UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**UM SISTEMA ESPECIALISTA PARA DETERMINAÇÃO
ESTRUTURAL DE SESQUITERPENOS COM BASE EM DADOS DE
RMN ^{13}C**

Francimeiry Cavalcante de Oliveira

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Vicente de Paulo Emerenciano

Orientador

São Paulo

1998

"Um Sistema Especialista para Determinação Estrutural de Sesquiterpenos com Base em Dados de RMN ^{13}C ".

FRANCIMEIRY CAVALCANTE DE OLIVEIRA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Orgânica.

Aprovada por:

Profa. Dra. HELENA MARIA CARVALHO FERRAZ
IQ - USP
(Presidente)

Profa. Dra. DAISY DE BRITO REZENDE
IQ - USP

Prof. Dr. GILBERTO DO VALE RODRIGUES
DQ – UFMG

SÃO PAULO
04 DE DEZEMBRO DE 1998

Àquele que de diversas formas sempre está presente;
À minha família, Josué (*in memoriam*), Zilda e Silvia
pelo amor incondicional, incentivo e apoio constante.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Vicente de Paulo Emerenciano por conceder-me a oportunidade de participar do seu grupo de pesquisa e desenvolver este trabalho .

Aos Profs. Drs. Jean Pierre Gastmans e Gilberto do Vale Rodrigues pela criação e aperfeiçoamento dos programas do SISTEMAT, que embasaram todo este trabalho.

Ao Prof. Dr. Júlio Militão pela indicação ao Prof. Vicente Emerenciano e pelo incentivo.

Aos amigos de PVh, Elcimar, Angelina e Jorjão pelo apoio imprescindível e pela confiança.

Aos amigos de Sampa, Mara e Martin (desculpem-me aturá-los!), Kennia, Marcelo Silveira e Marcelo Pena por me ajudarem na digitação desta tese, por darem de si mesmos e por terem me proporcionado tantos momentos bons. Conhecê-los foi saber o melhor !

Especialmente, ao amigo Marcelo Pena, pela paciência ao me ensinar o funcionamento do SISTEMAT, pelas suas sugestões, atenção e amizade. Haja mil dólares! Eternamente, obrigado!

Às amigas Juliana, Fátima, Patrícia, Cristina e Tanmatra por compartilharmos momentos felizes e momentos difíceis de nossa vidas.

Ao Toledo, pela ajuda inestimável no levantamento bibliográfico.

A todos os colegas do Bloco 11.

Ao Governo do Estado de Rondônia pela licença concedida.

À Capes, pela bolsa concedida.

THE ABSOLUTE

No mind, no form, I only exist;
Now ceased all will and thought.
The final end of Nature's dance,
I am It whom I have sought.

A realm of Bliss bare, ultimate;
Beyond both knower and known;
A rest immense I enjoy at last;
I face the One alone.

I have crossed the secret ways of life;
I have become the Goal.
The Truth immutable is revealed;
I am the way, the God-Soul.

My spirit aware of all the heights,
I am mute in the core of the Sun.
I barter nothing with time and deeds;
My cosmic play is done.

(Sri Chinmoy)

RESUMO

Este trabalho descreve a utilização dos programas do sistema especialista denominado SISTEMAT, avaliando a sua eficiência para auxiliar os pesquisadores da área de Produtos Naturais no processo de determinação estrutural de sesquiterpenos, a partir de dados de RMN ^{13}C .

Os principais sistemas especialistas em determinação estrutural operam, basicamente, combinando fragmentos estruturais, chamados “restrições estruturais”, obtidos a partir de dados espectroscópicos. Ocorre que para moléculas complexas (com mais do que 15 átomos), o número de propostas estruturais geradas é muito grande, sendo necessária a ajuda do químico para eliminar estruturas improváveis. Este fato demonstra a necessidade de grandes restrições estruturais para o bom funcionamento do programa gerador, como por exemplo, a definição de classe e esqueleto, que foram utilizadas no desenvolvimento do SISTEMAT.

O SISTEMAT foi criado especificamente para determinação estrutural de substâncias de origem natural, sendo desenvolvidas técnicas para obtenção de regras heurísticas, a partir de dados de RMN ^{13}C , que permitam a identificação de esqueletos de produtos naturais. Estes serão usados como grandes restrições pelo gerador de estruturas, evitando-se, assim, a explosão combinatória e a geração de propostas estruturais incompatíveis.

Para a realização deste trabalho foi criado um banco de dados contendo os deslocamentos químicos e multiplicidades de 2306 espectros de sesquiterpenos, distribuídos entre substâncias pertencentes a 288 tipos de esqueletos. Estes dados são analisados pelos vários programas aplicativos do SISTEMAT, sendo fornecidos os esqueletos mais prováveis para uma substância-problema e grandes subestruturas compatíveis com o espectro analisado. Para avaliar o desempenho do sistema foram realizados testes com dados de RMN ^{13}C de 60 sesquiterpenos.

A aplicação do SISTEMAT na identificação de sesquiterpenos em misturas, como por exemplo, em óleos essenciais, também foi investigada pela primeira vez, com resultados promissores.

ABSTRACT

The present work describes the use of the expert system programs called SISTEMAT, evaluating their efficacy at helping Natural Products researchers to determine the structure of sesquiterpenes, using ^{13}C -NMR spectroscopy data.

The major expert systems for structural determination operate by combining structural fragments called "structural restrictions", obtained from spectroscopic data. For complex molecules (bearing more than 15 atoms), the number of proposed structures becomes too large, hence the imposition of external chemical knowledge is required, in order to exclude improbable structures. This fact demonstrates the need of large structural restrictions to be imposed to get acceptable results output by the generator program. The definition of class and skeleton, which were used during the development of SISTEMAT, are examples of such restrictions.

SISTEMAT was created specially for natural products structural determination and methods were developed to obtain heuristic rules, mainly from ^{13}C -NMR data, which allow the identification of natural products skeletal types. These will be used as large restrictions by the generator of structures, in order to avoid a combinatorial explosion process at the generation step of the system.

To reach the purpose of this work a database was created with 2306 ^{13}C -NMR spectra of sesquiterpenes, distributed in 288 skeletal types. Those data are used by the set of SISTEMAT programs which propose the most probable skeleton for the unknown sesquiterpene together with some large substructures compatible with the analysed spectrum. To evaluate the efficacy of the system, tests were carried out with the RMN ^{13}C data from 60 sesquiterpenes.

The application of SISTEMAT in the identification of sesquiterpenes in neat essential oils was also investigated for the first time with promising results.

CONTEÚDO

1. INTRODUÇÃO	1
2. SISTEMAS ESPECIALISTAS EM DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL	
2.1. O Sistema DENDRAL	3
2.2. O Sistema SpecInfo	6
2.3. O Sistema especialista SISTEMAT	
2.3.1. Breve histórico	11
2.3.2. Filosofia do SISTEMAT	12
2.3.3. Codificação da estrutura	13
3. METODOLOGIA	
3.1. O Levantamento bibliográfico	18
3.2. A construção do banco de dados	18
3.3. Programas para a criação de bancos de dados	36
3.4. PROGRAMAS APLICATIVOS	40
3.4.1. Os programas SISLIST e REFERENC	40
3.4.2. Os programas SISBOTA e SISOCBOT	46
3.4.3. O programa SISCONST	48
3.4.4. O programa C13MACH	51
3.4.5. O programa TIPCARB	53
3.4.6. O sistema PICKUP	55
3.4.7. O sistema SESQREG	58
3.4.8. O programa MACRONO	67
4. RESULTADOS	69
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	185
6. CONCLUSÃO	189
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	191

