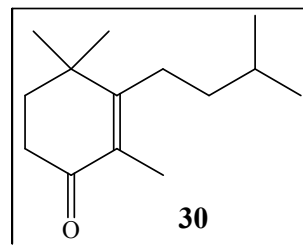
**Bulnesol (29)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  222 (11,9);  
204 (37,0); 189 (44,5); 161 (80,2); 135 (98,7); 108 (36,2);  
107 (100); 105 (52,7); 93 (69,0); 91 (37,7); 59 (58,6)



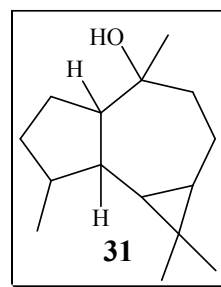
**3-Isopentil-2,4,4-trimetil-2-ciclohexen-1-one (30)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  208 (20,2);  
236 (36,6); 178 (15,7); 163 (12,8); 137 (100); 124 (23,9);  
109 (16,8); 69 (14,9); 55 (13,2); 41 (17,5)



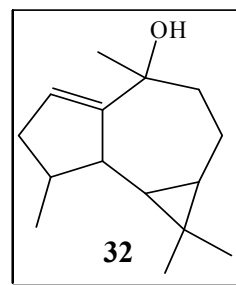
**Globulol (31)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  222 (0,8); 135 (52,3); 121 (48,7); 109 (56,0); 107 (65,6); 95 (64,6); 93 (57,6); 71 (40,2); 67 (39,7); 59 (80,2); 43 (100)



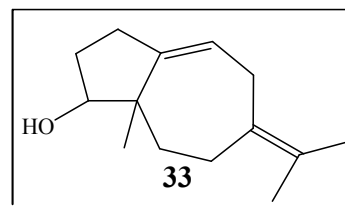
**Ledene alcohol (32)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  220 (79,3); 187 (73,9); 159 (100); 133 (93,2); 131 (56,1); 105 (62,0); 93 (54,9); 91 (54,0); 59 (64,2); 43 (55,9)



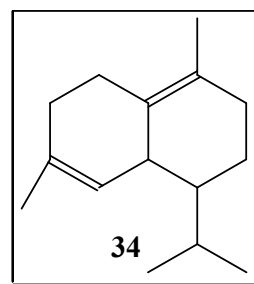
**14-seco-4-hidroxi-1(10),7(11)-dien ambrosanolido (33)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  220 (62,1); 202 (35,8); 187 (53,4); 161 (36,7); 159 (63,0); 133 (46,9); 131 (35,4); 105 (41,1); 97 (100); 59 (47,4)



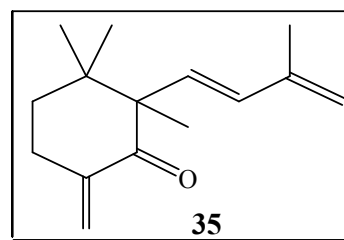
**$\delta$  - Cadineno (34)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  204 (64,1); 189 (20,9); 162 (18,4); 161 (100); 134 (54,7); 133 (15,1); 119 (53,6); 105 (39,2); 91 (22,4); 81 (12,4)



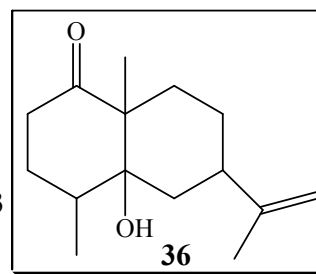
**2,3,3-Trimetil-2-[(1E)-3-metil-1,3-butadienil]-6-metilenociclohexanona (35)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  218 (53,9); 189 (25,1); 178 (83,0); 177 (25,4); 163 (78,2); 147 (38,7); 105 (18,9); 91 (26,7); 59 (100); 43 (18,0)



**Corimbolona (36)**

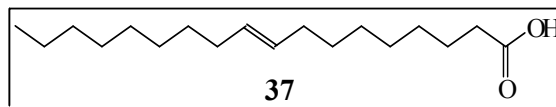
Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  236 (84,1); 175 (49,3); 163 (86,5); 153 (76,4); 152 (48,0); 151 (90,5); 93 (88,5); 83 (47,7); 79 (63,3); 69 (100)



**Ácido 9-Octadecenoico (37)**

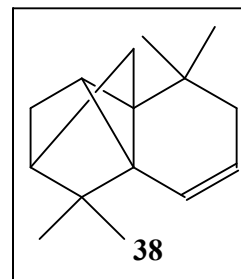
Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):

$M^{+•}$  282 (4,5); 98 (33,3); 97 (57,0); 84 (38,5); 83 (69,2); 69 (77,1); 67 (35,9); 57 (34,4); 55 (100); 43 (43,8); 41 (64,6)



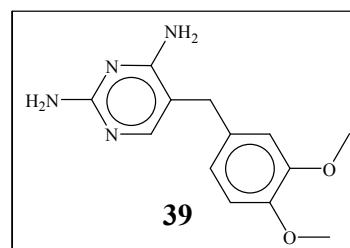
**Cicloisolongifoleno (38)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  202 (64,4); 220 (14,0); 201 (17,9); 187 (19,2); 160 (17,0); 159 (100); 145 (25,9); 131 (18,0); 105 (15,4); 91 (14,1)



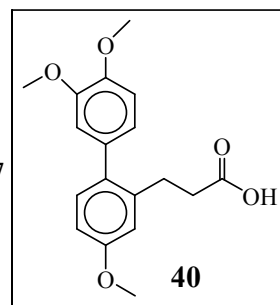
**Diaveridina (39)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  260 (100); 261 (17,3); 259 (17,8); 243 (17,6); 229 (42,6); 227 (10,1); 213 (11,4); 185 (9,6); 137 (20,1); 124 (8,7)



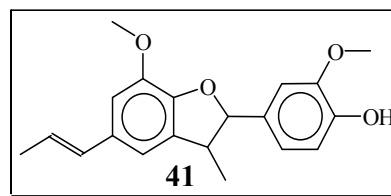
**Ácido 3-Fenilpropionico (40)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  316 (100); 317 (20,0); 301 (20,5); 273 (11,5); 269 (10,8); 241 (7,9); 237 (5,7); 192 (6,9); 179 (11,5); 151 (5,7)



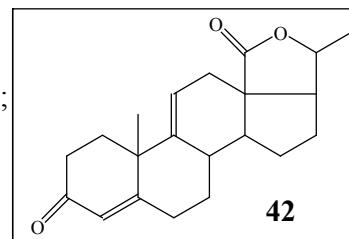
**De-hidrodisoeugenol (41)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  326 (100); 327 (22,6), 312 (11,9); 311 (60,5); 297 (11,7); 296 (11,3); 279 (17,3); 203 (11,0); 202 (16,2); 137 (11,3)



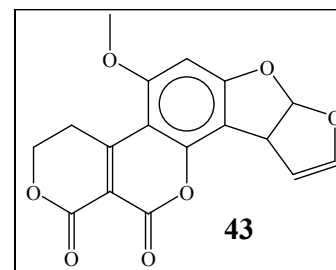
**Pregna-4,9(11)-dien-20-ol-3-on-19-olida (42)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  326 (100); 327 (21,6); 312 (12,1); 311 (60,1); 297 (10,6); 296 (12,4); 279 (16,1); 203 (9,9); 202 (15,1); 137 (10,1)



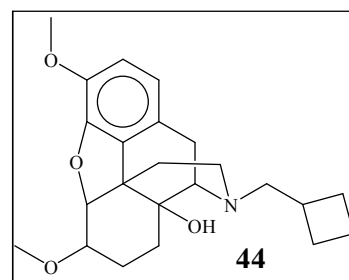
**Aflatoxina G1 (43)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  328 (100); 329 (22,3); 272 (19,8); 271 (35,2); 257 (14,1); 255 (35,3); 241 (74,2); 240 (21,4); 204 (17,2); 189 (21,7)



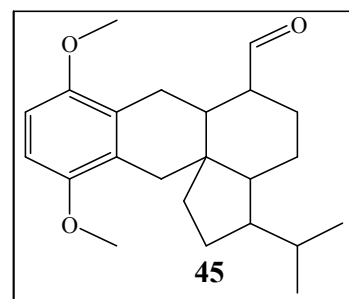
**Nalbufina (44)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  385; 331 (6,4); 330 (29,1); 165 (2,3); 151 (2,1); 138 (18,1); 137 (100); 122 (7,5); 94 (4,5); 91 (1,8); 77 (2,7)



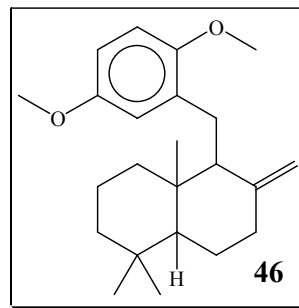
**Ciclopenta[d]1,2,3,4,4a,9,10,10a,octaedroantraceno (45)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  356 (29,9); 357 (6,6); 313 (8,2); 233 (8,0); 217 (8,5); 189 (15,2); 152 (8,9); 151 (100); 123 (12,0); 108 (6,7)



**11-(2',5'-dimetoxifenil)-drim-8(12)-eno (46)**

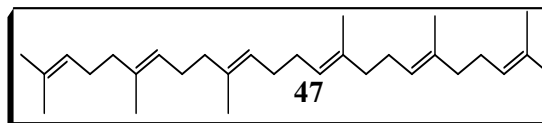
Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  342 (31,2); 341 (8,0); 219 (7,1); 218 (34,3); 203 (9,6); 191 (18,2); 159 (41,4); 152 (9,7); 151 (100); 131 (7,9)



**Esqualeno (47)**

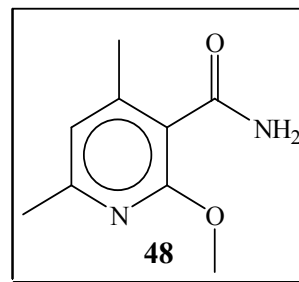
Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):

$M^{+•}$  410; 137 (19,2); 136 (13,9); 123 (10,9); 121 (13,0); 95 (15,6); 93 (12,2); 81 (55,9); 69 (100); 68 (13,4); 41 (22,1)



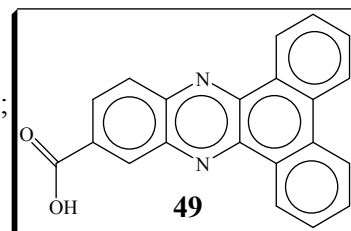
**2-Metoxi-4,6-dimetil-nicotinamida (48)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  180 (100); 181 (11,1); 171 (6,9); 165 (11,2); 164 (87,7); 163 (7,1); 151 (29,2); 149 (9,8); 137 (17,5); 135 (28,7); 123 (8,7)



**Ácido fenantro [9,10-b]quinoxalina-11-carboxílico (49)**

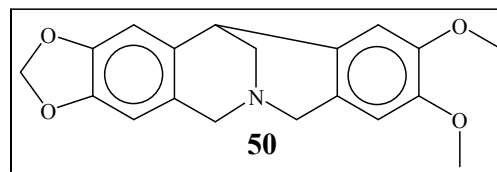
Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{+•}$  324 (100); 326 (3,2); 325 (22,6); 291 (3,6); 279 (5,2); 278 (6,5); 277 (21,9); 251 (3,1); 249 (10,6); 165 (3,9)



**2,3-Dimetoxi-6,12-metano-9,10-metilenobis(oxi)-5,6,12,13-tetraedro-dibenzo[c,f]azocina (50)**

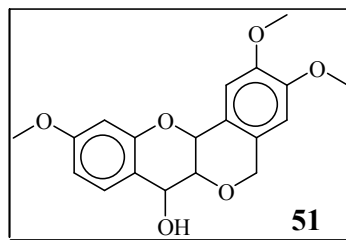
Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):

$M^{+•}$  325 (22,0); 326 (3,1); 324 (100); 291 (3,6); 279 (5,0); 278 (6,5); 277 (21,8); 250 (2,8); 249 (10,3); 165 (3,4)



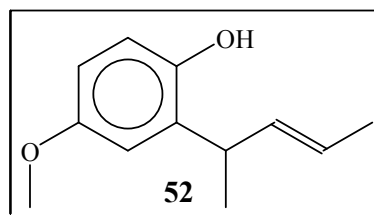
**Tri-o-metilpeltoginol (51)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  344 (17,3); 193 (13,7); 192 (100); 180 (13,6); 177 (40,4); 164 (21,0); 161 (19,1); 151 (15,9); 145 (47,5); 124 (12,9)



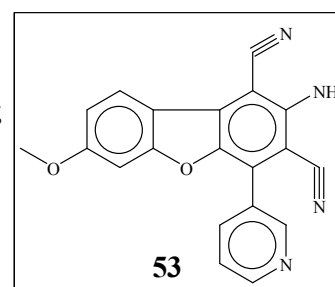
**2-(1-metil-2-butenil)-4-metoxifenol (52)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  192 (100); 344 (13,5); 193 (12,0); 177 (35,7); 161 (14,9); 160 (9,8); 151 (10,7); 145 (40,9); 144 (11,9); 124 (10,1)



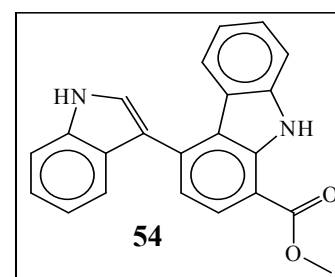
**Dibenzofurano-1,3-dicarbonitrilo (53)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  340 (100); 342 (3,7); 341 (22,1); 326 (2,5); 325 (10,3); 297 (11,8); 282 (3,6); 189 (5,5); 174 (3,0); 170 (10,9)



**Metil-4-(1H-indol-3-il)-9H-carbazole-1-carboxilato (54)**

Espectro de massa (70 eV) m/z (int. rel. %):  $M^{++}$  340 (100); 355 (4,6); 297 (4,5); 281 (23,6); 208 (8,5); 207 (21,4); 191 (6,0); 189 (5,7); 174 (5,3); 73 (8,7)



## 2.4 - Isolamento dos compostos do óleo de guaiaco

Os compostos do extracto da *Bulnesia sarmientoi* foram separados por cromatografia em coluna a pressão moderada, tendo-se isolado 5 compostos com esqueleto guaiano:  $\alpha$ -guaiol (21), bulnesol (29), hanamiol (28), 1,10-epóxibulnesol, 1,5-epóxiguaiol e dois compostos com esqueleto eudesmano, o criptomeridiol e a 5,11-dihidroieudesman-1-ona, como se indica na tabela 6. O guaiol e o bulnesol são os compostos maioritários do óleo de guaiaco. Todos estes foram caracterizados através de vários métodos espectroscópicos.

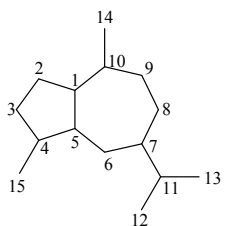
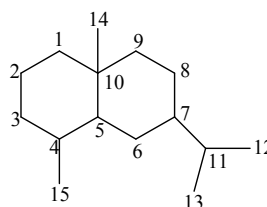
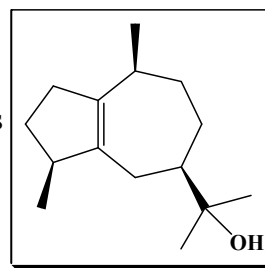
Figura 34 – Esqueleto guaiano<sup>12</sup>.Figura 35 – Esqueleto eudesmano<sup>13</sup>.

Tabela 6 – Compostos isolados do óleo de guaiaco.

Fracção	Eluente H:AE	Quantidade (mg)	Composto
4	95/5	43	Misturas
5	95/5	42	Misturas
9/10	9/1	247	Guaiol (21)
11	9/1	366	Mistura
12/13	9/1	662	Bulnesol (29)
16	9/1	34	$\beta$ -Eudesmol + elemol + composto não identificado
17	9/1	23	Misturas
18	8/2	27	Hanamiol (28)
19/20	8/2	33	Hanamiol + composto não identificado
21	8/2	15	Misturas
22	8/2	10	Misturas
23	8/2	12	Misturas
24/25	8/2	47	Misturas
26	8/2	29	Misturas
27	8/2	29	1,5-epóxiguaiol
28/29	7/3	42	Misturas
30	7/3	15	Misturas
31	7/3	56	Misturas
32	7/3	98	1,10-epóxibulnesol
33	7/3	102	Misturas
34	7/3	81	Misturas
35	7/3	99	5,11-di-hidroieudesman-1-ona
40	6/4	36	Misturas
44	6/4	56	Misturas

**-  $\alpha$ -guaiol (21)**

A estrutura do  $\alpha$ -guaiol foi determinada pela análise dos seus espectros de IV,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN, MS e corresponde ao descrito na literatura para este composto<sup>14</sup>.



O seu espectro de IV (figura II-1) foi realizado em pastilha de KBr e apresenta bandas características dos seguintes grupos funcionais ( $\text{cm}^{-1}$ ): hidroxilo (3397) e ligação dupla tetrassubstituída (1644).

O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (figura II-2) apresenta dois singletos, um a  $\delta$  1,15 e outro a  $\delta$  1,18 que correspondem aos prótons dos grupos metilos das posições 12 e 13 respectivamente. Neste espectro aparecem também dois dupletos, a  $\delta$  1,00 e a  $\delta$  0,97 com constante de acoplamento  $J=7,4$  Hz e  $J=6,9$  Hz, correspondentes aos prótons dos grupos metilos das posições 14 e 15.

O espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (figura II-3) apresenta sinais correspondentes a quinze átomos de carbono, com a ajuda da técnica DEPT pode verificar-se a presença dos seguintes átomos de carbono: quatro primários ( $\delta$  26,1;  $\delta$  27,6;  $\delta$  20,0 e  $\delta$  20,2), cinco secundários ( $\delta$  35,6;  $\delta$  31,1;  $\delta$  27,6;  $\delta$  28,0 e  $\delta$  34,0), três terciários ( $\delta$  46,5;  $\delta$  49,8 e  $\delta$  33,9) e três quaternários ( $\delta$  140,2;  $\delta$  139,1 e  $\delta$  73,8).