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Estrutura do Warburganal	4
FIGURA 2. Fragmentos fornecidos ao DENDRAL para gerar a estrutura do Warburganal.	5
FIGURA 3. Fluxograma do SpecSolv	9
FIGURA 4. Estrutura da Uspalatina	10
FIGURA 5. Estrutura da 23,24-Dihidro-15-oxocurcubitacina F.	10
FIGURA 6. Representação da matriz topológica para uma estrutura.	15
FIGURA 7. Exemplo utilizado para obtenção dos vetores	16
FIGURA 8. Codificação para as orientações das ligações.	17
FIGURA 9. Esqueletos dos sesquiterpenos presentes no banco de dados.	19
FIGURA 10. Tela principal do programa DATASIS.	36
FIGURA 11. Tela de desenho do programa DATASIS.	37
FIGURA 12. Tela de codificação do programa DATASIS	38
FIGURA 13. Esquema dos bancos arquitetados do SISTEMAT.	39
FIGURA 14. Estrutura do sesquiterpeno usado para teste do programa SISCONST.	49
FIGURA 15. Subestruturas propostas pelo programa SISCONST para a substância da figura 14	50
FIGURA 16. Sesquiterpenos com os melhores índices de similaridade.	44
FIGURA 17. Esqueleto drimano	54
FIGURA 18. Subestrutura inferida a partir do programa TIPCARB para obtenção de deslocamentos químicos característicos de drimanos	57
FIGURA 19. Dados utilizados para testar o programa MACRONO	68

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Tipos de átomos e ligações utilizadas no SISTEMAT.	14
TABELA 2. Listagem dos esqueletos presentes no banco de dados e o número de ocorrências	41
TABELA 3. Listagem das ocorrências botânicas obtidas pelo programa Sislist para a família Celastraceae	46
TABELA 4. Esqueletos de sesquiterpenos mais frequentes em 8 famílias.	47
TABELA 5. Análise do esqueleto mais provável para uma dada substância, utilizando-se o programa SISCONST	50
TABELA 6. Dados de RMN ¹³ C do sesquiterpeno da FIGURA 14 associados aos deslocamentos químicos atribuídos às subestruturas A e B pelo programa SISCONST.	50
TABELA 7. Análise dos esqueletos mais prováveis fornecidos pelo programa C13MACH. . .	52
TABELA 8. Listagem fornecida pelo programa TIPCARB para o esqueleto drimano	53
TABELA 9. Códigos das subestruturas utilizadas pelo programa PICKUP	56
TABELA 10. Códigos que representam as letras nas subestruturas da TABELA 9.	56
TABELA 11. Dados utilizados para desfuncionalização do espectro questionado	60
TABELA 12. Relação dos números de carbonos quaternários, metínicos, metilênicos e metílicos e o número total de carbonos dos esqueletos de sesquiterpenos presentes no banco de dados	61
TABELA 13. Resultados dos testes com o programa MACRONO	60
TABELA 14. Resultados dos testes com o programa MACRONO, após a retirada dos sinais dos grupos acetato, furoato e 2-metil-butirato.	60
TABELA 15. Faixas de deslocamentos químicos característicos de subesqueletos de sesquiterpenos e respectivos percentuais de reconhecimento.	72

ABREVIATURAS

EM – Espectro de Massas

IV – Infravermelho

RMN ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

RMN ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

IS – índice de similaridade

s – singleto

d – dubleto

t – tripleto

q – quarteto

EP – epóxido

OXI – éter cíclico diferente de epóxido

OXO – carbonila

EN – dupla ligação

IN – tripla ligação

Ang – angeloil

Gly – glicose

Xyl – xilose

p – para

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento acelerado dos computadores a partir da década de 50, despertou o interesse de cientistas de diversas áreas do conhecimento, que pretendiam usá-los como ferramentas para auxiliar em suas pesquisas. Desde modo, surgiu, no início dos anos 60, a idéia de se utilizar o computador para realizar tarefas que até então, eram consideradas possíveis apenas ao ser humano. Tarefas tais como a compreensão da linguagem natural, a prova de teoremas, o diagnóstico de doenças, a determinação estrutural e o planejamento de sínteses orgânicas, que requerem "inteligência". Começou a nascer, então, um novo ramo do conhecimento, chamado de Inteligência Artificial, que procura simular o raciocínio humano, usando técnicas computacionais, para resolver problemas complexos. Nesta área, os primeiros problemas a serem estudados foram os jogos e a prova de teoremas¹.

As pesquisas no campo da Inteligência Artificial têm obtido considerável sucesso no desenvolvimento de sistemas computacionais conhecidos como Sistemas Especialistas², porque solucionam problemas de domínio restrito, usando um modelo computacional do raciocínio de um especialista humano. Estes sistemas, embora atuem em diferentes áreas, apresentam alguns aspectos em comum como, por exemplo, uma grande base de conhecimento, um processo de representação adequada deste conhecimento para o próprio sistema, flexibilidade para aquisição de novos conhecimentos e um grau de confiabilidade da resposta fornecida. Além disso, devem interagir facilmente com o usuário.

Quando os Sistemas Especialistas realizam buscas exaustivas e sistemáticas, que muitas vezes resultam numa explosão combinatorial ou em tempo computacional muito alto, é necessário uma redução do espaço de busca, ou espaço de soluções. Para isto, utilizam-se as chamadas regras heurísticas, que são regras informais e podem ser entendidas como uma resposta pronta, desenvolvida na mente do especialista após longa observação de resultados típicos². Estas regras dão uma orientação sobre como resolver um problema particular. Por exemplo, a afirmação de que "muitas drogas são moléculas de baixo peso molecular" é uma heurística. Ela não define como sintetizar uma droga útil, ou que estrutura ela deve ter, mas ela ajuda a reduzir o espaço de busca³, encurtando os caminhos para se chegar a uma solução, embora nem sempre garantam que seja encontrada a solução perfeita.

O domínio dos sistemas especialistas está se expandindo rapidamente, demonstrando suas conveniências para muitos setores da economia, particularmente no campo de projetos tecnológicos e científicos complexos (por exemplo, o controle da missão espacial na NASA, explorações geológicas, automação de produção industrial e outros)⁴.

Na Medicina, destaca-se o sistema MYCIN⁵, desenvolvido na Universidade de Stanford, que realiza o diagnóstico de doenças infecciosas bacterianas, possuindo regras heurísticas que incluem sintomas, diagnósticos, sugestões de exames adicionais e terapias sugeridas, informando os medicamentos e melhor tratamento a serem utilizados⁵. Na área de Geologia, o programa PROSPECTOR⁶ fornece assessoria na prospecção de petróleo e minerais, tendo descoberto um depósito de molibdênio cujo valor excedeu 100 milhões de dólares. Na Química, podemos destacar, na área de síntese orgânica, o programa CAMEO⁷, que faz a previsão lógica dos produtos de reações orgânicas e, na área de determinação estrutural, os programas DENDRAL⁸, DARC/EPIOS⁹ e SpecInfo¹⁰.

Uma das grandes vantagens dos sistemas especialistas é a disseminação do conhecimento humano especializado, raro e de alto custo, além da possibilidade de se combinar o conhecimento de muitos especialistas em um banco de dados. Com o advento dos microcomputadores pessoais e dos terminais de trabalho, a criação destes sistemas tornou-se financeiramente viável.

A seguir, serão descritos os sistemas DENDRAL, que foi um sistema pioneiro na área de determinação estrutural, o SpecInfo, um dos sistemas mais recentes e o SISTEMAT, que é o objeto de estudo deste trabalho.

2. SISTEMAS ESPECIALISTAS EM DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL

Nos últimos anos, a aquisição de dados espectroscópicos tem tornado-se cada vez mais fácil, devido ao uso de computadores no controle dos espectrômetros modernos e ao uso de trocadores de amostra automático. No entanto, a eficiência de um laboratório de espectroscopia é determinada pela velocidade com a qual ele dá respostas para as questões analíticas e não apenas pela rapidez na geração de dados. Portanto, a interpretação de dados é um ponto fundamental em laboratórios que trabalham com elucidação estrutural.

Em algumas indústrias, por exemplo, o espectroscopista desempenha um papel chave em muitos estágios do desenvolvimento de um novo produto, devendo fornecer informações rápidas e confiáveis que serão a base para a tomada de muitas decisões. O período de tempo que uma inovação feita no laboratório leva para atingir o mercado determinará o sucesso ou fracasso de um produto, ou mesmo, de uma companhia inteira. Para vencer esta limitação, têm sido desenvolvidas, nos últimos 30 anos, várias abordagens para criação de sistemas especialistas em determinação estrutural.

2.1 O sistema DENDRAL

O sistema DENDRAL⁸, amplamente citado como o primeiro sistema especialista completo usado rotineiramente pelos químicos orgânicos, resultou em mais de 50 artigos publicados e teve sua origem no início dos anos 60, na Universidade de Stanford, quando o prof. Lederberg, interessado pelo problema do isomerismo químico, criou um sistema que era um algoritmo combinatorial para gerar todas as estruturas possíveis de uma dada composição química¹¹.

O DENDRAL utiliza dados de várias técnicas espectrométricas, entre elas a espectrometria de massas, RMN ^{13}C , RMN ^1H e IV, sendo desenvolvido para uso em computadores de grande porte. A metodologia usada por este sistema consiste no método básico "planejar-gerar-testar", que está relacionado com as fases tipicamente desenvolvidas no processo de elucidação estrutural feito pelo químico: a interpretação de dados, a geração de estrutura e a avaliação estrutural.

Na fase de Planejamento, que é a etapa mais crítica do processo, o sistema requer uma grande interação com o usuário, pois ele é quem fornecerá ao sistema os fragmentos subestruturais inferidos a partir da análise de dados químicos e espectrais.

Na etapa de geração de estruturas, o módulo gerador, chamado GENOA, utiliza os dados fornecidos pelo usuário na fase anterior e gera todos os isômeros possíveis, ligando os fragmentos segundo as regras de valências. Este procedimento é exaustivo, de modo a garantir que todas as combinações serão feitas. Portanto, o número de soluções é muito grande quando são fornecidos muitos fragmentos. Nesta fase também há a participação do usuário. Os fragmentos maiores e as estruturas parciais geradas pelo programa são submetidos à apreciação do químico e este pode eliminá-las ou mantê-las para geração das propostas estruturais definitivas. Deste modo, eliminam-se subestruturas incompatíveis antes da geração exaustiva e economiza-se tempo.

A fase de teste consiste na avaliação das estruturas propostas para eliminação daquelas que forem improváveis. Isto pode ser feito através da simulação de espectros para as estruturas e comparação com os espectros questionados ou, caso a substância seja um produto natural, confrontando-se as estruturas com os bancos de esqueletos de produtos naturais.

Um dos exemplos importantes e bem descrito na literatura¹² sobre a aplicação desse sistema é a elucidação estrutural do sesquiterpeno warbuganal (figura 1), isolado de *Warburgia ugandensis*¹³, com fórmula molecular $C_{15}H_{22}O_3$ e um esqueleto do tipo drimano. Neste teste, o usuário fornece ao programa a fórmula molecular, obtida do espectro de massas, os fragmentos estruturais inferidos a partir dos dados espectrais de IV, RMN 1H , RMN ^{13}C e experimentos de dupla irradiação (desacoplamento) em RMN 1H , bem como o número de ocorrências destes e outros fragmentos que não podem existir na molécula, em virtude dos dados espectrais analisados (figura 2).

Figura 1. Estrutura do Warbuganal

FRAGMENTOS

Figura 2. Fragmentos fornecidos ao DENDRAL para gerar a estrutura do Warburganal.

Com as restrições impostas ao programa foram geradas 42 estruturas, dentre elas, o warburganal. Muitas destas estruturas, no entanto, eram incompatíveis com produtos naturais, sendo descartadas na fase de teste. Nesta fase, é utilizado o módulo SURVEY, que confronta as estruturas propostas com um banco de esqueletos de produtos naturais e mostra os esqueletos ou fragmentos de esqueletos encontrados nas estruturas. Das 42 candidatas, apenas uma incorporava um esqueleto completo e correspondia à estrutura proposta para o warburganal. Uma outra forma de avaliação das estruturas propostas é a previsão dos espectros de RMN ^{13}C e EM e a comparação destes com o espectro real. Deste modo, podem-se eliminar substâncias naturais improváveis.

2.2- O sistema SpecInfo

O sistema de informação espectroscópica multidimensional SpecInfo tem sido desenvolvido pela BASF, desde 1970, como uma ferramenta para dar assistência ao espectroscopista analítico, que se depara com um fluxo constante de espectros e cujo serviço deve ser rápido, barato e confiável. Encontra-se, atualmente, em sua terceira versão e foi desenvolvido para rodar em estações de trabalho, utilizando uma interface gráfica do tipo X-Windows¹⁴.

O SpecInfo possui um sistema de codificação de subestruturas baseado na idéia de que ambientes químicos influenciam as propriedades de qualquer átomo em uma molécula, utilizando o código HOSE (Hierarchically Ordered Spherical Description of Environment)¹⁵ para caracterizar o ambiente de átomos individuais esfericamente. Este código é basicamente uma sequência descrevendo os átomos que circundam um dado nó central, até a 3ª esfera. Deste modo, os efeitos sobre acoplamento e deslocamentos químicos do átomo central fazem parte da informação calculada e armazenada para qualquer átomo particular na base de dados. O resultado deste conceito é um “estoque genético” de ambientes químicos de átomos, cuja aplicabilidade não está limitada a classes específicas de substâncias.

Como cada membro da base de dados está correlacionado com um padrão espectral, torna-se possível estimar o espectro de uma dada estrutura química, a qual é convertida automaticamente em uma lista de códigos HOSE, um para cada átomo da molécula. No caso de RMN ¹³C, uma busca na biblioteca fornecerá um deslocamento químico para cada código HOSE desta lista.

A base de dados do SpecInfo é uma das maiores disponibilizadas e está sendo continuamente ampliada. Até 1990, ela continha 110.000 espectros de RMN ¹³C, 15.000 espectros de RMN ³¹P, ¹⁹F, ¹⁷O, ¹⁵N, ¹¹B, 20.000 espectros de IV e 16.000 espectros de massas. Para assegurar um excelente funcionamento das ferramentas de previsão de espectro dentro do SpecInfo, cada espectro a ser incluído na base de dados passa por um procedimento de segurança de qualidade, que consiste em testes automatizados e uma inspeção final por um espectroscopista experiente, de modo a certificar-se de que espectros de baixa qualidade sejam identificados antes de contaminar a base de dados.

Recentemente, foi adicionado ao pacote de programas do SpecInfo um novo módulo, denominado SpecSolv, que é considerado pelos autores uma ferramenta realmente inovadora para elucidação estrutural completamente automatizada¹⁶. Este

sistema está baseado exclusivamente em RMN ^{13}C e não requer informações adicionais de outras técnicas espectroscópicas, nem mesmo o conhecimento da fórmula molecular.