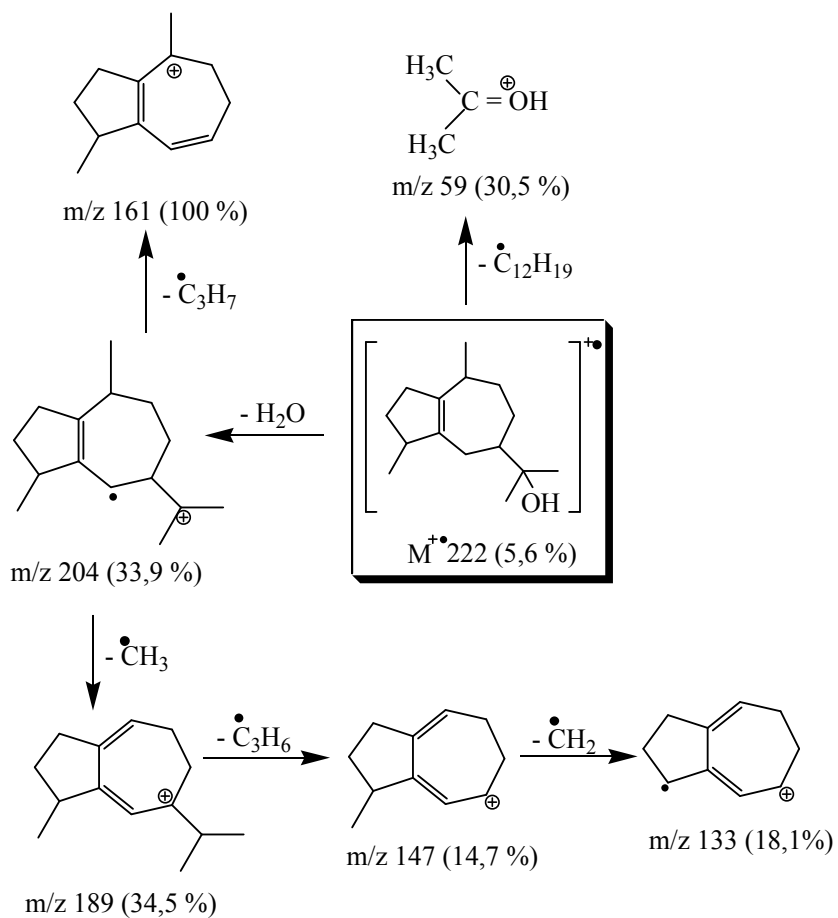
O espectro de massa de baixa resolução para o  $\alpha$ -guaiol apresenta um ião molecular  $M^{+\bullet}$  a  $m/z$  222, que corresponde à fórmula molecular  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  (figura II-4).

O pico base aparece a  $m/z$  161 ( $M^{+\bullet}-18-43$ ), que corresponde ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_{12}\text{H}_{17}$ , que resulta da saída de uma molécula de água e posteriormente do radical  $^{\bullet}\text{C}_3\text{H}_7$ .

Neste espectro destacam-se as intensidades dos picos a  $m/z$  204 ( $M^{+\bullet}-18$ ) relativo ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  que corresponde à saída de uma molécula de água e a  $m/z$  189 ( $M^{+\bullet}-18-15$ ) que corresponde ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_{14}\text{H}_{21}$  em que além da molécula de água também saiu um metilo.

A presença do pico a  $m/z$  59 ( $M^{+\bullet}-163$ ) corresponde ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  que perdeu o radical  $^{\bullet}\text{C}_{12}\text{H}_{19}$ .

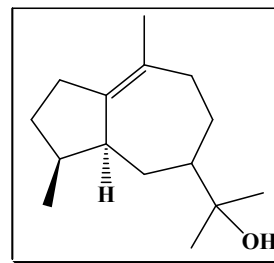
No esquema 3 estão justificados os principais fragmentos para a molécula de  $\alpha$ -guaiol:



Esquema 3

**- Bulnesol (29)**

A estrutura do bulnesol foi determinada pela análise dos seus espectros de IV,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN, MS e corresponde ao descrito na literatura para este composto<sup>15</sup>.



O seu espectro de IV (figura II-5) foi realizado em pastilha de KBr e apresenta bandas características dos seguintes grupos funcionais ( $\text{cm}^{-1}$ ): hidroxilo (3367) e ligação dupla tetrassubstituída (1646).

O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (figura II-6) apresenta dois singletos. O primeiro singlete corresponde a  $\delta$  1,63 dos prótons dos grupos metilos das posições 12 e 13 e o segundo singlete a  $\delta$  1,15 dos prótons do grupo metilo da posição 14. Também neste espectro aparece um duplete a  $\delta$  0,89 correspondente aos prótons do grupo metilo da posição 15.

O espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (figura II-7) apresenta sinais correspondentes a quinze átomos de carbono, com a ajuda da técnica DEPT pode verificar-se a presença dos seguintes átomos de carbono: quatro primários ( $\delta$  27,2;  $\delta$  27,4;  $\delta$  15,5 e  $\delta$  22,5), cinco secundários ( $\delta$  28,9;  $\delta$  27,8;  $\delta$  30,5;  $\delta$  33,2 e  $\delta$  35,0), três terciários ( $\delta$  39,2;  $\delta$  46,4 e  $\delta$  54,3) e também três quaternários ( $\delta$  141,8;  $\delta$  129,0 e  $\delta$  74,0).

O espectro de massa de baixa resolução para o bulnesol apresenta um ião molecular  $M^{+\bullet}$  a  $m/z$  222, que corresponde à fórmula molecular  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  (figura II-8).

O pico base aparece a  $m/z$  107 ( $M^{+\bullet}-87-28$ ), que corresponde ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_8\text{H}_{11}$ , que resulta da saída do radical  $\bullet\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$  e posteriormente a saída do radical  $\bullet\text{C}_2\text{H}_4$ . O pico que aparece a  $m/z$  93 ( $M^{+\bullet}-87-28-14$ ) corresponde ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_7\text{H}_9$ , que além da saída dos radicais anteriores também saiu o radical  $\bullet\text{CH}_2$ .

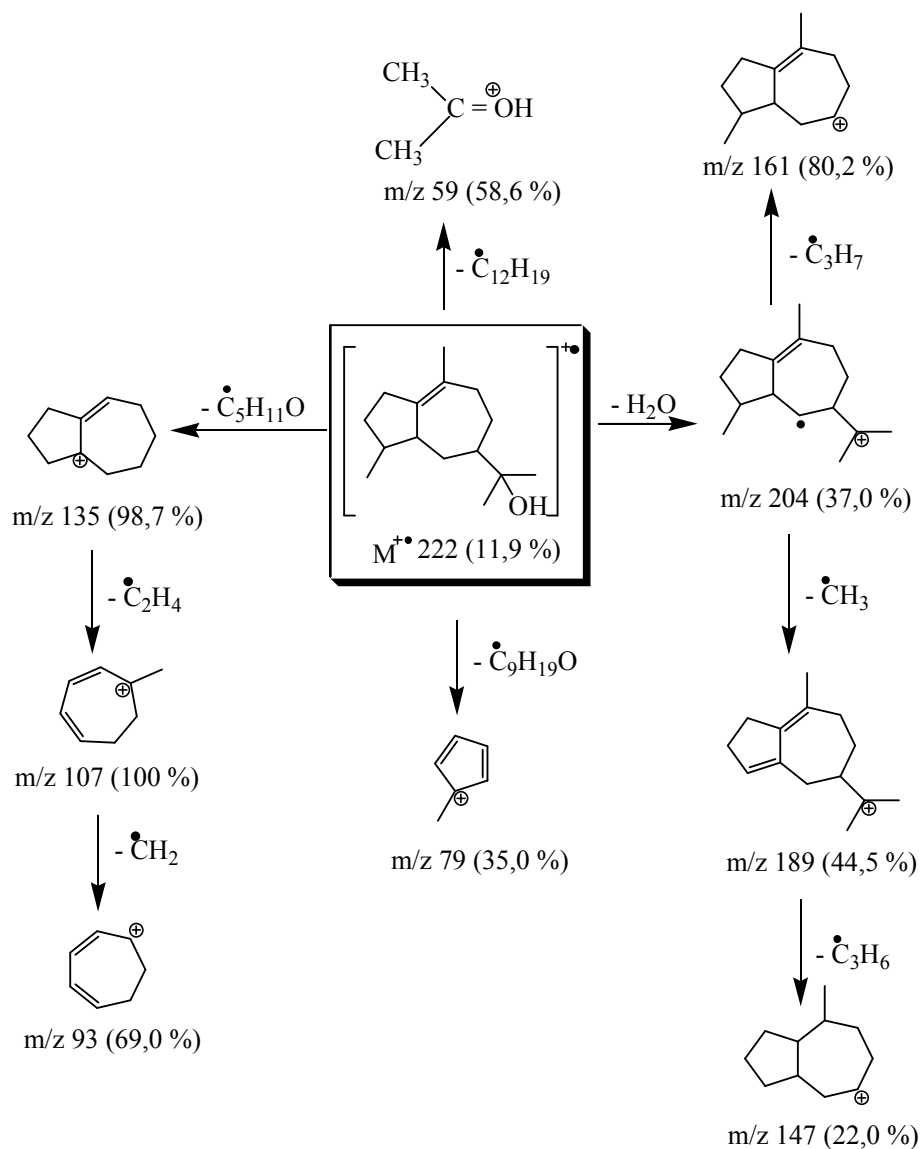
Um dos picos com maior intensidade aparece a  $m/z$  135 ( $M^{+\bullet}-87$ ), que corresponde ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ , por perda do radical  $\bullet\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ .

Neste espectro também se destacam dois picos importantes, um pico que aparece a  $m/z$  161 ( $M^{+\bullet}-18-43$ ) que corresponde ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_{12}\text{H}_{17}$  que resulta da saída de uma molécula de água e posterior radical  $\bullet\text{C}_3\text{H}_7$  e outro pico que aparece a  $m/z$  189

( $M^{+\bullet}$ -18-15) que corresponde ao fragmento  $^{\oplus}C_{14}H_{21}$  que para além da saída da molécula de água também saiu um metilo.

A presença do pico a  $m/z$  59 ( $M^{+\bullet}$ -163) corresponde ao fragmento  $^{\oplus}C_3H_7O$  por perda do radical  $\cdot C_{12}H_{19}$  e o pico a  $m/z$  79 ( $M^{+\bullet}$ -143) corresponde ao fragmento  $^{\oplus}C_6H_7$  por perda do radical  $\cdot C_9H_{19}O$ .

No esquema 4 encontram-se justificados todos os principais fragmentos para a molécula de bulnesol:

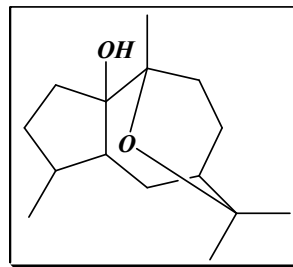


Esquema 4

**- Hanamiol (28)**

Este composto apresenta-se como um sólido cristalino incolor.

A estrutura do hanamiol foi determinada pela análise dos seus espectros de IV,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN, MS.



O seu espectro de IV (figura II-9) foi realizado em pastilha de KBr e apresenta bandas características dos seguintes grupos funcionais ( $\text{cm}^{-1}$ ): hidroxilo (3409) e epóxido (1098; 1028; 1010).

O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (figura II-10) apresenta três singletos. Um a  $\delta$  1,36, e os outros dois a  $\delta$  1,31 e  $\delta$  1,27 correspondentes aos prótons dos grupos metilos das posições 12, 13 e 14 respectivamente. A  $\delta$  0,94 aparece um duplete que corresponde aos prótons do grupo metilo da posição 15.

O espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (figura II-11) apresenta sinais correspondentes a quinze átomos de carbono, com a ajuda da técnica DEPT pode verificar-se a presença dos seguintes átomos de carbono: quatro primários ( $\delta$  29,4;  $\delta$  29,5;  $\delta$  27,0 e  $\delta$  15,3), cinco átomos de carbono secundários ( $\delta$  32,5;  $\delta$  29,8;  $\delta$  24,6;  $\delta$  19,4 e  $\delta$  26,4), três terciários ( $\delta$  35,6;  $\delta$  48,0 e  $\delta$  36,6) e também três átomos de carbono quaternários ( $\delta$  90,0;  $\delta$  75,9 e  $\delta$  73,9).

O espectro de massa de baixa resolução para o hanamiol apresenta um íão molecular  $M^{+\bullet}$  a  $m/z$  238, que corresponde à fórmula molecular  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (figura II-12).

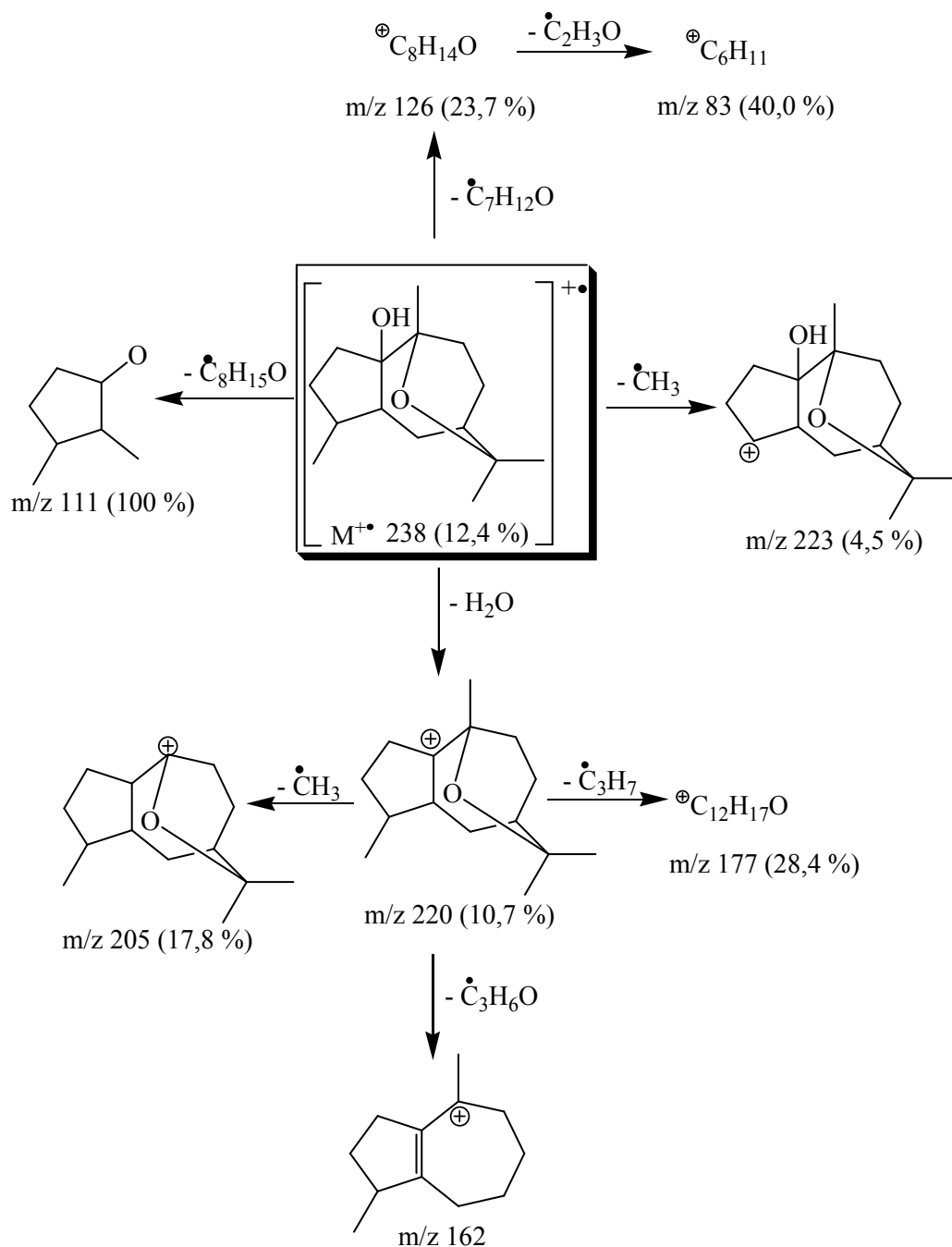
O pico base aparece a  $m/z$  111, que corresponde ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}$ , que resulta da saída do radical  $^{\bullet}\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}$ .

A presença do pico a  $m/z$  223 ( $M^{+\bullet}-15$ ) corresponde ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2$  por perda do radical metilo e o pico a  $m/z$  220 ( $M^{+\bullet}-18$ ) corresponde ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  por perda de uma molécula de água.

Neste espectro também se destacam as intensidades dos picos a  $m/z$  205 ( $M^{+\bullet}-18-15$ ) relativo ao fragmento  $^{\oplus}\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}$  que corresponde à saída de uma molécula de

água e posteriormente à saída de um radical metilo e a  $m/z$  177 ( $M^{+\bullet} - 18 - 43$ ) que corresponde ao fragmento  ${}^{\oplus}C_{12}H_{17}O$  em que além da molécula de água também saiu o radical  $\bullet C_3H_7$ .

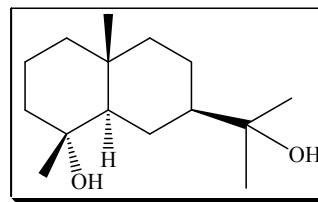
No esquema 5 encontram-se justificados todos os principais fragmentos para a molécula do hanamiol:



Esquema 5

**- Criptomeridiol**

A estrutura do criptomeridiol foi determinada pela análise dos seus espectros de IV,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN, MS e corresponde ao descrito na literatura para este composto<sup>16</sup>.



O seu espectro de IV (figura II-13) foi realizado em pastilha de KBr e apresenta banda característica do seguinte grupo funcional ( $\text{cm}^{-1}$ ): hidroxilo (3381).

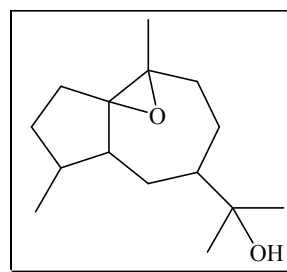
O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (figura II-14) apresenta quatro singletos. Os dois singletos que estão sobrepostos correspondem a  $\delta$  1,18 dos prótons dos grupos metilos das posições 12 e 13 e os outros dois a  $\delta$  1,11 e  $\delta$  0,85 correspondentes aos prótons dos grupos metilos das posições 14 e 15 respectivamente.

O espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (figura II-15) apresenta sinais correspondentes a quinze átomos de carbono, com a ajuda da técnica DEPT pode verificar-se a presença dos seguintes átomos de carbono: quatro primários ( $\delta$  27,2;  $\delta$  27,6;  $\delta$  22,9 e  $\delta$  18,9), seis secundários ( $\delta$  41,2;  $\delta$  20,4;  $\delta$  43,6;  $\delta$  21,6;  $\delta$  22,8 e  $\delta$  44,8), dois átomos de carbono terciários ( $\delta$  55,0 e  $\delta$  50,1) e três átomos de carbono quaternários ( $\delta$  72,6;  $\delta$  34,7 e  $\delta$  73,2).

O espectro de massa de alta resolução para o criptomeridiol apresenta um ião molecular ( $M^{++}+\text{Na}$ ) a  $m/z$  263,1979 que corresponde à fórmula molecular  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Na}$  (figura II-16).

**- 1,10 – epóxibulnesol**

A estrutura do 1,10-epóxibulnesol foi determinada pela análise dos seus espectros de IV,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN e MS.



O seu espectro de IV (figura II-17) foi realizado em pastilha de KBr e apresenta bandas características dos seguintes grupos funcionais ( $\text{cm}^{-1}$ ): hidroxilo (3429) e epóxido (1133; 1081; 1006).

O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (figura II-18) apresenta três singletos. Dois singletos que estão sobrepostos correspondem a  $\delta$  1,10 dos prótons dos grupos metilos 12 e 13 e o outro singlete corresponde a  $\delta$  1,15 dos prótons do grupo metilo da posição 14.

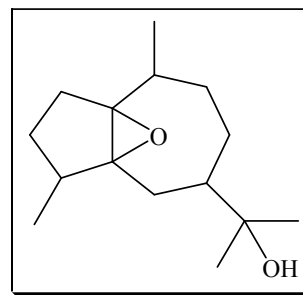
Neste espectro também aparece um duplete a  $\delta$  0,89 correspondente aos prótons do grupo metilo da posição 15.

O espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (figura II-19) apresenta sinais correspondentes a quinze átomos de carbono, com a ajuda da técnica DEPT pode verificar-se a presença de quatro átomos de carbono primários ( $\delta$  27,6;  $\delta$  27,4;  $\delta$  20,5 e  $\delta$  15,4), cinco secundários ( $\delta$  25,0;  $\delta$  26,0;  $\delta$  29,3;  $\delta$  37,2 e  $\delta$  39,9), três terciários ( $\delta$  49,0;  $\delta$  38,0 e  $\delta$  54,4) e também três átomos de carbono quaternários ( $\delta$  76,1;  $\delta$  63,7 e  $\delta$  73,7).

O espectro de massa de alta resolução para este composto apresenta um íão molecular ( $M^{++}\text{Na}$ ) a  $m/z$  261,1822 que corresponde à fórmula molecular  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Na}$  (figura II-20).

**- 1,5-epóxiguaiol**

A estrutura do 1,5-epóxiguaiol foi determinada pela análise dos seus espectros de IV,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN.



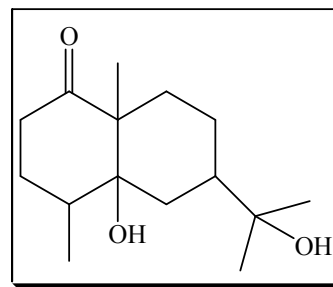
O seu espectro de IV (figura II-21) foi realizado em pastilha de KBr e apresenta bandas características dos seguintes grupos funcionais ( $\text{cm}^{-1}$ ): hidroxilo (3435) e epóxido (1285; 1142; 1014).

O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (figura II-22) apresenta dois singletos. Um a  $\delta$  1,06 e o outro a  $\delta$  1,01 correspondentes aos prótons dos grupos metilos 12 e 13 respectivamente. Neste espectro também aparecem dois dupletos a  $\delta$  1,04 e a  $\delta$  0,93 correspondentes aos prótons dos grupos metilos das posições 14 e 15 respectivamente.

O espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (figura II-23) apresenta sinais correspondentes a quinze átomos de carbono, com a ajuda da técnica DEPT pode verificar-se a presença de quatro átomos de carbono primários ( $\delta$  26,7;  $\delta$  28,0;  $\delta$  17,2 e  $\delta$  16,3), cinco secundários ( $\delta$  29,4;  $\delta$  25,0;  $\delta$  27,3;  $\delta$  29,5 e  $\delta$  31,2), três terciários ( $\delta$  40,5;  $\delta$  47,4 e  $\delta$  32,4) e também três átomos de carbono quaternários ( $\delta$  73,5;  $\delta$  73,0 e  $\delta$  73,8).

**- 5,11-di-hidroxiudesman-1-ona**

A estrutura da 5,11-dihidroxiudesman-1-ona foi determinada pela análise dos seus espectros de IV,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN, MS, HMQC e HMBC e corresponde ao descrito na literatura para este composto<sup>17</sup>.



O seu espectro de IV (figura II-24) foi realizado em pastilha de KBr e apresenta bandas características dos seguintes grupos funcionais ( $\text{cm}^{-1}$ ): hidroxilo (3314) e cetona (1735; 1702; 1651).

O espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (figura II-25) apresenta três singletos. A  $\delta$  1,30, a  $\delta$  1,27 e a  $\delta$  1,23 correspondentes aos protões dos grupos metilos 12, 13 e 14 respectivamente. Neste espectro também aparece um duplete a  $\delta$  1,00 correspondente aos protões do grupo metilo da posição 15.

O espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (figura II-26) apresenta sinais correspondentes a quinze átomos de carbono, com a ajuda da técnica DEPT pode verificar-se a presença de quatro átomos de carbono primários ( $\delta$  29,6;  $\delta$  30,3;  $\delta$  21,3 e  $\delta$  14,6), cinco secundários ( $\delta$  36,6;  $\delta$  25,1;  $\delta$  30,3;  $\delta$  19,9 e  $\delta$  29,8), dois terciários ( $\delta$  40,1 e  $\delta$  33,8) e também quatro átomos de carbono quaternários ( $\delta$  217,2;  $\delta$  75,5;  $\delta$  52,3 e  $\delta$  74,2).

A atribuição destes sinais foi feita pela análise dos espectros de correlação carbono – hidrogénio directa (HMQC) e a longa distancia. Os resultados estão apresentados na tabela I-5.

O espectro de massa de alta resolução para este composto apresenta um ião molecular ( $M^{+\bullet} + \text{Na}$ ) a  $m/z$  271,1733 que corresponde à fórmula molecular  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Na}$  (figura II-29).

## **Capítulo 3**

### **Conclusões**

### 3 – Conclusões

Através da análise dos cromatogramas do óleo de guaiaco, dos extractos de hexano a quente e a frio e dos extractos de diclorometano a quente e a frio identificaram-se por GC-MS:

- 2 hidrocarbonetos aromáticos, o etilbenzeno (1) e o o-xileno (2);
- 2 sesquiterpenos com esqueleto humulano, o  $\alpha$ -cariofileno (5), e o humulano-1(10),3,7-trieno (11);
- 6 sesquiterpenos com esqueleto aromadendrano, o aromadendr-10(14)-eno (6), o  $\alpha$ -Gurjuneno (12), o *ent*-Spatulenol (17), o aromadendreno (24), o globulol (31), e o ledene alcohol (32);
- 7 sesquiterpenos com esqueleto guaiano, o  $\beta$ -Patchouleno (4), o  $\alpha$ -guaieno (8), o  $\alpha$ -bulneseno (16), o  $\gamma$ -gurjuneno (20), o guaiol (21), o hanamiol (28), e o bulnesol (29);
- 3 sesquiterpenos com esqueleto cadinano, o cadina-1,4-dieno (10), o cadineno (14), e o  $\delta$ -cadineno (34);
- 8 sesquiterpenos com esqueleto eudesmano, o Eudesmano-3,11-dieno (13), o  $\alpha$ -Selineno (15), o Eudesm-5-en-11-ol (19), o  $\gamma$ -Eudesmano-3,12-diol (23), o  $\alpha$ -Eudesmól (25), o  $\beta$ -Eudesmól (26), o  $\gamma$ -Eudesmól (27), e a Corimbolona (36);
- 1 sesquiterpeno com esqueleto elemano, o Elemol (18);
- 1 sesquiterpeno com esqueleto eremofilano, o Valenceno (22);
- 1 sesquiterpeno com esqueleto ambrosanolide, o 14-seco-4-hidroxi-1(10),7(11)-dien ambrosanolido (33);
- 2 sesquiterpenos lineares, o Ácido 9-Octadecenoico (37) e o Esqualeno (47);
- 15 sesquiterpenos aromáticos, o Acetato de 5-isopropil-2-metilfenetilo (9), a Diaveridina (39), o Ácido 3-Fenilpropionico (40), o De-hidrodisoeugenol (41), a Pregna-4,9(11)-dien-20-ol-3-on-19-olida (42), a Aflatoxina G1 (43), a Nalbufina (44), o Ciclopenta[d]1,2,3,4,4a,9,10,10a,octaedroantraceno (45), o 11-(2',5'-dimetoxifenil)-drim-8(12)-eno (46), o 2-Metoxi-4,6-dimetil-nicotinamida (48), o Ácido fenantro [9,10-b]quinoxalina-11-carboxílico (49), o 2,3-Dimetoxi-6,12-metano-9,10-metilenobis(oxi)-5,6,12,13-tetraedro-dibenzo[c,f]azocina (50), o Tri-o-metilpeltoginol (51), o 2-(1-metil-2-butenil)-4-metoxifenol (52), o Dibenzofurano-1,3-dicarbonitrilo (53), o Metil-4-(1H-indol-3-il)-9H-carbazole-1-carboxilato (54).

Separaram-se ainda por cromatografia em coluna sete compostos, sendo cinco deles conhecidos, o  $\alpha$ -guaiol ( $C_{15}H_{26}O$ ), o bulnesol ( $C_{15}H_{26}O$ ), o hanamiol ( $C_{15}H_{26}O_2$ ), o criptomeridiol ( $C_{15}H_{27}O_2$ ) e a 5,11-dihidroxiudesman-1-ona ( $C_{15}H_{26}O_3$ ) e dois compostos novos o 1,10-epóxi bulnesol ( $C_{15}H_{26}O_2$ ) e o 1,5-epóxi guaíol ( $C_{15}H_{26}O_2$ ) extraídos do óleo obtido por destilação por arraste de vapor. Todos eles são sesquiterpenos com esqueleto de guaiano com exceção do criptomeridiol e da 5,11-dihidroxiudesman-1-ona que são sesquiterpenos com esqueleto de eudesmano.

A determinação das estruturas dos compostos isolados foi efectuada pela análise dos seus espectros de infravermelho, massa e de ressonância magnética nuclear de próton e carbono 13.

## **Capítulo 4**

### **Parte Experimental**

## 4.1 - Instrumentação

Pontos de fusão (p.f): Foram determinados num microscópio LEITZ BIOMED com placa de aquecimento de platina 350.

Actividades ópticas ( $[\alpha]_D$ ): Foram determinadas em solução de clorofórmio num polarímetro ATAGO POLAX-D.

Espectros de infravermelho (IV): Realizaram-se num espectrofotómetro Mattson-Genesis II FTIR. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr quando sólidas e em filme capilar em células de NaCl quando óleos.

Espectros de ressonância magnética nuclear de protão ( $^1\text{H}$  RMN): Realizaram-se num espectrofotómetro BRUKER AC-P 250 (250 MHz). Os desvios químicos ( $\delta$ ) são expressos em partes por milhão (p.p.m) e as constantes de acoplamento (J) em Hz. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio ou benzeno deuterados e utilizaram-se como referências os picos do clorofórmio residual a 7,26 p.p.m.

Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$  RMN): Realizaram-se num espectrofotómetro BRUKER AC-P 250 (62,9 MHz) ou num espectrofotómetro BRUKER DX 400 (100,1 MHz). As amostras foram dissolvidas em clorofórmio e utilizou-se como referências os picos do clorofórmio residual a 77,0 p.p.m.

Espectros de massa de alta resolução: Realizaram-se num espectrómetro de quadrupolo TOF de Applied Biosystems QSTAR XL. A técnica de ionização foi a de electrospray. As amostras foram introduzidas dissolvidas em metanol e empregou-se uma voltagem de ionização de 4500 V.

Cromatogramas e espectros de massa de baixa resolução (GC-MS): Realizaram-se num cromatógrafo Shimadzu associado a um espectrómetro de massa de quadrupolo Shimadzu QP500. A técnica de ionização foi a de impacto electrónico de 70 eV. A temperatura de interfase foi de 270°C. A coluna usada foi da marca J&W DB-5 com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme. O programa da temperatura usado começou a 50°C durante 5 minutos, depois subiu até aos 27,0°C a 7°C/min. A temperatura do injector foi de 270°C.

## 4.2 - Técnicas Gerais Cromatográficas

### - Cromatografia em camada fina

Esta técnica permitiu o estudo das polaridades e comparar as fracções eluídas das colunas cromatográficas. Foi realizada em placas de sílica gel com espessura de 0,2 mm e indicador de fluorescência Merck 60 F254, em suporte de alumínio. Para detectar os compostos utilizou-se luz ultravioleta ( $\lambda = 254$  nm) ou revelaram-se as placas por pulverização com uma solução em etanol de ácido fosfomolibdico em etanol a 5% (p/v) e aquecimento a 120°C durante alguns minutos.

### - Cromatografia em coluna a pressão moderada

Esta técnica é particularmente indicada para fraccionamento rápido de misturas. Utilizou-se como fase estacionária sílica gel 60 G (230 – 400 mesh) e como fase móvel misturas de hexano e acetato de etilo na proporção conveniente para cada caso. Neste tipo de cromatografia utilizou-se uma bomba FMI lab Pump Model QD.

## 4.3 - Extracção

### 4.3.1 – Extracto de hexano a quente

Nesta extracção 100,37 g de serradura da *Bulnesia sarmientoi* foram extraídas a quente com hexano num extractor de Soxhlet durante 24 horas. Por evaporação do solvente obteve-se um extracto bruto de 2,51 g que representa 2,5% da planta seca.

Efectuou-se cromatografia em coluna onde o extracto obtido foi colocado numa seringa sobre sílica gel, usando como eluente hexano, misturas de hexano/acetato de etilo, acetato de etilo em diferentes polaridades.

### 4.3.2 – Extracto de hexano a frio

Mergulhou-se 100,37 g de serradura da *Bulnesia sarmientoi* em hexano num erlenmeyer e deixou-se assim durante três dias. Filtrou-se para outro erlenmeyer e por evaporação do solvente obteve-se um extracto bruto de 3,61 g que representa 3,6% da planta seca. De seguida, esse extracto obtido foi cromatografado através de cromatografia em coluna onde se usou como eluente hexano, misturas de hexano/acetato de etilo e acetato de etilo.

### 4.3.3 – Extracto de diclorometano a quente

Nesta extracção 100,20 g da serradura da *Bulnesia sarmientoi* foram extraídas a quente com diclorometano num extractor de Soxhlet durante 24 horas. Por evaporação do solvente obteve-se um extracto bruto de 5,87 g que representa 5,9% da planta seca.

Posteriormente, efectuou-se cromatografia em coluna, onde foi cromatografado o extracto bruto obtido da *Bulnesia sarmientoi* sobre sílica gel usando como eluente hexano, misturas de hexano/acetato de etilo, acetato de etilo em diferentes polaridades.

### 4.3.4 – Extracto de diclorometano a frio

Mergulhou-se 100,20 g de serradura da *Bulnesia sarmientoi* em diclorometano num erlenmeyer e deixou-se assim durante três dias. Filtrou-se para outro erlenmeyer e por evaporação do solvente obteve-se um extracto bruto de 13,4 g que representa 13,4% da planta seca. Com esse extracto bruto obtido realizou-se uma cromatografia em coluna onde se usou os mesmos eluentes.

#### 4.4 – Características dos compostos isolados da *Bulnesia sarmientoi*

##### - Guaiol

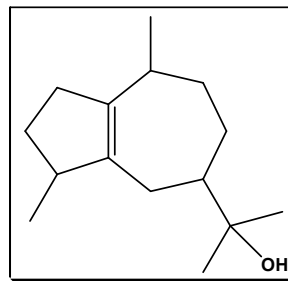
O composto foi obtido na fracção 67 da cromatografia A – extracto de hexano a quente, por eluição de uma mistura de hexano/acetato de etilo na proporção de 9:1.

Sólido branco

Ponto de fusão: 80°C

R<sub>f</sub> = 0,58 (hexano/acetato de etilo 8/2).

$[\alpha]_D^{20,6} = -11,9$  (CHCl<sub>3</sub>; c 0,04)



**Espectro de IV**  $\nu$   $\begin{matrix} \text{filme} \\ \text{máx} \end{matrix}$  (cm<sup>-1</sup>): 3397; 2929; 2867; 2359; 2338; 1710; 1644; 1456;

1372; 1207; 1136; 1037; 928; 900; 828 (figura II-1).

**Espectro de <sup>1</sup>H RMN**  $\delta$  (ppm), J (Hz), (CDCl<sub>3</sub>): (figura II-2) (tabela I-3)

**Espectro de <sup>13</sup>C RMN**  $\delta$  (ppm) (CDCl<sub>3</sub>): (figura II-3) (tabela I-1)

**Espectro de massa** (70 eV) m/z (int. rel. %): M<sup>+</sup> 222 (5,6); 204 (20,6); 189 (21,4); 163 (20,8); 161 (100); 119 (21,3); 107 (37,7); 105 (35,8); 93 (25,3); 91 (24,2); 59 (28,5) (figura II-4).

**- Bulnesol**

O composto foi obtido na fracção 76 da cromatografia A – extracto de hexano a quente, por eluição de uma mistura de hexano/acetato de etilo na proporção de 9:1.

Óleo branco

$R_f = 0,68$  (hexano/acetato de etilo 8/2).

$[\alpha]_D^{21,4^\circ} = -2,9$  ( $\text{CHCl}_3$ ;  $c$  0,09)

**Espectro de IV**  $\nu_{\text{máx}}^{\text{filme}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3368; 3079; 2930; 2867; 2726;

2360; 1646; 1454; 1375; 1282; 1170; 1134; 1037; 965; 896; 828; 762 (figura II-5).

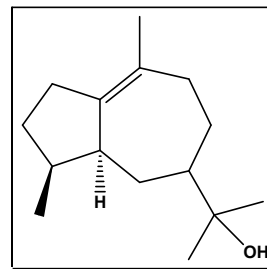
**Espectro de  $^1\text{H}$  RMN**  $\delta$  (ppm), J (Hz), ( $\text{CDCl}_3$ ): (figura II-6) (tabela I-3).

**Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN**  $\delta$  (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ ): (figura II-7) (tabela I-1).

**Espectro de massa** (70 eV)  $m/z$  (int. rel. %):  $M^+$  222 (10,2); 189 (38,9); 161 (75,7);

135 (95,8); 119 (35,5); 107 (100); 105 (53,4); 93 (71,4); 91 (37,9); 79 (36,6); 59 (57,5)

(figura II-8).