A elucidação estrutural no SpecSolv está dividida em três etapas:

1. A aquisição do espectro de RMN ^{13}C -DEPT experimental e a extração dos dados de deslocamentos químicos, intensidades e multiplicidades;
2. A busca de subespectros em uma biblioteca de correlações subestrutura-subespectro (SSC) e geração de uma lista de resultados positivos;
3. A reunião das subestruturas, usando-se uma abordagem que tira vantagem da informação de subestruturas parcialmente ou totalmente sobreponíveis, seguida pelos passos de validação para estruturas intermediárias.

A base de conhecimento do SpecSolv consiste de uma base de dados de SCC, contendo mais de 400.000 subestruturas de códigos HOSE de três esferas e mais de 100.000 de códigos HOSE de duas esferas. Estes dados foram derivados da base de dados de SpecInfo que possui atualmente 200.000 espectros de RMN ^{13}C . Um conjunto SSC contém as informações sobre o subespectro, a matriz de conectividade e o código HOSE para todos os átomos. Os parâmetros de RMN ^{13}C já citados também são armazenados para cada átomo de cada subestrutura.

A seguir são descritas as etapas 2 e 3 do processo de elucidação estrutural no SpecSolv.

A BUSCA DE SUBESPECTROS

Esta etapa consiste na comparação de todos os subespectros da base de dados de SSC com o espectro questionado, sendo aceitas apenas as correlações subestrutura-subespectro (SSC) cujas diferenças de deslocamentos químicos, com relação ao espectro experimental, encontrem-se dentro da faixa definida pelo usuário, considerando-se também as intensidades e as multiplicidades.

As subestruturas selecionadas são então classificadas de acordo com um fator de comparação, que indica o desvio médio dos deslocamentos químicos entre as SSCs e o espectro questionado, em ppm.

A GERAÇÃO DE ESTRUTURAS

Na descrição do código HOSE das SSC, cada átomo de uma subestrutura tem um código HOSE individual, consequentemente os átomos vizinhos têm algo redundante. Esta redundância na descrição estrutural é a chave para o novo processo de combinação de subestruturas no SpecSolv.

As subestruturas provenientes da busca de SSC são ligadas pela sobreposição dos átomos comuns a duas subestruturas. A subestrutura maior resultante tem sua plausibilidade testada através da previsão do seu espectro, antes de ser aceita e sobreposta a uma terceira subestrutura.

O processo de combinação começa com a subestrutura maior e com o melhor fator de comparação. Se não existir nenhuma sobreposição da subestrutura de partida com uma segunda subestrutura, o SpecSolv escolhe a próxima estrutura. Caso haja sobreposição, ambos os subespectros são combinados e o espectro resultante é comparado ao experimental. Se eles foram compatíveis, a tabela de conexão para uma estrutura maior é gerada e esta estrutura é usada como estrutura de partida. Deste modo, o processo se repete até que todas as subestruturas sejam sobrepostas com a estrutura de partida e/ou todos os deslocamentos químicos do espectro questionado estejam completamente atribuídos.

Durante o processo de combinação das subestruturas individuais, todos os deslocamentos químicos da subestrutura resultante ficam disponíveis na memória central do computador e um novo subespectro pode ser gerado por simples combinação dos subespectros originais. Isto torna o processo de validação de estrutura muito rápido porque não é necessário o acesso a uma base de dados e também permite a verificação de cada subestrutura intermediária, bem como da estrutura final, verificando-se se o espectro previsto é compatível ou não com o questionado. As subestruturas com desvios de deslocamento químico acima de uma faixa definida são rejeitadas. A figura 3 descreve um fluxograma simplificado do gerador de estrutura do SpecSolv.

A validação imediata de estruturas intermediárias é uma das principais diferenças entre o SpecSolv e outros programas de geração de estruturas, que a realizam após a geração da molécula inteira. Isto torna o espaço de solução significativamente menor e, por sua vez, conduz a uma redução crucial no tempo computacional.

As técnicas de sobreposição e a metodologia de previsão espectral adotados pelo SpecInfo funcionam bem para moléculas com massa até aproximadamente

1000Da. Moléculas maiores podem requerer um tempo computacional de horas devido ao número combinatorial de possibilidades para sobrepor as estruturas.

Figura 3. Fluxograma do SpecSolv.

Para demonstrar o funcionamento e o potencial do SpecSolv, foram realizados testes com as substâncias Uspalatina¹⁷ e 23,24-Di-hidro-15-oxocurcubitacina F¹⁸ (figuras 4 e 5, respectivamente).

A elucidação estrutural da Uspalatina foi realizada num tempo menor que 3 minutos, em um computador VAX 6610. Os dados de entrada requeridos pelo programa foram os deslocamentos químicos, multiplicidades e intensidades dos sinais, o espectro de RMN ¹³C e um teto máximo para fórmula molecular do tipo

$C_{100}H_{100}O_{100}N_{100}$. Neste caso, também foi feita uma estimativa do número máximo de átomos de nitrogênio próximo do valor real, para redução do tempo computacional. A busca de subespectros resultou em 150 subestruturas, a partir das quais, o gerador construiu apenas uma molécula com espectro compatível com o experimental e um fator de comparação de 0,44 ppm, que é conhecida como Uspalatina. O espectro experimental completamente atribuído foi adicionado à base de dados do SpecInfo e à biblioteca de SSC do SpecSolv.

Figura 4. Estrutura da Uspalatina

Para o espectro da 23,24-Di-hidro-15-oxocurcubitacina F, a busca de subestruturas resultou em 1118 SSCs, porém o gerador forneceu apenas duas estruturas possíveis, em menos de 3 minutos, ambas com bons fatores de comparação, sendo uma delas descartada por conter um sistema cíclico com uma ponte não usual. A estrutura melhor classificada corresponde à substância da figura 5.

Vale ressaltar que este sistema só é capaz de elucidar estruturas que podem ser descritas por sobreposição de SSCs, sendo a qualidade e diversidade da base de dados de SSC fatores cruciais na determinação estrutural. Além disso, esta base de dados ainda não contém informações estereoquímicas, não levando em conta efeitos configuracionais.

Figura 5. Estrutura da 23,24-Dihidro-15-oxocurcubitacina F.

2.3 - O sistema especialista SISTEMAT

2.3.1- BREVE HISTÓRICO

O sistema especialista SISTEMAT teve sua origem em 1988, no Instituto de Química da USP, e foi desenvolvido pelos professores Emerenciano e Gastmans para auxiliar pesquisadores da área de Produtos Naturais no processo de determinação estrutural, bem como em estudos quimiotaxonômicos, sendo estes últimos ainda pouco explorados. Este sistema, atualmente, ainda se encontra em fase de desenvolvimento e aperfeiçoamento.

Inicialmente, foram desenvolvidas técnicas de codificação, ou seja, de representação de substâncias e de arquivamento dos dados relacionados a estas, como por exemplo, dados espectrais e botânicos^{19,20}. Posteriormente, foram criados vários programas aplicativos para determinação estrutural^{21, 22, 23}, utilizando-se dados de Espectrometria de Massas, RMN ^1H e, principalmente, de RMN ^{13}C , que são os mais explorados, tendo em vista o número de informações que se pode obter a partir dos espectros de RMN ^{13}C . Também foram utilizados dados botânicos para a criação de alguns programas^{24,25}, como filtros para orientar o químico quanto à possibilidade de se encontrar os principais tipos de esqueletos presentes em determinados taxons.

O processo de codificação de estruturas era, inicialmente, manual e a criação dos bancos de dados requeria vários programas, o que tornava este processo muito lento para ser utilizado. Em 1992, foi desenvolvido o programa CODISIS²⁶ que permitia a codificação semi-automática, requerendo que o usuário estabelecesse apenas a sequência de numeração da cadeia carbônica, e substituía alguns dos programas de criação de banco de dados. Posteriormente, este programa foi aperfeiçoado e recebeu o nome de DATASIS²⁵, tornando-se a codificação totalmente automática e ampliando-se os recursos de manutenção dos bancos de dados. Isto aumentou consideravelmente a velocidade de arquivamento de dados e diminuiu o número de erros que poderiam ocorrer na codificação manual, tornando favorável também a exploração do sistema para aspectos quimiotaxonômicos, tendo em vista que este tipo de estudo requer uma grande quantidade de informação.