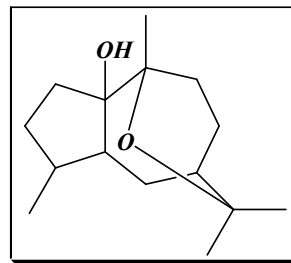
**- Hanamiol**

O composto foi obtido no óleo essencial que foi extraído por destilação por arraste de vapor.

Óleo incolor

$R_f = 0,71$  (hexano/acetato de etilo 7/3)

$[\alpha]_D^{22,2^\circ} = -27$  ( $\text{CHCl}_3$ ;  $c$  0,02).



**Espectro de IV**  $\nu_{\text{máx}}^{\text{filme}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3409; 2925; 2867; 1715; 1455; 1375; 1233; 1183; 1167; 1098; 1028; 1010; 904; 814; 733 (figura II-9).

**Espectro de  $^1\text{H}$  RMN**  $\delta$  (ppm), J (Hz), ( $\text{CDCl}_3$ ): (figura II-10) (tabela I-3).

**Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN**  $\delta$  (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ ): (figura II-11) (tabela I-1).

**Espectro de massa** (70 eV)  $m/z$  (int. rel. %):  $\text{M}^+$  238 (13); 220 (10,7); 205 (17,8); 177 (28,4); 153 (16,4); 126 (23,7); 111 (100); 97 (18,7); 83 (40,0); 69 (14,5); 43 (35,3); (figura II-12).

**- Criptomeridiol**

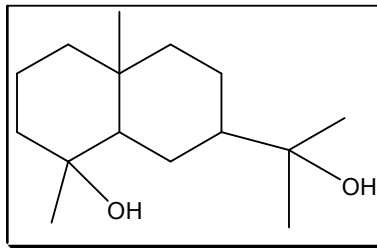
O composto foi obtido na fracção 191/192 da cromatografia A – extracto de hexano a quente, por eluição de acetato de etilo.

Sólido branco

Ponto de fusão: 115°C

$R_f = 0,63$  (acetato de etilo).

$[\alpha]_D^{19} = -16,7$  ( $\text{CHCl}_3$ ; c 0,005).



**Espectro de IV**  $\nu_{\text{filme}}^{\text{máx}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3381; 2971; 2931; 2867; 1700; 1452; 1382; 1181; 1124; 1091; 1059; 912; 759 (figura II-13).

**Espectro de  $^1\text{H}$  RMN**  $\delta$  (ppm), J (Hz), ( $\text{CDCl}_3$ ): (figura II-14) (ver tabela I-4).

**Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN**  $\delta$  (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ ): (figura II-15) (tabela I-2).

**Espectro de massa** (70 eV) m/z (int. rel. %): ( $\text{M}^+ + \text{Na}$ ) 263,1979 (figura II-16).

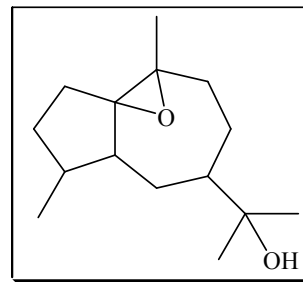
**- 1,10 - epóxiulnesol**

O composto foi obtido no óleo essencial que foi extraído por destilação por arraste de vapor.

Óleo incolor

$R_f = 0,59$  (hexano/acetato de etilo 6/4).

$[\alpha]_D^{18} = -180$  (CHCl<sub>3</sub>; c 0,008).



**Espectro de IV**  $\nu_{\text{filme}}^{\text{máx}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3429; 2957; 2871; 1700; 1654,

1460, 1377; 1289; 1173; 1134; 1081; 1007; 934; 899; 871; 755 (figura II-17).

**Espectro de <sup>1</sup>H RMN**  $\delta$  (ppm), J (Hz), (CDCl<sub>3</sub>): (figura II-18) (tabela I-4).

**Espectro de <sup>13</sup>C RMN**  $\delta$  (ppm) (CDCl<sub>3</sub>): (figura II-19) (tabela I-2).

**Espectro de massa** (70 eV) m/z (int. rel. %): (M<sup>+</sup> + Na) 262,1822 (figura II-20).

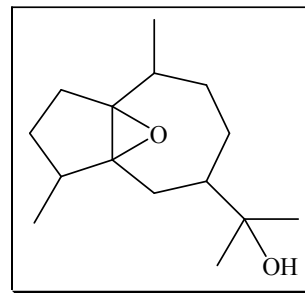
**- 1,5-epóxiguaiol**

O composto foi obtido no óleo essencial que foi extraído por destilação por arraste de vapor.

Óleo incolor

$R_f = 0,38$  (hexano/acetato de etilo 7/3)

$[\alpha]_D^{18,9^\circ} = +0,02$  ( $\text{CHCl}_3$ ;  $c$  0,01).



**Espectro de IV**  $\nu_{\text{filme}}^{\text{máx}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3435; 2961; 2935; 2872; 1712;

1455; 1376; 1285; 1142; 1014; 901; 822; 755 (figura II-21).

**Espectro de  $^1\text{H}$  RMN**  $\delta$  (ppm), J (Hz), ( $\text{CDCl}_3$ ): (figura II-22) (tabela I-4).

**Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN**  $\delta$  (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ ): (figura II-23) (tabela I-2).

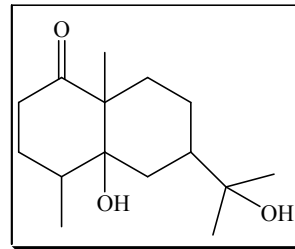
**- 5,11-di-hidroxiudesman-1-ona**

O composto foi obtido no óleo essencial que foi extraído por destilação por arraste de vapor.

Óleo incolor

$R_f = 0,44$  (hexano/acetato de etilo 7/3)

$[\alpha]_D^{19,0^\circ} = -0,03$  ( $\text{CHCl}_3$ ; c 0,02).



**Espectro de IV**  $\nu_{\text{máx}}^{\text{filme}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3314; 2971; 2878; 1735; 1702; 1651; 1457; 1374; 1322; 1280; 1244; 1160; 1009; 956; 852; 825; 669 (figura II-24).

**Espectro de  $^1\text{H}$  RMN**  $\delta$  (ppm), J(Hz), ( $\text{CDCl}_3$ ): (figura II-25) (tabela I-4).

**Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN**  $\delta$  (ppm) ( $\text{CDCl}_3$ ): (figura II-26) (tabela I-2).

**Espectro de massa** (70 eV) m/z (int. rel. %): ( $\text{M}^+ + \text{Na}$ ) 277,1733 (figura II-29).

## **Apêndice I**

### **Tabelas**

Tabela I-1: Desvios químicos ( $\delta$  em ppm) dos sinais dos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN para os compostos Bulnesol,  $\alpha$  – guaiol e Hanamiol.

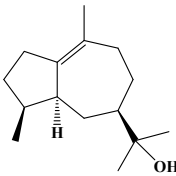
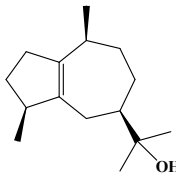
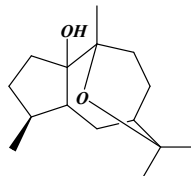
C	Bulnesol		$\alpha$ – guaiol		Hanamiol	
						
	$\delta$ (ppm)	tipo C	$\delta$ (ppm)	tipo C	$\delta$ (ppm)	tipo C
1	141,8	C	140,2	C	90,9	C
2	28,9	CH <sub>2</sub>	35,6	CH <sub>2</sub>	32,5	CH <sub>2</sub>
3	27,8	CH <sub>2</sub>	33,1	CH <sub>2</sub>	29,8	CH <sub>2</sub>
4	39,2	CH	46,5	CH	35,6	CH
5	46,4	CH	139,1	C	48,0	CH
6	30,5	CH <sub>2</sub>	27,6	CH <sub>2</sub>	24,6	CH <sub>2</sub>
7	54,3	CH	49,8	CH	36,6	CH
8	33,2	CH <sub>2</sub>	28,0	CH <sub>2</sub>	19,4	CH <sub>2</sub>
9	35,0	CH <sub>2</sub>	34,0	CH <sub>2</sub>	26,4	CH <sub>2</sub>
10	129,0	C	33,9	CH	75,9	C
11	74,0	C	73,8	C	73,9	C
12	27,2	CH <sub>3</sub>	26,1	CH <sub>3</sub>	29,4	CH <sub>3</sub>
13	27,4	CH <sub>3</sub>	27,6	CH <sub>3</sub>	29,5	CH <sub>3</sub>
14	15,5	CH <sub>3</sub>	20,0	CH <sub>3</sub>	27,0	CH <sub>3</sub>
15	22,5	CH <sub>3</sub>	20,2	CH <sub>3</sub>	15,3	CH <sub>3</sub>

Tabela I-2: Desvios químicos ( $\delta$  em ppm) dos sinais dos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN para os compostos Criptomeridiol; 1,10-epóxibulnesol, 1,5-epóxiguaiol e 5,11-dihidroieudesman-1-ona.

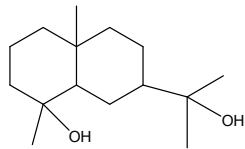
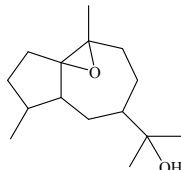
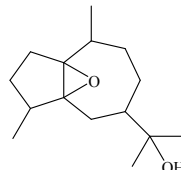
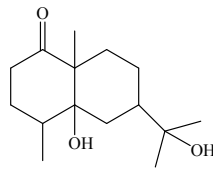
C	Criptomeridiol	1,10-epóxibulnesol	1,5-epóxiguaiol	5,11-dihidroieudesman-1-ona
				
	$\delta$ (ppm) tipo C	$\delta$ (ppm) tipo C	$\delta$ (ppm) tipo C	$\delta$ (ppm) tipo C
1	41,2 CH <sub>2</sub>	76,1 C	73,5 C	217,2 C
2	20,4 CH <sub>2</sub>	25,0 CH <sub>2</sub>	29,4 CH <sub>2</sub>	36,6 CH <sub>2</sub>
3	43,6 CH <sub>2</sub>	26,0 CH <sub>2</sub>	25,0 CH <sub>2</sub>	29,8 CH <sub>2</sub>
4	72,6 C	49,0 CH	40,5 CH	33,8 CH
5	55,0 CH	38,0 CH	73,0 C	75,5 C
6	21,6 CH	29,3 CH <sub>2</sub>	27,3 CH <sub>2</sub>	30,3 CH <sub>2</sub>
7	50,1 CH	54,4 CH	47,4 CH	40,1 CH
8	22,8 CH <sub>2</sub>	37,2 CH <sub>2</sub>	29,5 CH <sub>2</sub>	19,9 CH <sub>2</sub>
9	44,8 CH <sub>2</sub>	30,9 CH <sub>2</sub>	31,2 CH <sub>2</sub>	25,1 CH <sub>2</sub>
10	34,7 C	63,7 C	32,4 CH	52,3 C
11	73,2 C	73,7 C	73,8 C	74,2 C
12	27,2 CH <sub>3</sub>	27,6 CH <sub>3</sub>	26,7 CH <sub>3</sub>	29,6 CH <sub>3</sub>
13	27,6 CH <sub>3</sub>	27,4 CH <sub>3</sub>	28,0 CH <sub>3</sub>	30,3 CH <sub>3</sub>
14	22,9 CH <sub>3</sub>	20,5 CH <sub>3</sub>	17,2 CH <sub>3</sub>	21,3 CH <sub>3</sub>
15	18,9 CH <sub>3</sub>	15,4 CH <sub>3</sub>	16,3 CH <sub>3</sub>	14,6 CH <sub>3</sub>

Tabela I-3: Desvios químicos ( $\delta$  ppm) e multiplicidade dos sinais dos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN dos compostos, bulnesol,  $\alpha$ -guaiol e Hanamiol.

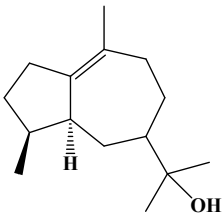
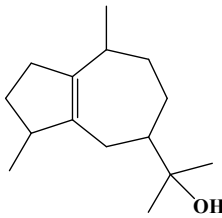
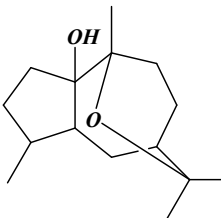
H	Bulnesol	$\alpha$ -guaiol	Hanamiol
			
12	1,63; 3H; s	1,15; 3H; s	1,36; 3H; s
13	1,63; 3H; s	1,18; 3H; s	1,31; 3H; s
14	1,15; 3H; s	1,00; 3H; d (7,4)	1,27; 3H; s
15	0,89; 3H; d (4,5)	0,97; 3H; d (6,9)	0,94; 3H; d (4,4)

 Tabela I-4: Desvios químicos ( $\delta$  ppm) e multiplicidade dos sinais dos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN dos compostos criptomeridiol, 1,10-epóxi bulnesol, 1,5-epóxi guaiol e 5,11-di-hidroxi eudesman-1-ona.

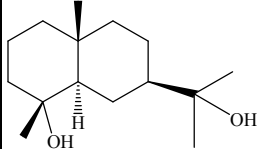
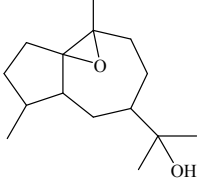
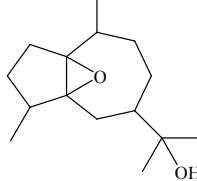
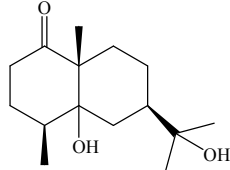
H	Criptomeridiol	1,10-epóxi bulnesol	1,5-epóxi guaiol	5,11-di-hidroxi eudesman-1-ona
				
12	1,18; 3H; s	1,10; 3H; s	1,06; 3H; s	1,30; 3H; s
13	1,18; 3H; s	1,10; 3H; s	1,01; 3H; s	1,27; 3H; s
14	0,85; 3H; s	1,15; 3H; s	1,04; 3H; d (3,7)	1,23; 3H; s
15	1,11; 3H; s	0,89; 3H; d (3,5)	0,93; 3H; d (3,5)	1,00; 3H; d (3,6)

Tabela I-5: Correlações heteronucleares  $\delta C/\delta H$  directa (HMQC) e a longa distância (HMBC  $^{13}C$ ) da 5,11-di-hidroxiudesman-1-ona.

Posição	$\delta C$	Tipo de carbono	$\delta H$	HMBC ( $^{13}C$ )
1	217,2	C	—	2, 3, 9, 14
2	36,6	CH <sub>2</sub>		3
3	29,8	CH <sub>2</sub>		2, 15
4	33,8	CH		3, 15
5	75,5	C	—	9, 14, 15
6	30,3	CH <sub>2</sub>		
7	40,1	CH		9, 12, 13
8	19,9	CH <sub>2</sub>		9
9	25,1	CH <sub>2</sub>		14
10	52,3	C	—	9, 14
11	74,2	C	—	12, 13
12	29,6	CH <sub>3</sub>	1,33	
13	30,3	CH <sub>3</sub>	1,26	
14	21,3	CH <sub>3</sub>	1,21	
15	14,6	CH <sub>3</sub>	0,92	

## **Apêndice II**

### **Espectros**

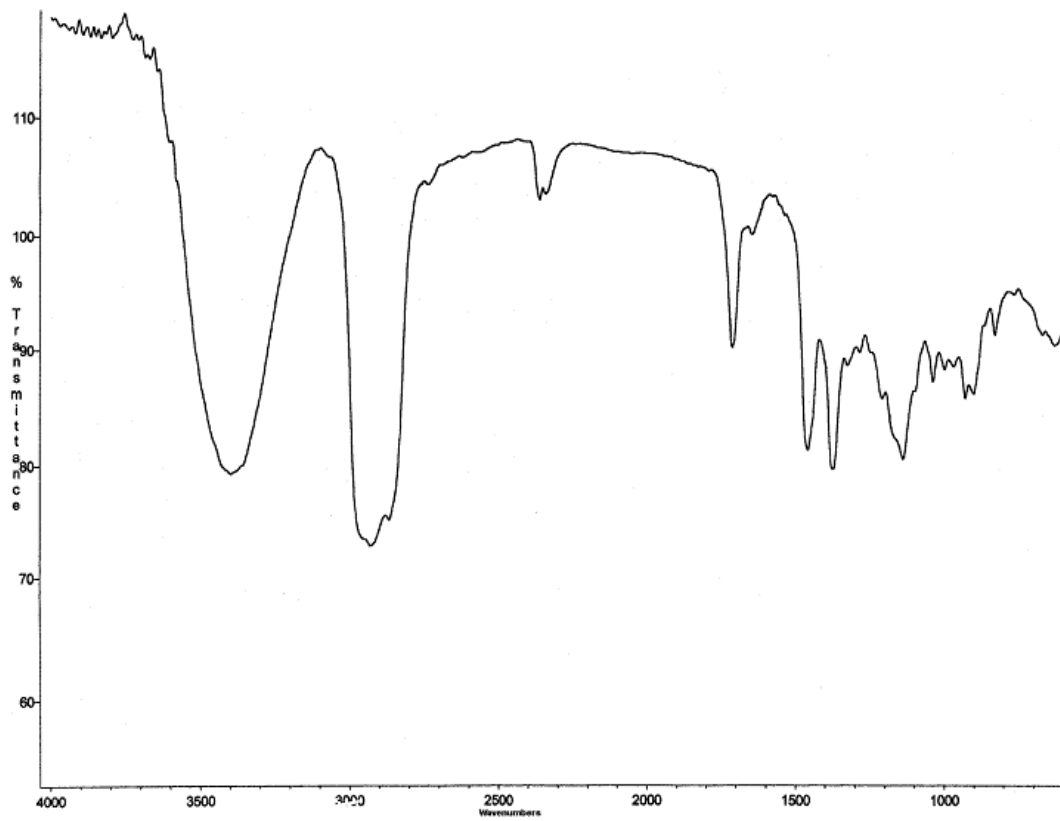


Figura II-1: Espectro de infravermelho do guaiol.

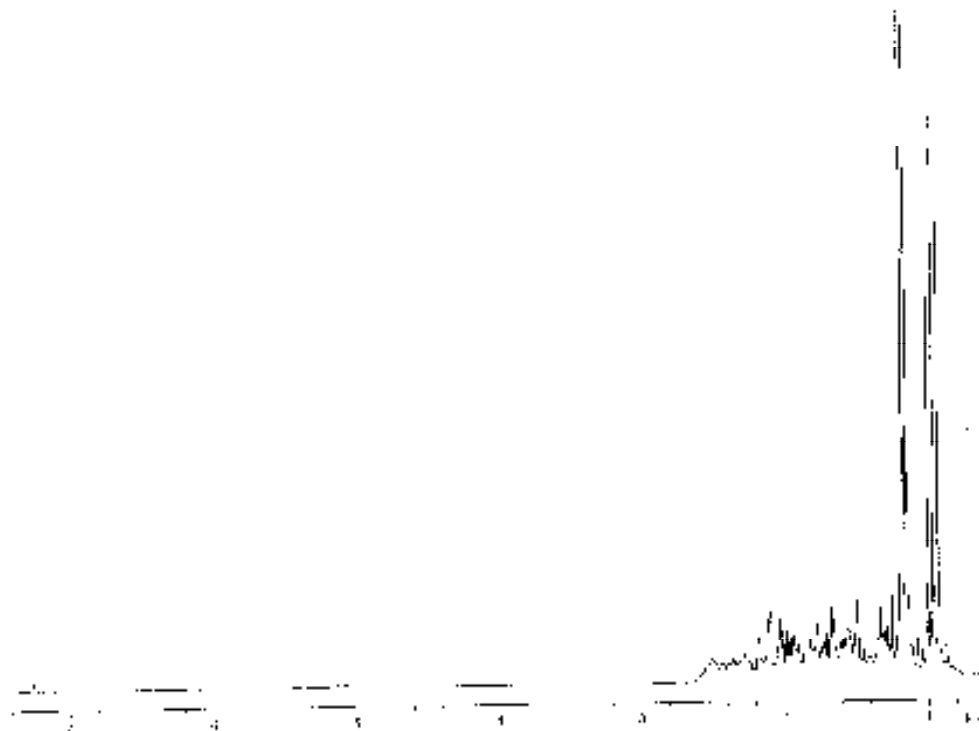


Figura II-2: Espectro de <sup>1</sup>H RMN do guaiol.

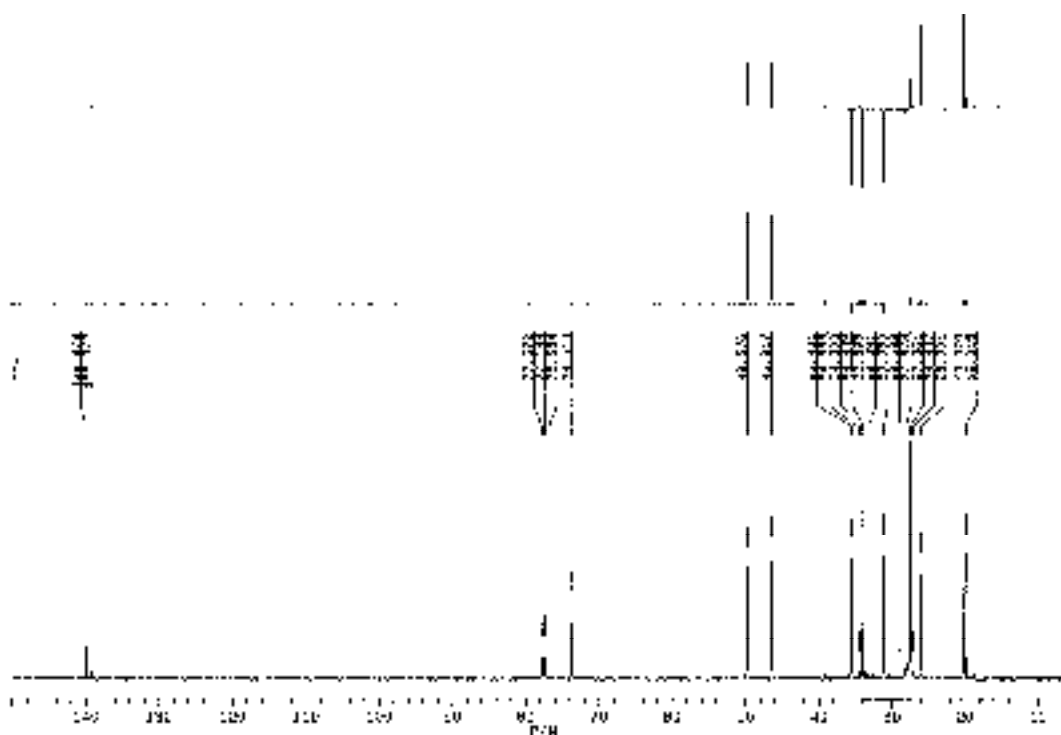


Figura II-3: Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do guaiol.

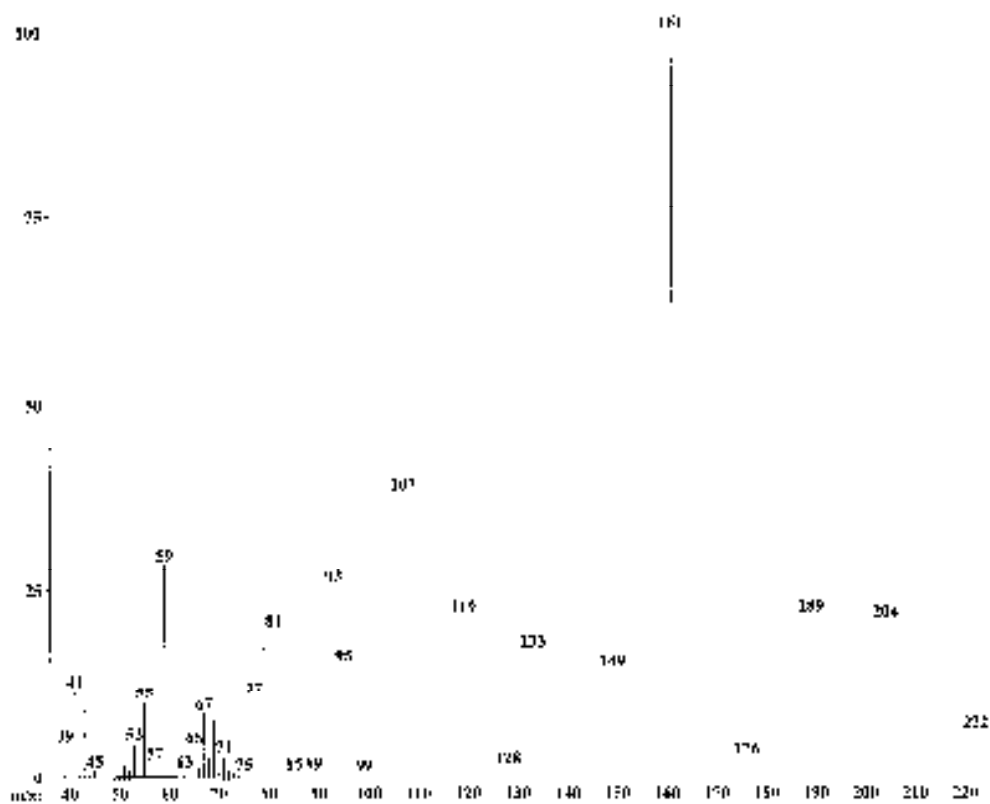


Figura II-4: Espectro de massa do guaiol.

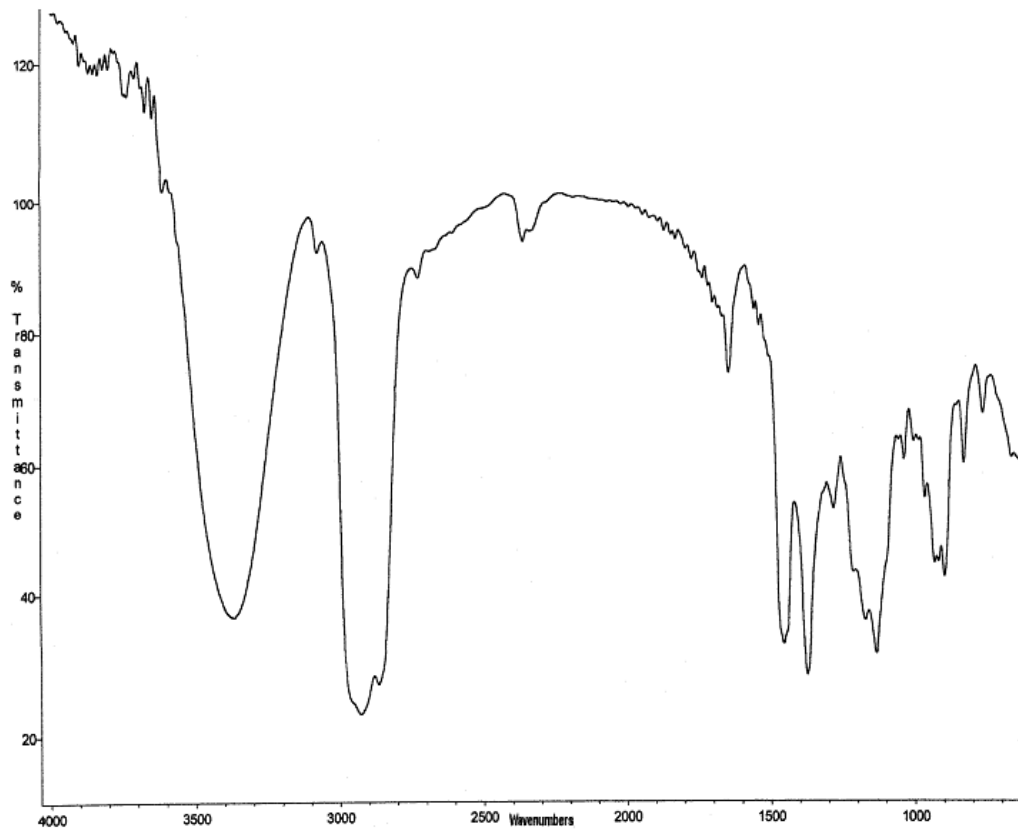


Figura II-5: Espectro de infravermelho do Bulnesol.

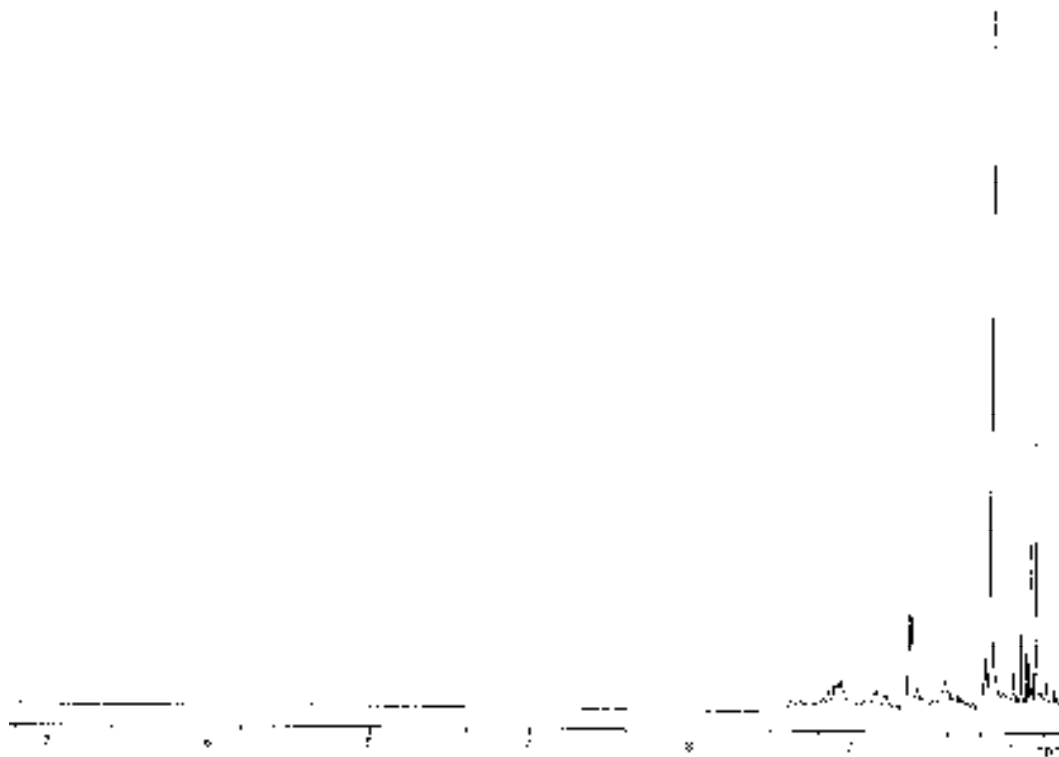


Figura II-6: Espectro de <sup>1</sup>H RMN do Bulnesol.

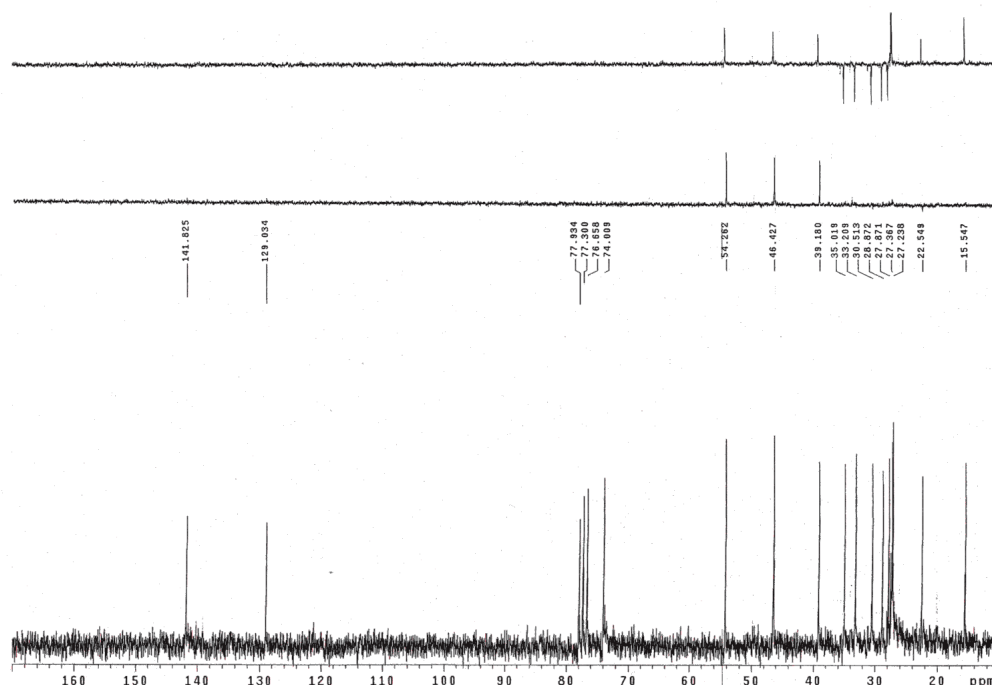


Figura II-7: Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do Bulnesol.

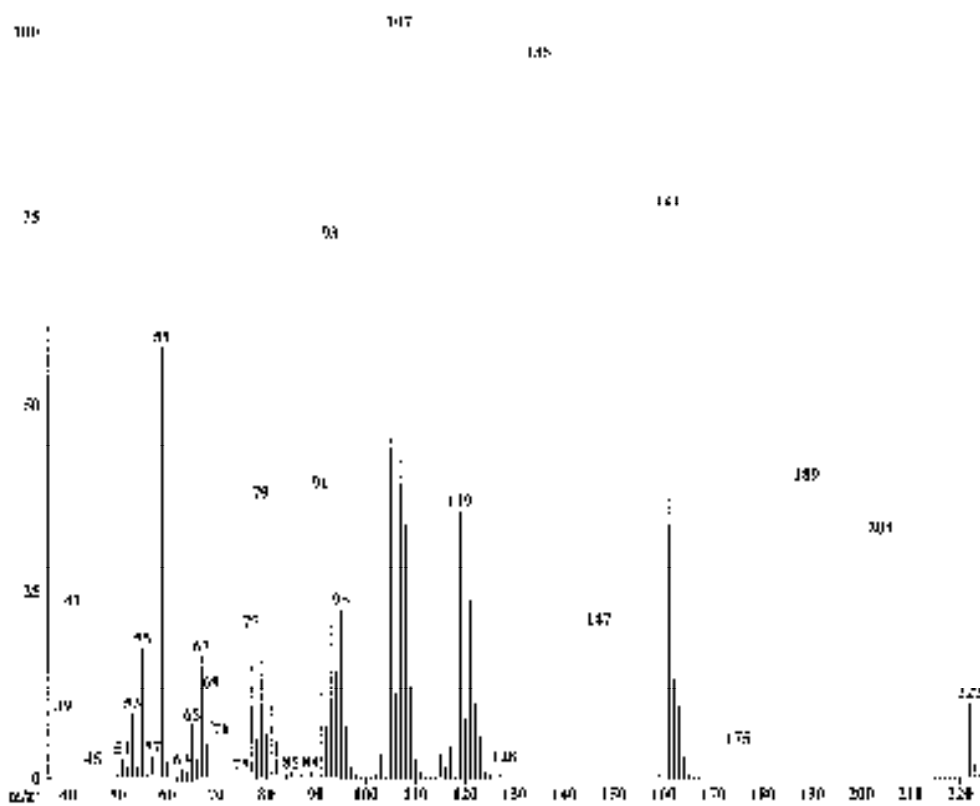


Figura II-8: Espectro de massa do Bulnesol.

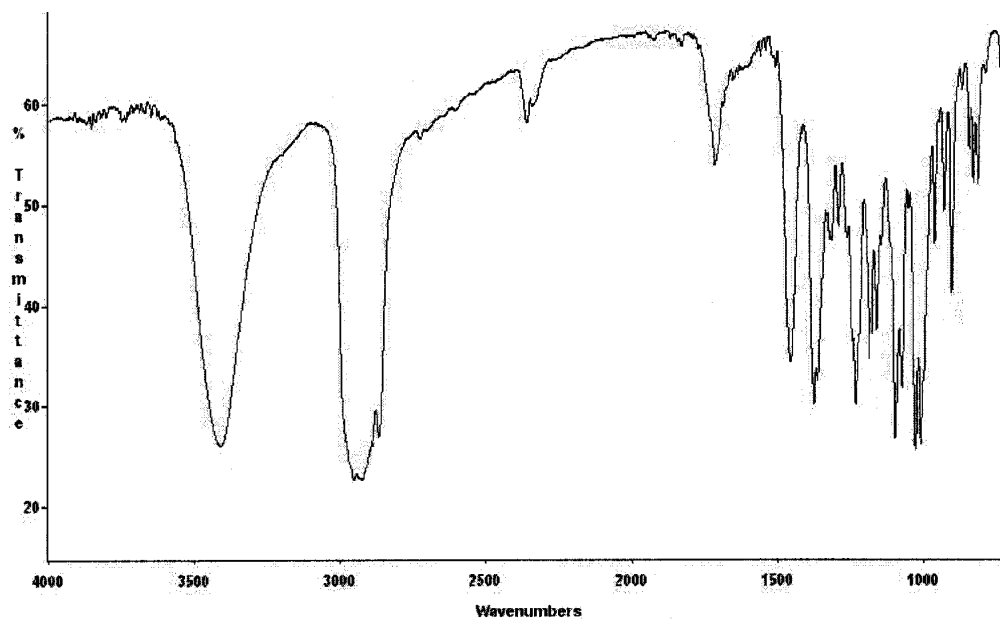


Figura II-9: Espectro de infravermelho do Hanamiol.