O crescimento dos bancos de dados do SISTEMAT se dá por classes químicas, de modo a se ter um controle das substâncias já arquivadas e para que cada pessoa do grupo trabalhe com substâncias afins.

Atualmente, o SISTEMAT conta com um total de 11.000 espectros de RMN ^{13}C e cerca de 1000 espectros de massas de produtos naturais, tendo sido estudadas as seguintes classes de substâncias naturais: monoterpenos²⁷, iridóides²⁷, sesquiterpenos lactonizados²⁸ e não lactonizados²⁹, diterpenos²⁴, triterpenos²⁵, esteróides³⁰, flavonóides³¹ e neolignanais. Pretende-se, futuramente, acrescentar ao banco outras classes, tais como, alcalóides e cumarinas.

Os programas aplicativos já foram testados com sucesso em outros trabalhos e teses, sendo agora aplicados à base de dados de sesquiterpenos.

Recentemente, foi desenvolvido o programa gerador de estruturas do SISTEMAT, denominado SISGER³², que utiliza informações sobre o tipo de esqueleto do produto natural e fórmula molecular, começando o processo de geração com um determinado esqueleto carbônico inferido a partir de outros programas, descritos no item PROGRAMAS APLICATIVOS. Além do conceito de esqueleto, o gerador também utiliza um banco de dados de subestruturas com a descrição de carbonos em diversos ambientes químicos. Tais subestruturas são conhecidas como ELCOs³³ (ambientes que são limitados, concêntricos e ordenados) e são gerados a partir dos bancos fonte do SISTEMAT. A geração de estruturas ocorre pela sobreposição progressiva dos ELCOs, respeitando, contudo, a condição do tipo de esqueleto.

2.3.2- FILOSOFIA DO SISTEMAT

Ao contrário de outros sistemas, o SISTEMAT tem sua aplicação totalmente voltada para a química de produtos naturais, onde a informação sobre a classe química da substância e o tipo de esqueleto carbônico são pontos-chave no processo de determinação estrutural, quer seja ele desempenhado por um especialista ou por programas computacionais. Sendo assim, foram introduzidos nos bancos de dados do SISTEMAT as informações sobre a classe química e o esqueleto de cada substância, e foram desenvolvidos programas que permitem a busca de faixas de deslocamentos químicos de RMN ^{13}C característicos dos diversos tipos de esqueletos ou subesqueletos.

A utilização do conceito de esqueleto durante a etapa de geração de estrutura reduz grandemente a possibilidade de um número enorme de estruturas propostas, ou seja, de uma explosão combinatorial, o que normalmente ocorre em outros sistemas, quando se analisam moléculas muito complexas como os triterpenos, por exemplo.

Além de resultar num menor tempo computacional e produzir um número menor de estruturas incompatíveis.

Uma das grandes vantagens do SISTEMAT com relação a outros sistemas especialistas é o fato dele possuir um sistema de codificação estrutural e de compactação de dados extremamente eficiente, permitindo assim a utilização de microcomputadores em ambiente DOS. Todas as informações possíveis acerca de todos os produtos naturais conhecidos não ocupariam mais de 35Mb. Os outros sistemas são executados em computadores de grande e médio porte. Portanto, este é um sistema desenvolvido com um baixo custo e que pode ser utilizado por qualquer usuário que possua um microcomputador.

O método de codificação utilizado pelo SISTEMAT também permite que o próprio sistema descubra informações químicas das substâncias, tais como grupos funcionais, massa molecular, fórmula molecular e número de oxidação, através da fórmula estrutural codificada. Além disso, o SISTEMAT também apresenta flexibilidade para o armazenamento de dados espectrais de substâncias de origem natural, juntamente com a classe química e com informações botânicas (família, gênero, espécie), úteis em estudos quimiotaxonômicos e evolutivos.

Os primeiros programas do SISTEMAT foram escritos em FORTRAN e os mais recentes em PASCAL.

Atualmente, o SISTEMAT apresenta, basicamente, dois tipos de programas: Os programas de criação de banco de dados e os programas aplicativos.

2.3.3- CODIFICAÇÃO DA ESTRUTURA

O passo preliminar na construção de qualquer sistema especialista na área de Química Orgânica é a representação de uma substância em uma linguagem matemática que possa ser entendida pelo computador. Tal processo é chamado de codificação molecular.

No método de codificação utilizado pelo SISTEMAT, a molécula é tratada como se fosse um grafo, ou seja, uma interligação entre pontos, chamados nós (átomos da molécula), através de vértices (ligações químicas). Como existem vários tipos de átomos e ligações químicas, o grafo é chamado de ponderado, sendo atribuídos pesos puramente arbitrários aos tipos de átomos e ligações (tabela 1).

Tabela 1 - Tipos de átomos e ligações utilizadas no SISTEMAT.

ÁTOMO		LIGAÇÃO	
TIPO	PESO	TIPO	PESO
Carbono	1	Nenhuma	0
Carbono Aromático	2	Simples	1
Oxigênio	3	Aromática	1
Nitrogênio	4	Dupla	2
Nitrogênio Aromático	5	Tripla	3
Flúor	6		
Cloro	7		
Bromo	8		
Iodo	9		
Enxofre	10		
Fósforo	11		

Um dos recursos matemáticos mais simples para representação de um grafo é a matriz topológica, que é construída a partir do desenho da estrutura e numeração dos seus átomos. Os elementos da diagonal representam os pesos dos átomos na ordem em que foram numerados e, fora da diagonal, representam os tipos de ligações entre os átomos das coordenadas do elemento. Na figura 6 é dado um exemplo de como seria a matriz topológica da estrutura desenhada. Analisando esta matriz o computador pode encontrar as principais informações estruturais da molécula, faltando apenas a representação das ligações alfa e beta, ligações transanulares de conformação cis e os macronós (substituintes comuns em produtos naturais, tais como, angelato e acetato). Estes são codificados em quatro vetores distintos, por sua vez associados à matriz.

No entanto, o armazenamento de toda a matriz juntamente com os vetores ocuparia um grande volume de memória, fugindo do objetivo proposto na idealização do SISTEMAT, que é a maior compactação possível de dados. Para solucionar este problema, fez-se uso da técnica do vetor reduzido, cuja aplicação só é possível porque a maioria dos elementos da matriz topológica são nulos. Este vetor consiste numa sequência das posições e valores dos elementos não nulos da matriz.

Depois disso, ainda é necessário outro método de codificação que permita ao computador transformar os números da matriz numa linguagem familiar ao químico, o desenho da molécula. Foi então desenvolvido, por tentativa e erro, um método de codificação arbitrário, que conduzisse a um vetor com menor tamanho possível, contendo todas as informações necessárias. Este vetor foi denominado vetor nó.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	4	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	3	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	1	1	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0
4	0	0	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1
5	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	1	0	0
7	0	0	0	0	0	1	3	1	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	1	0	0
11	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	1	0
12	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0
13	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Figura 6. Representação da matriz topológica para uma estrutura.