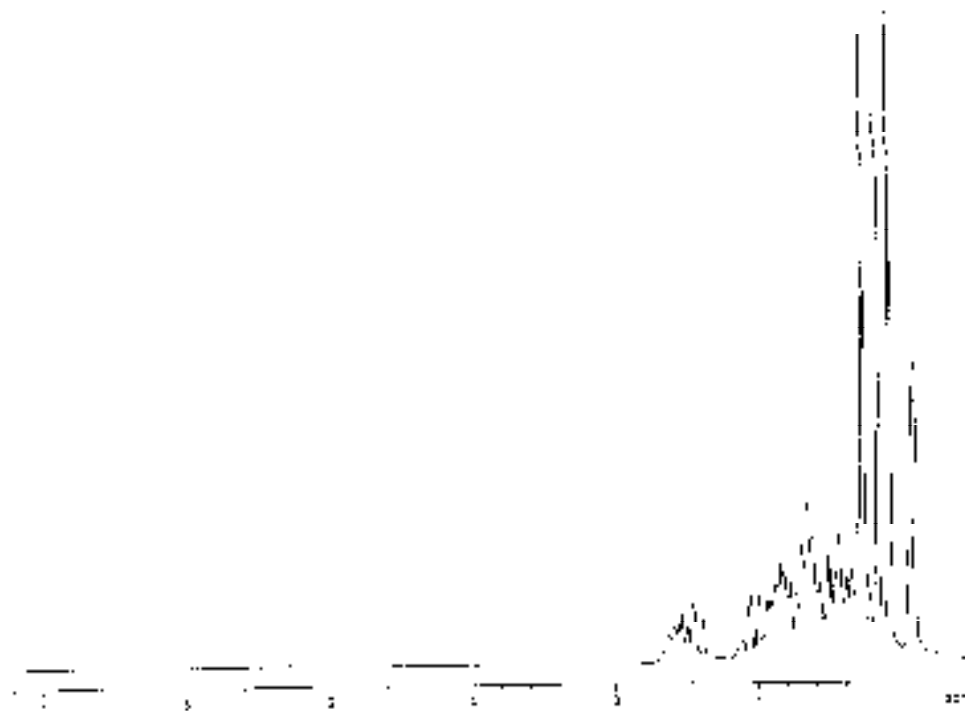


Figura II-10: Espectro de <sup>1</sup>H RMN do Hanamiol.

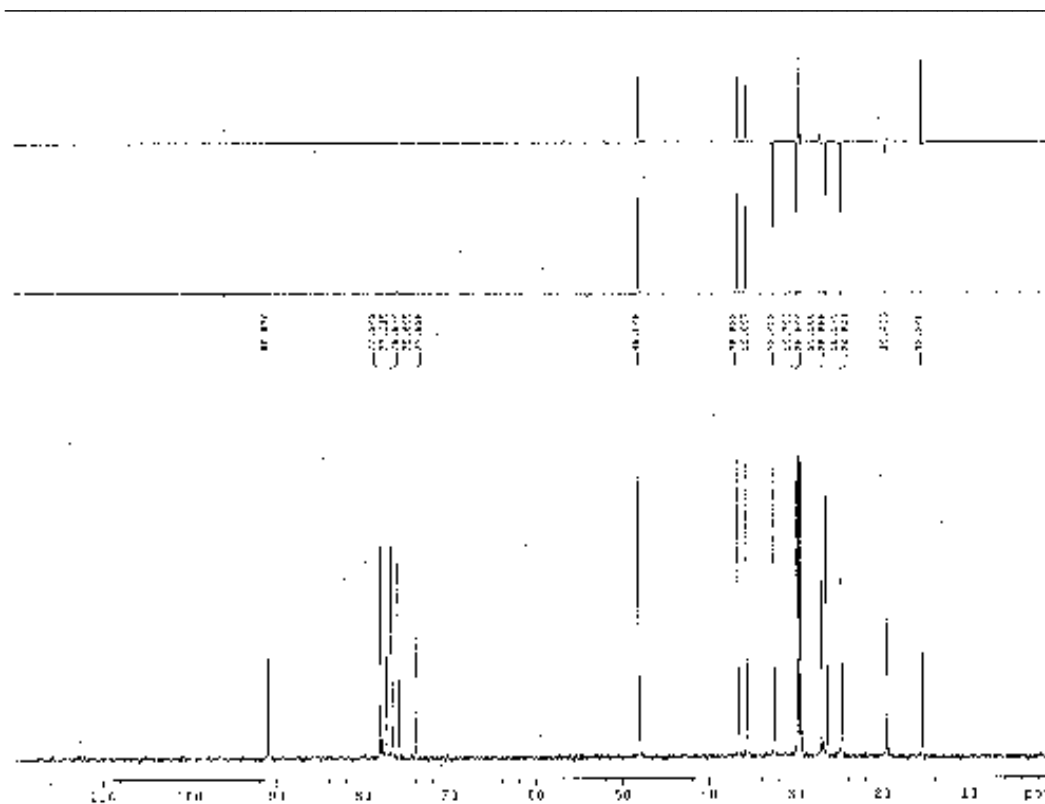


Figura II-11: Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do Hanamiol.

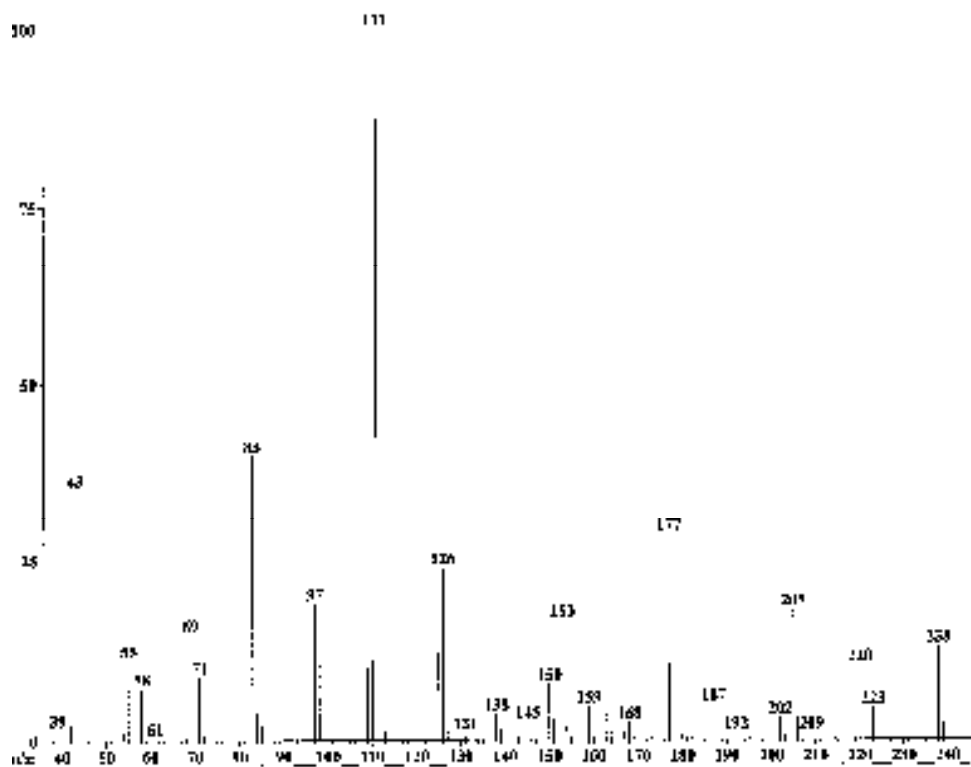


Figura II-12: Espectro de massa do Hanamiol.

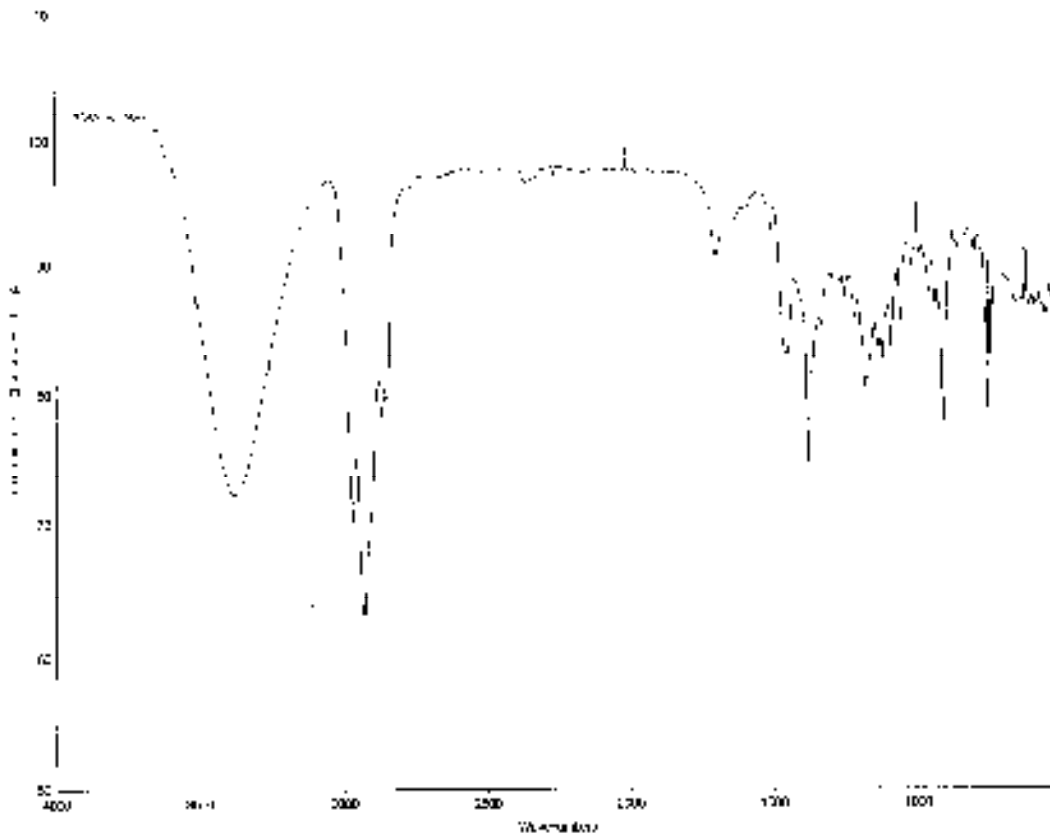


Figura II-13: Espectro de infravermelho do Criptomeridiol.

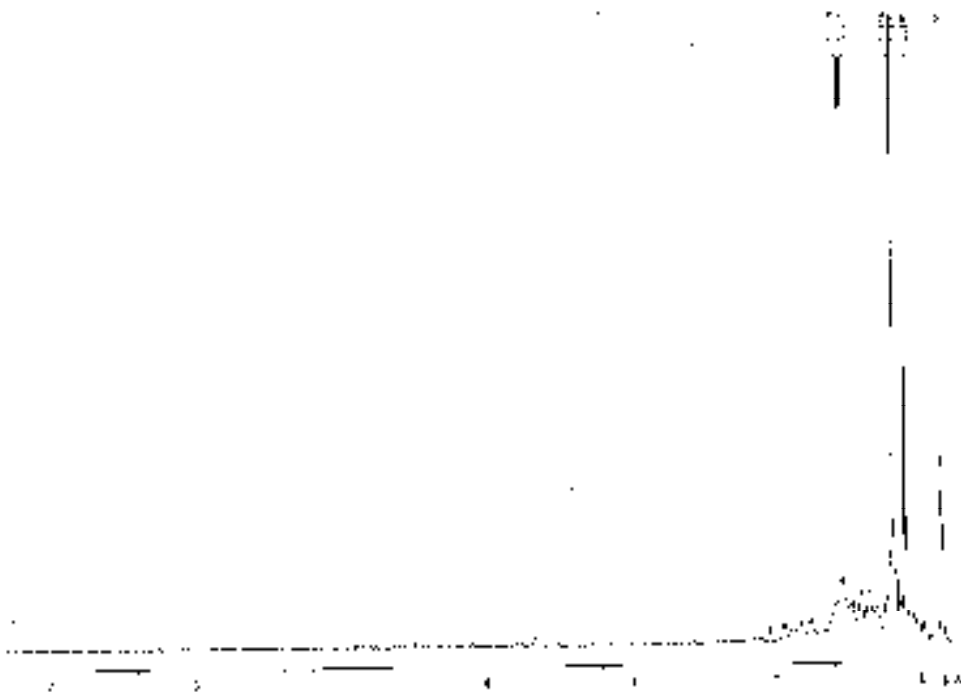


Figura II-14: Espectro de <sup>1</sup>H RMN do Criptomeridiol.

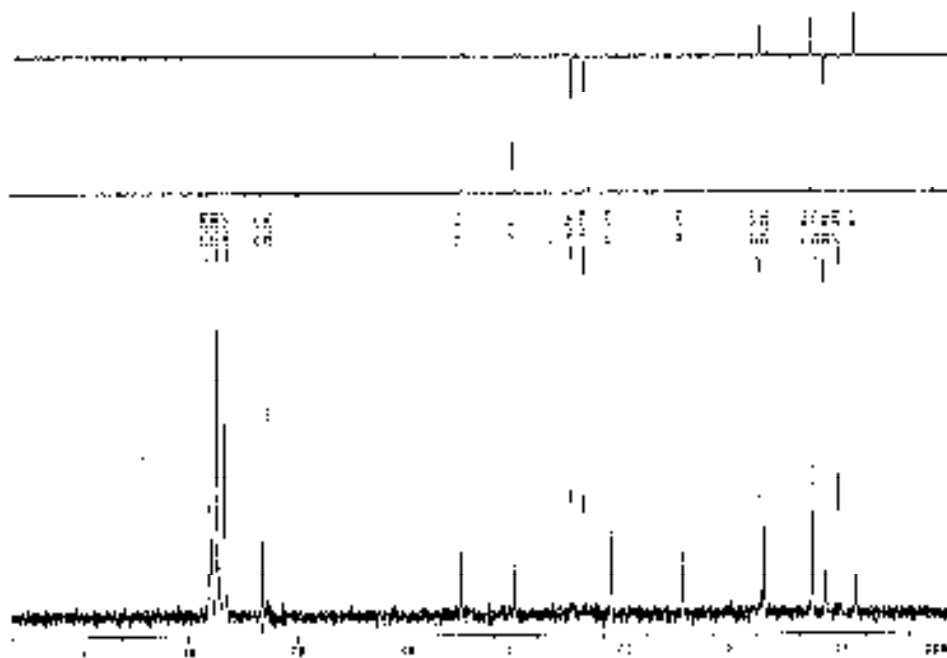


Figura II-15: Espectro de <sup>13</sup>C RMN do Criptomeridiol.

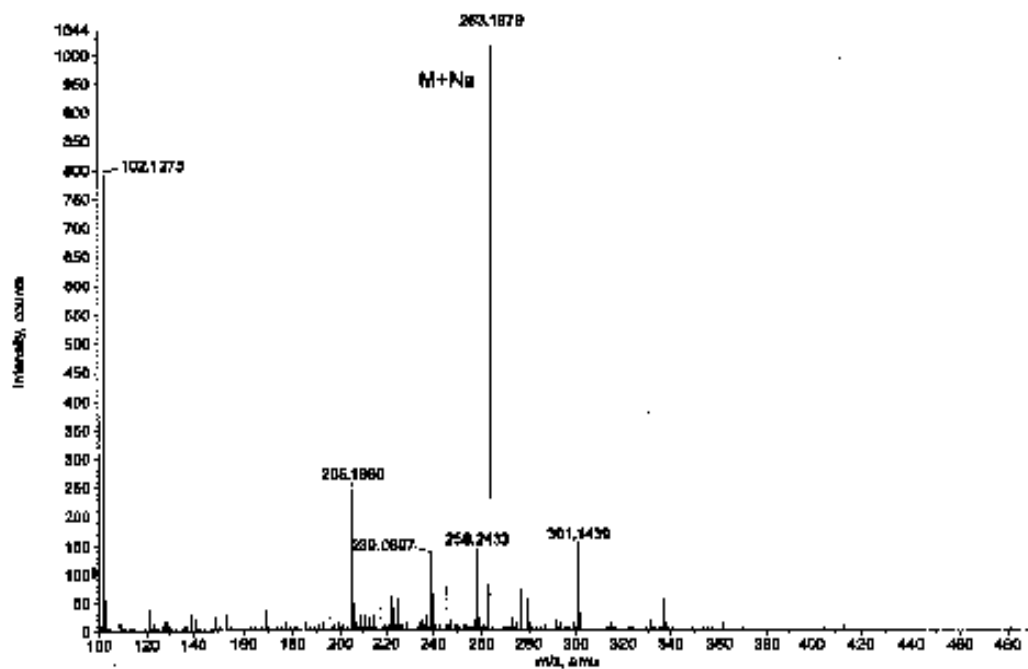


Figura II-16: Espectro de massa do Criptomeridiol.