A primeira etapa da codificação é a numeração da substância, que respeita as seguintes regras :

1. Dois átomos ligados por uma ligação longa não podem apresentar números consecutivos. A ligação é dita longa quando ela é representada por um número ímpar de caracteres, maior que dois.
2. Os nós monoatômicos, ou seja, os átomos ligados por uma única ligação a um único átomo pertencente à cadeia, devem ser numerados em primeiro lugar.
3. A numeração da estrutura deve ser feita de modo que o programa possa reconhecer quais são as ligações alfa e beta. Portanto, foi estabelecido que se um átomo estiver em posição alfa, todas as suas ligações com átomos de maior numeração serão consideradas alfa, o mesmo sendo aplicado às ligações beta.

A próxima etapa é a elaboração do vetor nó, que deve conter a seguinte sequência de informação:

1. Os números iniciais e finais de cada cadeia.
2. Precedido por -1, o número dos átomos aos quais os nós monoatômicos estão ligados, seguidos pelos números dos átomos não incluídos nas cadeias.
3. Precedido por -2, os números atômicos dos heteroátomos e suas posições.
4. Precedidas por -3, as posições dos átomos das ligações duplas.
5. Precedida por -4, a posição de um átomo do ciclo aromático que faça parte de apenas um anel.
6. Precedidas por -5, as posições dos átomos das ligações triplas.
7. Precedidos por -6-1, os átomos beta, por -2, os átomos alfa, por -3, os átomos com carga positiva e por -4, aqueles com carga negativa.
8. Precedidos por -7, os átomos das ligações transanulares de conformação cis.
9. Precedidos por -8, os códigos e as posições dos macronós.
10. O sinal -9, para fechar este primeiro vetor.

O sesquiterpenó da figura 7 será, portanto representado pelo seguinte vetor nó:

0717-113101717091707160813-2080203-30509-6-10116-20203-9.

Figura 7. Exemplo utilizado para obtenção dos vetores.

O vetor nó permite ao programa reconhecer o tipo de ligação, os tipos de átomos e as cadeias existentes na molécula, mas faltam ainda outras informações para que o computador possa transformar a matriz topológica numa representação gráfica. Estas informações são as indicações das direções das ligações que estão armazenadas no vetor passo. Este contém as coordenadas do átomo inicial da cadeia e as orientações sucessivas das ligações que a compõem, codificadas de acordo com a figura 8. O vetor final será o resultado da concatenação dos vetores nó e passo.

Para o exemplo da figura 7, o vetor passo será : 182301070102030503050605.

Figura 8. Codificação para as orientações das ligações.

Como a numeração dos átomos para a codificação da molécula não tem qualquer relação com a numeração biogenética, utilizada na química de produtos naturais, criou-se um vetor, chamado vetor biogenético, que correlaciona as duas numerações. O primeiro elemento do vetor biogenético é o número dado ao átomo que corresponde à posição biogenética 1 e assim sucessivamente.

Para identificação de cada estrutura pelo computador, foi criado um número denominado identificador, que é formado pelos cinco primeiros algarismos da maior raiz do determinante secular da matriz topológica. Isto permite uma fácil localização de estruturas dentro do banco de dados.

3. METODOLOGIA

3.1- O Levantamento Bibliográfico

Para a construção do banco de dados foi realizado um levantamento bibliográfico dos dados espectrais de RMN ^{13}C de sesquiterpenos, utilizando-se os periódicos *Phytochemistry* (1970-1997) e *Journal of Organic Chemistry* (1975-1995), o review "Carbon-13 NMR of Natural Products. Monoterpenes and Sesquiterpenes. Attaur-Rahman, Ahmad, Plenum Publishing Co. Ltd., New York, vol. 1 (1992)" e as referências disponíveis no Instituto de Química da USP, citadas no Chemical Abstract (1967-1997), cujos números de registro foram obtidos através de pesquisa via *on line*, com as palavras-chave "sesquiterpen*" e "NMR".

3.2- A Construção do Banco de Dados

Os dados obtidos a partir do levantamento bibliográfico foram transferidos para formulários apropriados, que consistem de um espaço para o desenho da estrutura da substância e uma área onde são anotados os seguintes dados: número da ficha, nome trivial, classe química, tipo de esqueleto, dados botânicos (família, gênero e espécie), referência bibliográfica e dados físico-químicos. Para este trabalho foram pesquisados apenas os sesquiterpenos que apresentavam dados de RMN ^{13}C atribuídos. Consequentemente, os dados botânicos presentes no banco de dados são escassos, comparados com o grande número de ocorrências botânicas de sesquiterpenos presentes na literatura.

Para a obtenção de deslocamentos químicos característicos de esqueletos ou subesqueletos, foi padronizada uma numeração para cada tipo de esqueleto, que nem sempre é idêntica à numeração biogenética. Isto deve-se ao fato de serem encontradas na literatura diferentes numerações para um mesmo tipo de esqueleto, sendo utilizadas aqui aquelas mais comumente encontradas.

Os solventes utilizados na obtenção dos espectros também foram considerados no armazenamento de dados, sendo que a grande maioria dos sesquiterpenos foram analisados em CDCl_3 . Por isso, durante as análises agrupamos todos os dados.

Pode-se observar, pelo levantamento realizado, a grande diversificação estrutural dos sesquiterpenos, o que torna esta classe de compostos um grande desafio para os espectroscopistas. A base de dados do SISTEMAT contém 2306 espectros de sesquiterpenos, distribuídos em 288 esqueletos (Figura 9).

Figura 9. Esqueletos de sesquiterpenos presentes no banco de dados.