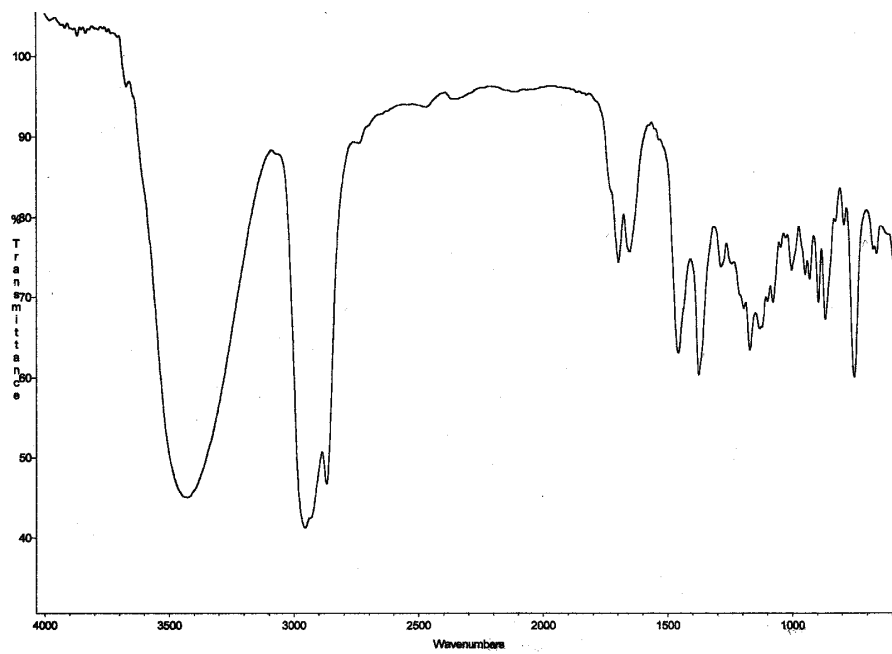


Figura II-17: Espectro de infravermelho de 1,10-epóxibulnesol.

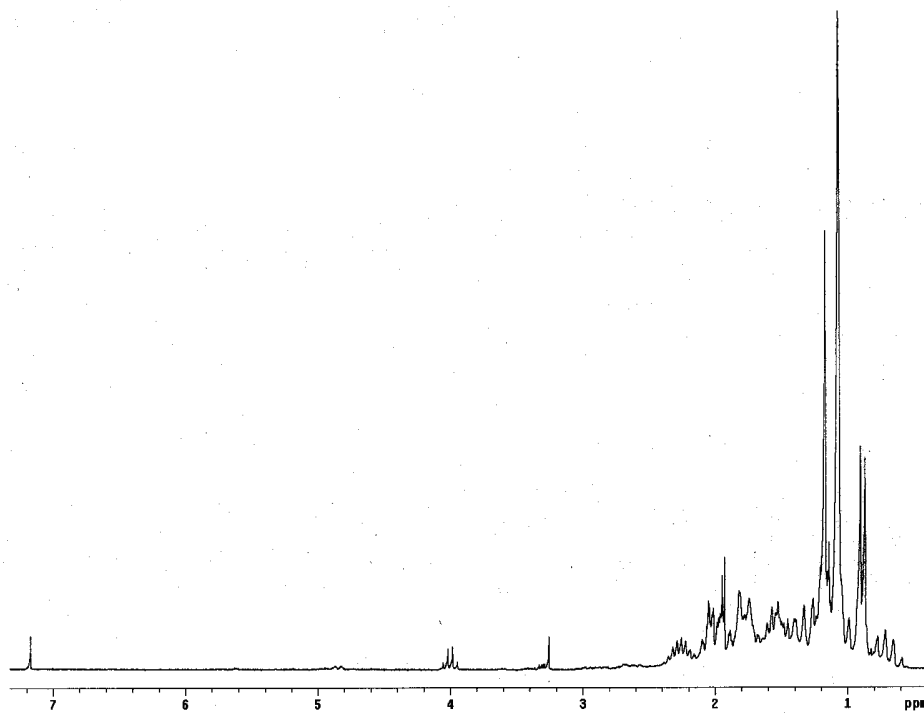


Figura II-18: Espectro de <sup>1</sup>H RMN de 1,10-epóxibulnesol.

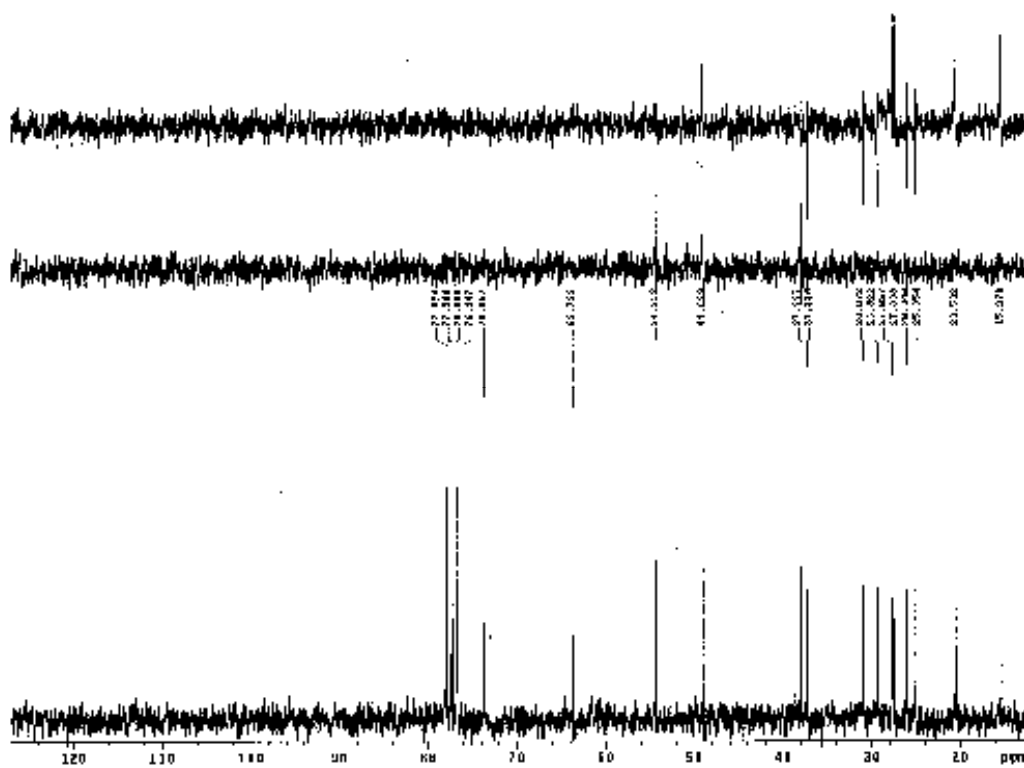


Figura II-19: Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do 1,10-epóxibulnesol.

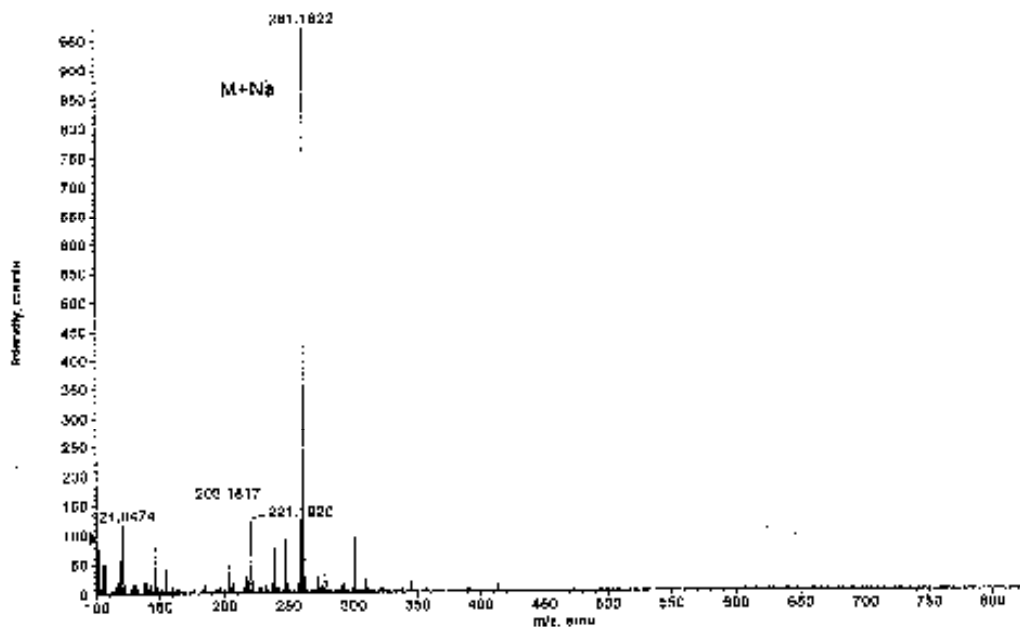


Figura II-20: Espectro de massa do 1,10-epóxibulnesol.

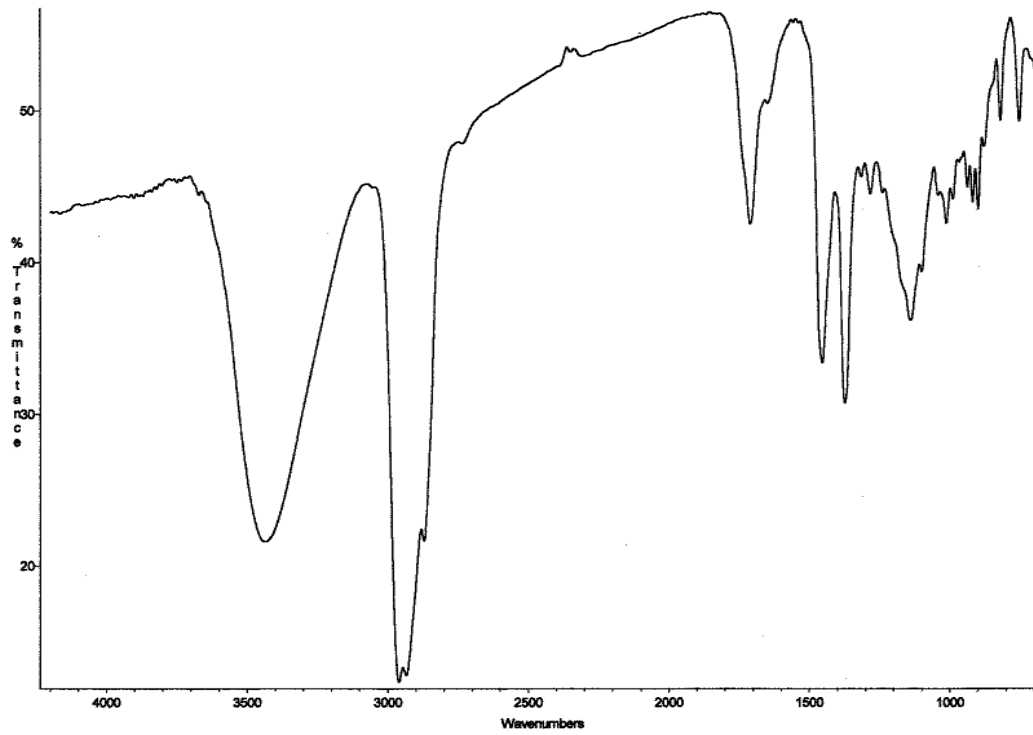


Figura II-21: Espectro de infravermelho do 1,5-epóxiuguaiol.

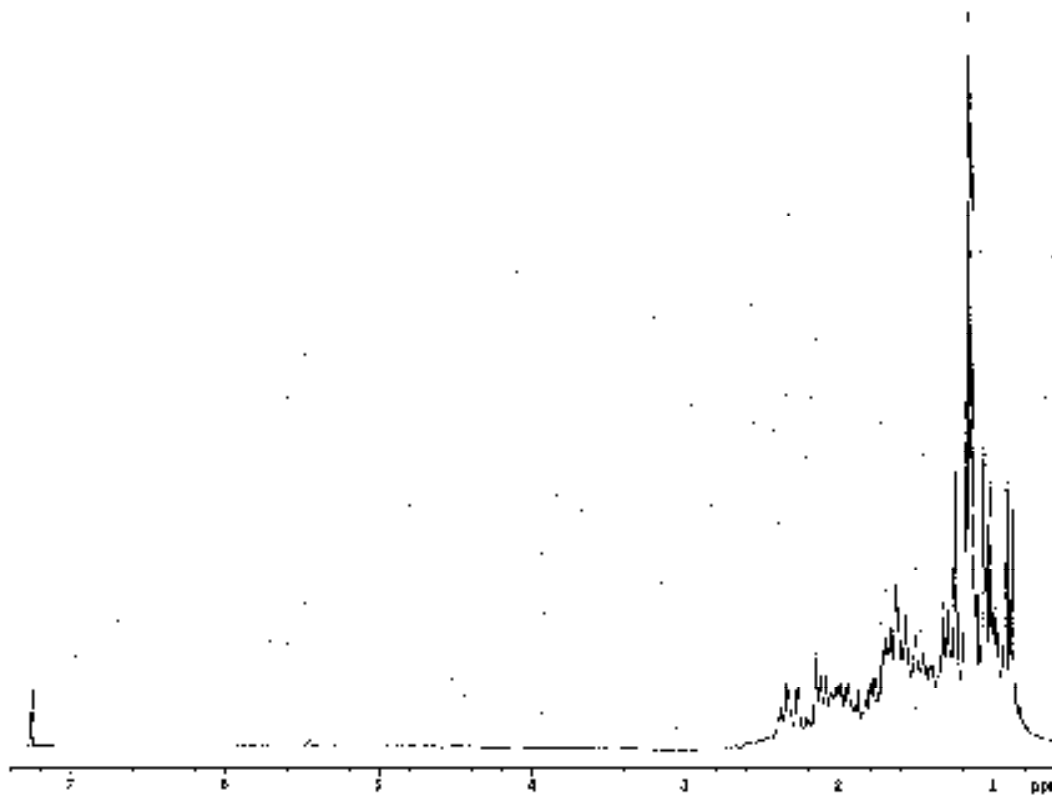


Figura II-22: Espectro de <sup>1</sup>H RMN do 1,5-epóxiuguaiol.

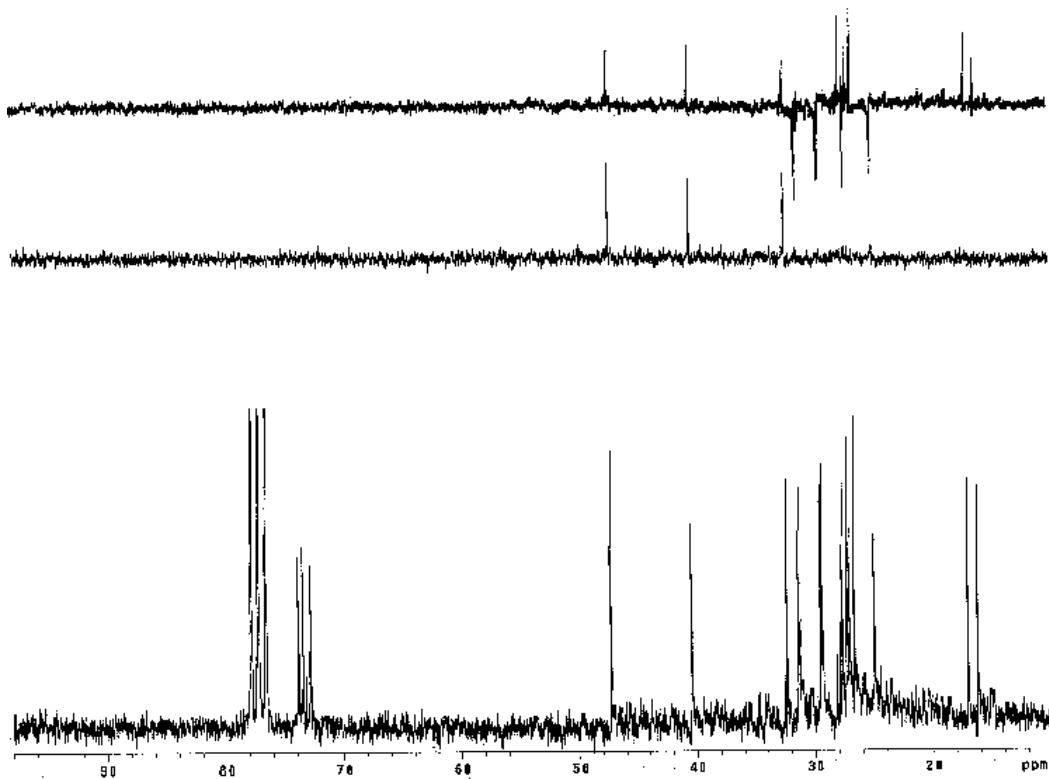


Figura II-23: Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do 1,5-epóxiuguaiol.

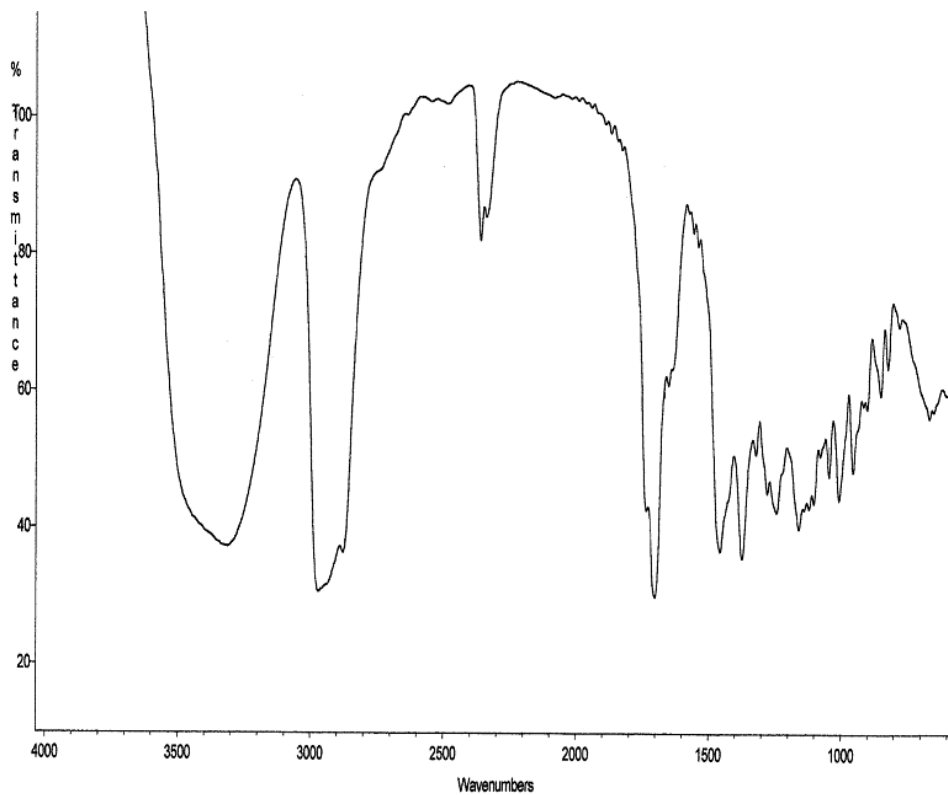


Figura II-24: Espectro de infravermelho da 5,11-di-hidroieudesman-1-ona.

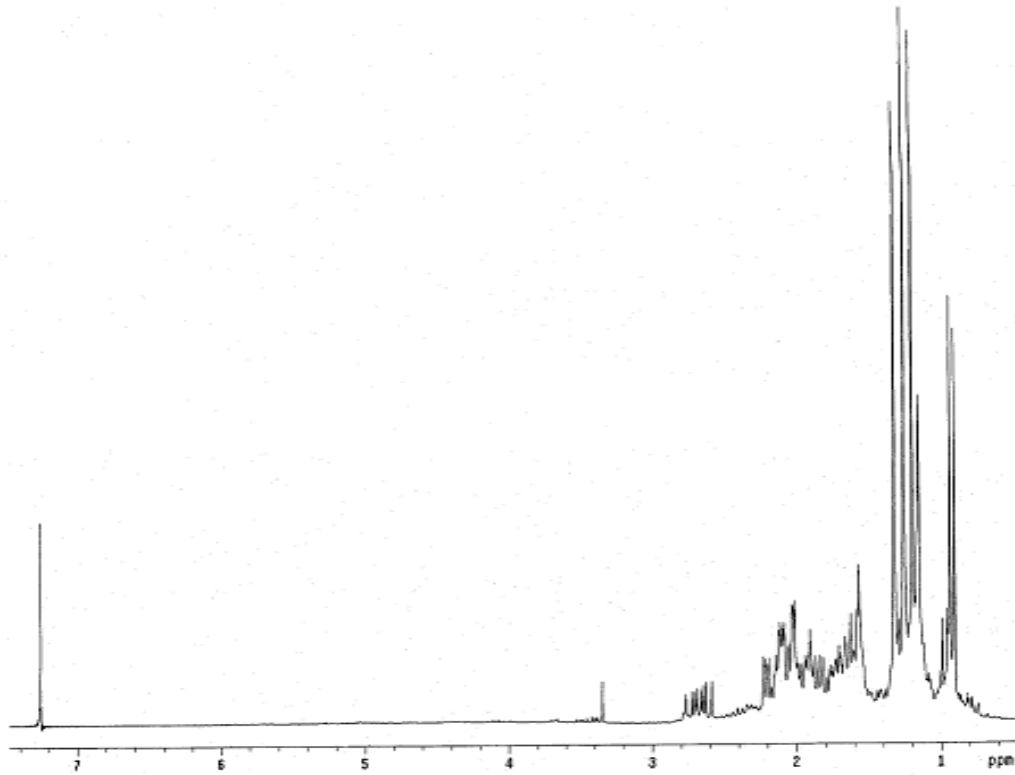


Figura II-25: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN da 5,11-di-hidroxiudesman-1-ona.

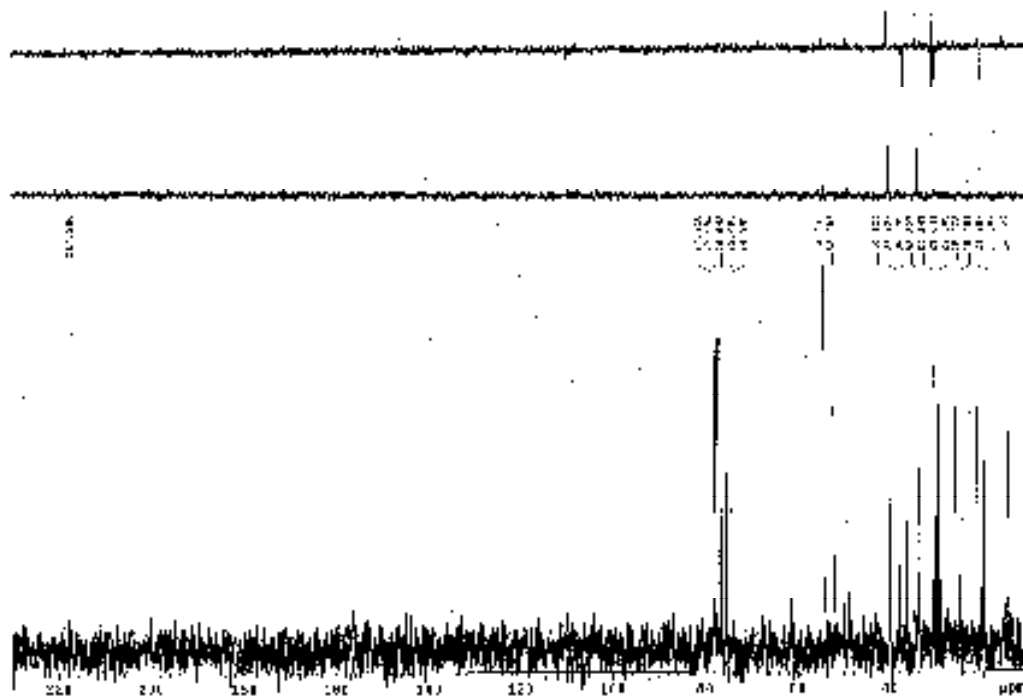


Figura II-26: Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN da 5,11-di-hidroxiudesman-1-ona.

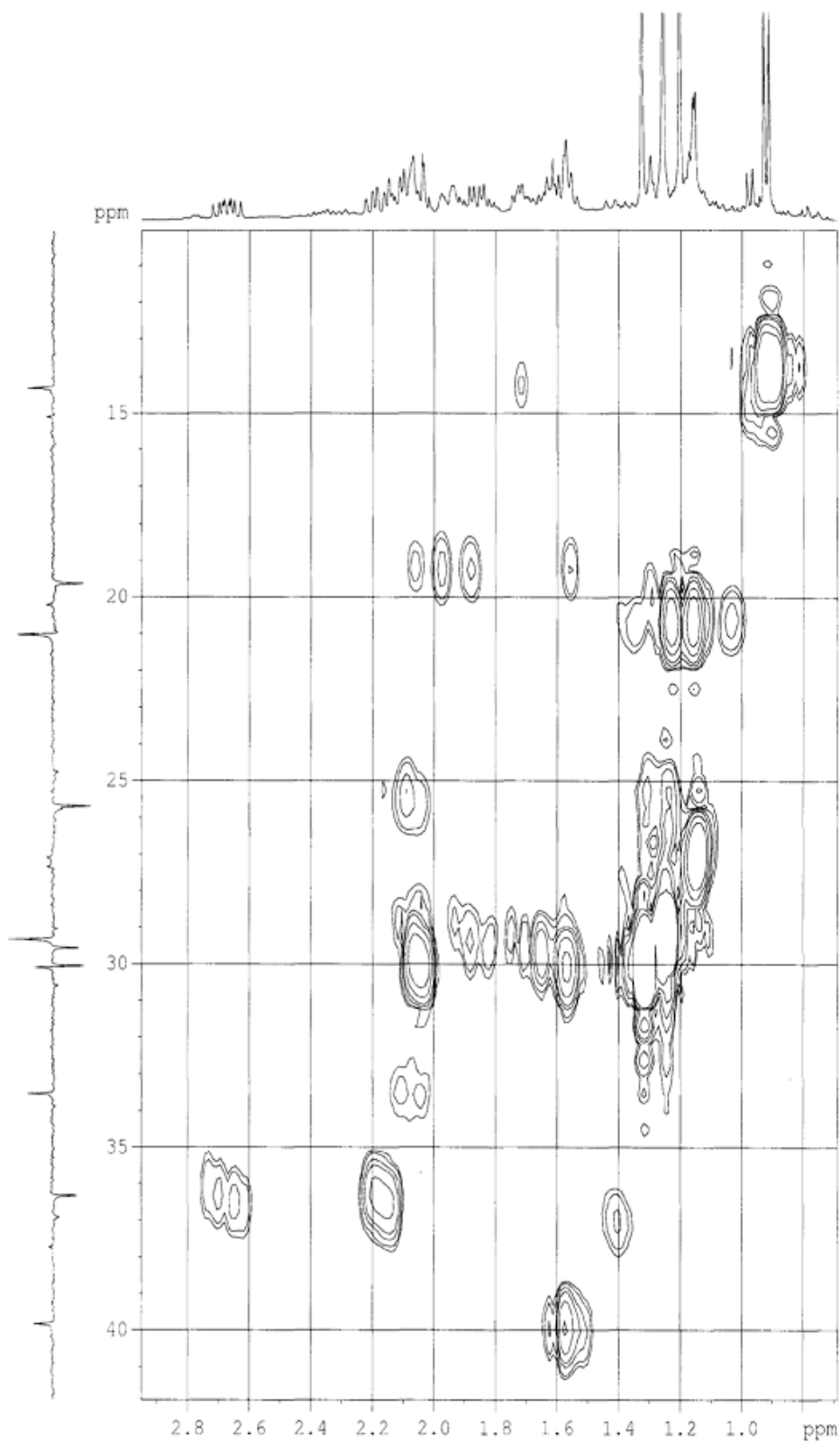


Figura II-27: Espectro de correlação heteronuclear directa (HMQC) da 5,11-dihidroieudesman-1-ona.

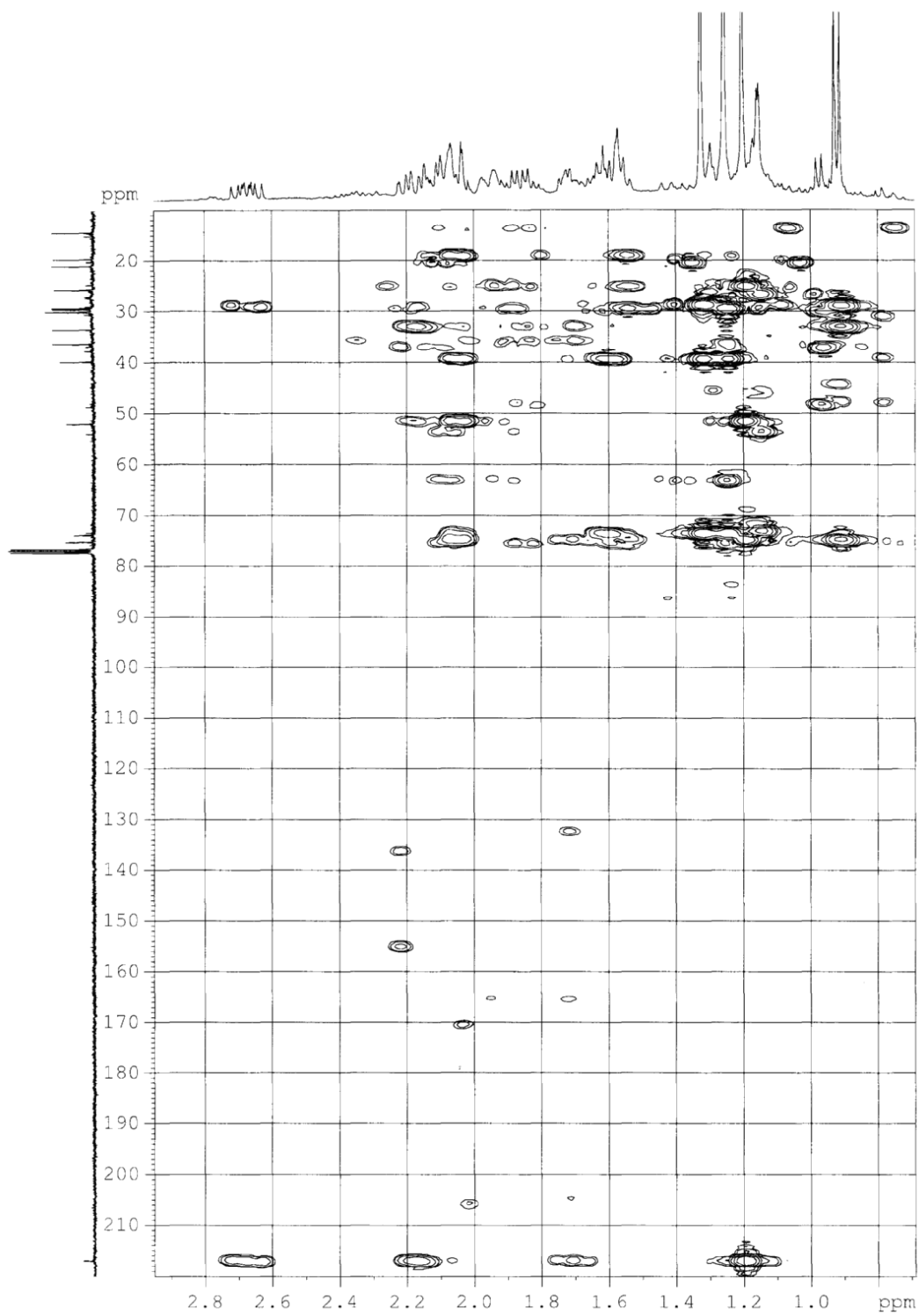


Figura II-28: Espectro de correlação heteronuclear a longa distancia (HMBC) da 5,11-di-hidroieudesman-1-ona.

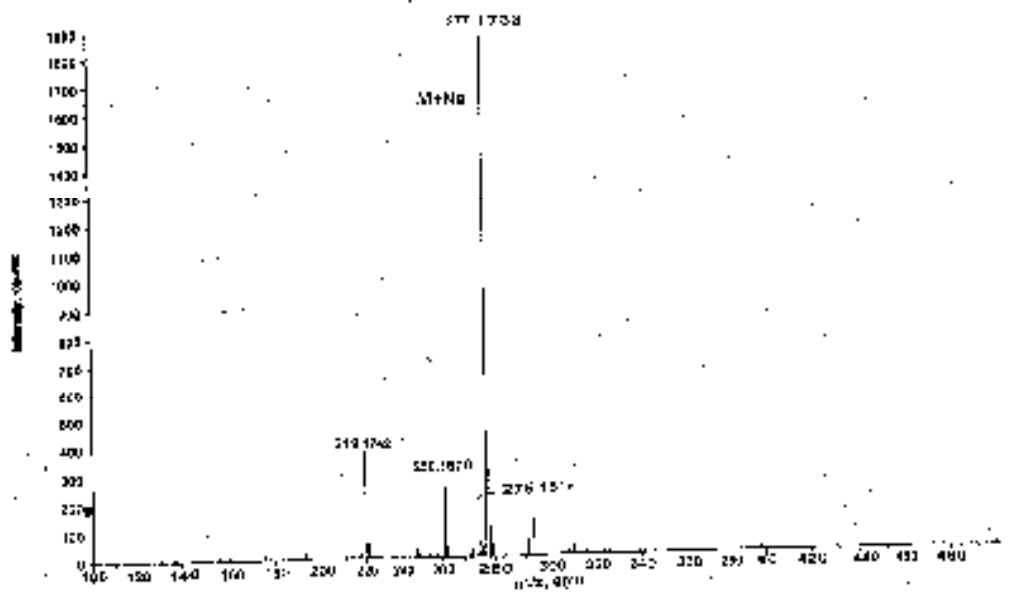


Figura II-29: Espectro de massa da 5,11-di-hidroxiudesman-1-ona.

## **Bibliografia**

- 1 – Mann, J; Davidson R.S; Hobbs J.B; Banthorpe D.V; Harborne J.B; “Natural Products: Their Chemistry and Biological Significance”; Longman Scientific & Technical; Harlow, 1994.
- 2 – Walker, John M; “Natural Products Isolation”; Edited by Richard J.P. Cannell; Humana Press, TOTOWA, 1998.
- 3 – Cunha, A. Proença; Ribeiro J. Alves; Roque O. Rodrigues; “Plantas Aromáticas em Portugal, Caracterização e Utilizações”; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa, 2007.
- 4 – Cunha, A. Proença; Silva A. Pereira; Roque O. Rodrigues; “Plantas e Produtos Vegetais em Fitoterapia”; Fundação Calouste Gulbenkian; 2ª edição, Lisboa, 2006.
- 5 – Gil, Ruiz P; “Products naturales”; Universidad Publica de Navarra, Pamplona, 2002.
- 6 – Lobo, Ana M; Lourenço, Ana M; “Biossíntese de produtos naturais”; IST Press, Lisboa, 2007.
- 7 – [http://en.wikipedia.org/wiki/Bulnesia\\_sarmientoi](http://en.wikipedia.org/wiki/Bulnesia_sarmientoi), dia 18/12/07.
- 8 – Crisci, J.V.; Hunziker, J.H.; Palácios, R.A and Naranjo, C.A (1979) “A Numerical-Taxonomic Study of the Genus *Bulnesia* (ZYGOPHYLLACEAE): Cluster Analysis, Ordination and Simulation of Evolutionary Trees” *American Journal of Botany* 66, 2, 133 – 140.
- 9 – [http://www.achetudoeregiao.com.br/Arvores/pau\\_santo.htm](http://www.achetudoeregiao.com.br/Arvores/pau_santo.htm), dia 20/12/07.
- 10 – <http://www.maderasnoa.com.ar/acgroup/cagroup/m024.asp.htm>, dia 28/12/07.
- 11 – Scarpa, G.F., (2004) “Medicinal plants used by the Criollos of Northwestern Argentine Chaco” *Journal of Ethnopharmacology* 91, 115 – 135.
- 12 – Marshall, James A and Greene, Andrew E, (1971) “Synthesis Studies Relating to Guaiane Sesquiterpenes” *The Journal of Organic Chemistry* 36, 15, 2035 – 2042.

- 13 – Oliveira, F.C.; Ferreira, M.J.P.; Núñez, C.V.; Rodriguez, G.V.; Emerenciano, V.P.; (2000) “<sup>13</sup>C NMR spectroscopy of eudesmane sesquiterpenes” *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 37, 1 – 45.
- 14 – Krishnan, S.; Paknikar, S.K.; Bates, R.B.; Bhattacharya, S.C. *Indian J. Chem* 1972, 10, 320 – 321.
- 15 – Heathcock, Clayton H and Ratcliffe, Ronald, (1971) “A Stereoselective Total Synthesis of the Guaiazulenic Sesquiterpenoids  $\alpha$ -Bulnesene and Bulnesol” *Journal of the American Chemical Society* 93, 7, 1746 – 1757.
- 16 – Evans, Frederick E.; Miller, Dwight W.; Crains, Thomas.; Baddeley, Vernon and Wenkert, Ernest (1982) “Structure Analysis of proximadiol (cryptomeridiol) by <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy” *Phytochemistry* 21, 4, 937 – 938.
- 17 – Minnard, Adriaan J.; Wijnberg, Joannes B.P.A and Groot, Aede (1994) “The Synthesis of (+) – Hedycaryol, Starting from Natural (–)-Guaiol” *Tetrahedron* 50, 16, 4755 – 4764.