1. Eudesmano

2. 15-Nor-eudesmano

3. 14-Nor-eudesmano

4. 15(->1)-Eudesmano

5. 11, 12, 13-Trinor-eudesmano

6. Eremofilano

7. 14-Nor-eremofilano

8. 11, 12, 13-Trinor-eremofilano

9. 13-Nor-eremofilano

10. Cadinano

11. 14-Nor-cadinano

12. 11, 12, 13, 15-Tetranor-eremofilano

13. Drimano

14. 14(->3)-Drimano

15. 11-Nor-drimano

16. 11-Nor-14(→3)-drimano

17. 12-Nor-drimano

18. 13(→9)-Drimano

19. 13, 14-Dinor-drimano

20. 11-Nor-12(→7)-drimano

21. 14(→6)-Eremofilano

22. Nardosinano

23. 13-Nor-nardosinano

24. Esq 7

25. Chamigrano

26. 12(→4)-Chamigrano

27. Isochamigrano

28. Gorgonano

29. Esq 18

30. Esq 38

31. Furodisano

32. Esq 47

33. Copaano

34. Epicubebol

35. Aristolano

36. Maliano

37. 14(->1)-Maliano

38. Tujopsano

39. 1-3-Eudesmano

40. Trifarano

41. Pre-seichelano

42. Marasmano

43. Pterodin

44. 11-Nor-pterosin

45. Aliacano

46. Ishwarano

47. Esq 32

48. Lipifoliano

49. Ciclomiltailano

50. 15(->9)-Modéfano

51. Brasilano

52. Pinguisano

53. 15-Nor-pinguisano

54. 10, 11, 15-Trinor-pinguisano

55. Botriano

56. Oplopanano

57. 10-Nor-oplopanano

58. Thapsano

59. Bulatano

60. Chiloscifano

61. Valerenano

62. 13(→10)-Valerenano

63. Esq 31

64. Hidrindano

65. Acorano

66. 15-Nor-acorano

67. Esq 11

68. Esq 12

69. Ipionano

70. Isoipionano

71. Laurano

72. Tricotecano

73. Vetispirano

74. Iludano

75. Guaiano

76. Pseudo-guaiano

77. 14-Nor-guaiano

78. Ciperano

79. Carotano

80. 14(->4)-Carotano

81. Isocarotano

82. Tetranor-carotano

83. Lactarano

84. 5(->4)-Lactarano

85. Tremulano

86. Esq 25

87. Aromadendrano

88. Africano

89. 6-8-Guaiano

90. Cubebrano

91. Himachalano

92. 2-10-Himachalano

93. Longipinano

94. Asteriscano

95. Esq 19

96. Neolemnano

97. 2,3-Seco-aromadendrano

98. Espiniferin

99. Isolactarano

100. 4-14-Cariofilano

101. 5-14-Cariofilano

102. Isocedrano

103. Esq 30

104. Esq 34

105. Germacrano

106. Biciclogermacrano

107. Lepidozano

108. Esterpurano

109. Capnelano

110. Hirsutano

111. Bourbonano

112. 15-Nor-bourbonano

113. Gimnomitrano

114. Clovano

115. Isocomano

116. Isocapnelano

117. Protoiludano

118. Silfinano

119. Silfiperfolano

120. Presilfiperfolano

121. Cedrano

122. Cariofilano

123. Humulano

124. Esq 1

125. α -Santalano 126. β -Santalano

127. Bergamotano

128. Elemeno

129. Bisabolano

130. 3,4-Seco-13(→9)-drimano

131. 4,5-Seco-cariofilano

132. Oxepine

133. Fituberin

134. Farnesano

135. Esq 24

136. Esq14

137. 9,10-Seco-drimano

138. Monociclofarnesano

139. 13(→2)-Monociclofarnesano

140. Esq 60

141. 2, 2'-Bis-bisabolano

142. Esq 28

143. Esq 27

144. Esq 37

145. 6-8', 15-9'-Bis-lindenano

146. 12, 13-Dinor-cadinano

147. 15-Nor-cadinano

148. 1, 2-Seco-cadinano

149. 14-Nor-1, 2-seco-cadinano

150. 1, 10-Seco-eudesmano

151. 14(->6)-5, 6-Seco-eremofilano

152. 4, 5-Seco-eremofilano

153. 15(->1)-4, 5-Seco-eremofilano

154. 12-13-Eremofilano

155. 9, 10-Seco-drimano

156. 4, 5-Seco-guaiano

157. 6, 10-Seco-carotano

158. 8, 9-Seco-african

159. 3, 4-Seco-african

160. 5-10-4, 5-Seco-guaiano

161. 15-Nor-α-Santalano

162. 11,12,13-Trinor-farnesano

163. Cuparano

164. Pacifigorgiano

165. Prezizano

166. Zizano

167. 2-9-Cariofilano

168. 14-15-Cariofilano

169. 14-Nor-cariofilano

170. 12-Nor-cariofilano

171. 13-Nor-silfiperfolano

172. 12-Nor-gimnomitrano

173. 13-Nor-marasmano

174. Esq 13

175. 11-13-Laurano

176. 11,12,13-Trinor-vetispirano

177. 15-Nor-iludano

178. 15-Nor-Tujopsanone

179. 11,13,14-Trinor-12(->4)-pterosin

180. Iludalano

181. Seichelano

182. Modéfano

183. 1-Nor-protoludano

184. 4,12-Ciclo-tricotecano

185. Ambiguano

186. 13,14,15-Trinor-ishwarano

187. 7, 11-Seco-ishwarano

188. 8, 11-Seco-ishwarano

189. 14, 15-Dinor-13(->8)-ishwarano

190. Esq 17

191. 11, 15-Dinor-monociclofarnesano

192. 13(->6)-monociclofarnesano

193. 11-Nor-monociclofarnesano

194. 5(4->10)-Abecoaromadendrano

195. Longiciclano

196. Sesquicarano

197. 15-Nor-sesquicarano

198. Longibornano

199. 2, 3-Seco-longibornano

200. Solanascono

201. Esq 8

202. Miltailano

203. Esq 63

204. 13-Nor-bisabolano

205. 14(->10)-Aristolano

206. 11, 12, 13-Trinor-bisabolano

207. 10, 11-Dinor-monociclofarnesano

208. 2-Me-monociclofarnesano

209. Esq 3

210. Esq 4

211. Esq 6

212. Esq 9

213. Esq 10

214. Esq 23

215. Esq 26

216. Biciclohumulano

217. 10, 11-Seco-himachalano

219. 4, 5-Seco-Eudesmano

220. Punctatano

221. Probotriano

222. 14(->6)-Cuparano

223. 1 (11->10)-Abeomarasmano

224. 8, 9-Seco-lactarano

225. 15(->4)-Longibornano

226. 5-10, 4, 5-Seco-guaiano

227. 1,10-Seco-aromadendrano

228. 13(->7)-Elemmano

229. 13-Nor-eleman

230. Fomanosin

231. 12,13,15-Trinor-hirsutano

232. 12-Nor-isolactarano

233. Rotundano

234. Esq 29

235. 4, 5-Seco-cadinano

236. 1, 10-Seco-cadinano

237. Omfalano

238. 14-Nor-ishwarano

239. Esq 64

240. Esq 57

241. 2-Bis-cadinano

242. Aromad-14-CM1

243. Esq 35

244. 3-15'-Bis-isocuparano

245. 12-14'-Bis-14(>6)-8,12-Furanoeremofilano

246. DRI-80,15-CM

247. 15-Me-DRI-80,15-CM

248. Esq 45

249. Esq 36

250. 15-15'-Bis-isocuparano

251. Esq 20

252. Esq 21

253. Esq 22

254. Esq 41

255. Esq 42

256. Esq 43

257. Esq 44

258. EUD-3, 4O-CM

259. Esq 51 A

260. Esq 49

261. Esq 51 B

262. Esq 52

263. Esq 33

264. Esq 46

265. Esq 48

266. Esq 50

267. Esq 53

268. Esq 54

269. Esq 55

270. Esq 56

271. Esq 58

272. Esq 59

273. Esq 61

274. Esq 62

3.3- PROGRAMAS PARA CRIAÇÃO DE BANCOS DE DADOS

O programa DATASIS permite a codificação automática dos vetores nó e passo²⁸, a partir do desenho da molécula na tela do computador. Estes desenhos podem ser armazenados em arquivos como esqueletos e/ou substâncias funcionalizadas para agilizar a entrada de novas substâncias no banco.

Ao iniciarmos o programa DATASIS, é mostrada uma tela solicitando o nome do arquivo de banco fonte, ou seja, o banco no qual são primeiramente armazenados os dados recolhidos da literatura, sendo depois solicitados os nomes dos arquivos de esqueletos e de substâncias. Logo em seguida, é mostrado o menu principal (Figura 10).

Figura 10. Tela principal do programa DATASIS.

A opção 3 leva a outro menu que permite ao usuário voltar ao menu anterior, desenhar uma estrutura, verificar a possibilidade de codificação da mesma e, por último, iniciar a entrada dos dados da substância. Na figura 11 é mostrada a tela de desenho do programa DATASIS, que apresenta opções para manipulação dos arquivos e os símbolos usados para representação dos átomos e ligações.

Figura 11. Tela de desenho do programa DATASIS.

Após o desenho da substância, o programa numera todos os átomos da estrutura e pede a confirmação da mesma. Em caso afirmativo, ele apresenta o vetor completo, o número de bytes usados na compactação e o número de oxidação da substância (figura 12). O programa também calcula automaticamente o identificador matemático. Em seguida são solicitados os dados obrigatórios (classe e esqueleto da substância, referência bibliográfica e, se existirem, os dados optativos (família, gênero e espécie).

Figura 12. Tela de codificação do programa DATASIS.

Logo depois, é necessária a arquiteturação do banco-fonte, utilizando-se o programa ARQUISIS. Por arquiteturação, entende-se a distribuição dos dados do banco fonte em bancos interligados, que contêm apenas um tipo de dado (figura 13). A arquiteturação é necessária para que sejam introduzidos os dados físico-químicos como RMN ^{13}C e outros, tais como, o vetor biogenético, a parte da planta da qual o sesquiterpeno foi isolado, local e época de coleta. Isto é feito através da opção 4.

A opção 6 permite corrigir as informações contidas nos bancos-fonte. No entanto, os dados corrigidos nos bancos-fonte continuam incorretos nos bancos arquiteturaçados, sendo sempre necessária uma rearquitecturação do sistema após alguma correção no banco-fonte.

A opção 7 permite eliminar definitivamente uma substância do banco de dados, após a sua desativação através da opção 6. Isto normalmente é necessário quando houver algum erro no desenho da estrutura.

Figura 13. Esquema dos bancos arquitetados do SISTEMAT.

BANCO	CONTEÚDO
BNUM	Número matemático criado para cada substância
BTIP	Classe das substâncias e tipos de dados
BESQ	Nome do esqueleto
BREF	Referências bibliográficas
BREV	Nome das revistas
BESP	Espécies
BGEN	Gêneros
BFAM	Famílias
BCOMP	Código das substâncias
BDTA	Dados físico-químicos

3.4 PROGRAMAS APLICATIVOS

Os programas aplicativos são realmente a parte "inteligente" do SISTEMAT, permitindo a análise dos dados presentes no sistema e a obtenção de informações importantes para o processo de elucidação estrutural. Através dos dados de RMN ^{13}C , EM e dados botânicos, estes programas podem caracterizar o tipo de esqueleto de uma substância desconhecida.

3.4.1- Os programas SISLIST e REFERENC

O programa SISLIST fornece dois tipos de listagem sobre o banco de dados. Uma delas apresenta o total de substâncias em cada classe e a distribuição destas substâncias em cada esqueleto. A outra apresenta informações botânicas, ou seja, para cada família são apresentadas as ocorrências de cada espécie e a soma de ocorrências por gênero e família. Nas tabelas 2 e 3 são mostradas as listagens obtidas através deste aplicativo para o banco de sesquiterpenos. A tabela 2 mostra o número total de sesquiterpenos no banco de dados e o número de substâncias por esqueleto e, a tabela 3, o número de sesquiterpenos presentes, por exemplo, na família Celastraceae por gênero e espécie.

O programa REFERENC fornece as referências bibliográficas usadas na criação do banco de dados, listando o nome da revista, ano, página e o número de substâncias ou ocorrências botânicas obtidas nesta referência. No entanto, o programa não fornece as referências bibliográficas dos compostos que não apresentam dados botânicos.

Tabela 2. Listagem dos esqueletos e número de ocorrências.

Classe :	SESQUITERPENOS	Total =	2306
1.-	EUDESMANO	349	compostos
2.-	CADINANO	124	compostos
3.-	12,13-DINOR-CADINANO	1	compostos
4.-	15-NOR-CADINANO	1	compostos
5.-	DRIMANO	58	compostos
6.-	EREMOFILANO	68	compostos
7.-	GUAIANO	93	compostos
8.-	11,12,13-TRINOR-EUDESMANO	5	compostos
9.-	AROMADENDRANO	57	compostos
10.-	15(->1)-EUDESMANO	5	compostos
11.-	14(->3)-DRIMANO	9	compostos
12.-	AFRICANO	6	compostos
13.-	11-NOR-DRIMANO	3	compostos
14.-	11NOR-14(->3)-DRIMANO	1	compostos
15.-	12-NOR-DRIMANO	1	compostos
16.-	CAROTANO	113	compostos
17.-	14-NOR-GUAIANO	1	compostos
18.-	GERMACRANO	65	compostos
19.-	ARISTOLANO	19	compostos
20.-	BRASILANO	3	compostos
21.-	BISABOLANO	158	compostos
22.-	ACORANO	4	compostos
23.-	EPICUBEBOL	4	compostos
24.-	14(->6)-FURANOEREMOFILANO	10	compostos
25.-	4,5-SECO-FURANOEREMOFILANO	3	compostos
26.-	4,5-SECO-FUROEREMOFILANO	1	compostos
27.-	ELEMANO	20	compostos
28.-	LONGIPINANO	41	compostos
29.-	15-NOR-PINGUISANO	3	compostos
30.-	4,5-SECO-GUAIANO	4	compostos
31.-	CIPERANO	12	compostos
32.-	CEDRANO	10	compostos
33.-	14(->1)-MALIANO	1	compostos
34.-	1,10-SECO-EUDESMANO	1	compostos
35.-	PINGUISANO	12	compostos
36.-	ISOCAPNELANO	3	compostos
37.-	LACTARANO	14	compostos
38.-	2,3-SECO-AROMADENDRANO	20	compostos
39.-	CARIOFILANO	35	compostos
40.-	14-NOR-CARIOFILANO	1	compostos
41.-	4,5-SECO-CARIOFILANO	4	compostos
42.-	14-NOR-EREMOFILANO	1	compostos
43.-	13-NOR-EREMOFILANO	2	compostos
44.-	14-NOR-1,2-SECO-CADINANO	2	compostos
45.-	1,2-SECO-CADINANO	3	compostos
46.-	BULATANO	5	compostos
47.-	PROTOILUDANO	41	compostos
48.-	8,9-SECO-AFRICANO	1	compostos
49.-	15-NOR-EUDESMANO	6	compostos
50.-	FUROEREMOFILANO	1	compostos
51.-	FARNESANO	90	compostos
52.-	SILFIPERFOLANO	8	compostos

Tabela 2. Continuação

53.-	15 (->5) - EUDESMANO	1	compostos
54.-	6, 10-SECO-CAROTANO	3	compostos
55.-	BOTRIANO	14	compostos
56.-	SILFINANO	4	compostos
57.-	LEPIDOZANO	1	compostos
58.-	14-NOR-EUDESMANO	3	compostos
59.-	CUPARANO	6	compostos
60.-	PREZIZANO	2	compostos
61.-	10-NOR-OPLOPANANO	1	compostos
62.-	OPLOPANANO	19	compostos
63.-	12-NOR-CARIOFILANO	1	compostos
64.-	ESQUELETO 1	1	compostos
65.-	2, 3-SECO-EUDESMANO	1	compostos
66.-	HIDRINDANO	4	compostos
67.-	HUMULANO	13	compostos
68.-	ILUDANO	15	compostos
69.-	CHAMIGRANO	43	compostos
70.-	MONOCICLOFARNESANO	30	compostos
71.-	PSEUDOGUAIANO	5	compostos
72.-	VETISPIRANO	31	compostos
73.-	COPAANO	11	compostos
74.-	FURANOEREMOFILANO	21	compostos
75.-	A-SANTALANO	11	compostos
76.-	15-NOR-A-SANTALANO	1	compostos
77.-	NARDOSINANO	10	compostos
78.-	14 (->6) - 5, 6-SECO-EREMOFILANO	1	compostos
79.-	1-3-EUDESMANO	6	compostos
80.-	PRESILFIPERFOLIANO	4	compostos
81.-	3, 4-SECO-AFRICANO	1	compostos
82.-	5-10-4, 5-SECO-GUAIANO	1	compostos
83.-	11, 12, 13-TRINOR-FARNESANO	1	compostos
84.-	4-14-CARIOFILANO	8	compostos
85.-	14 (->4) - CAROTANO	10	compostos
86.-	ISOCAROTANO	1	compostos
87.-	14-NOR-CADINANO	1	compostos
88.-	12 (->4) - CHAMIGRANO	1	compostos
89.-	15 (->1) - 4, 5-SECO-FURANOEREMOFI	1	compostos
90.-	2-9-CARIOFILANO	1	compostos
91.-	14-15-CARIOFILANO	1	compostos
92.-	ISOCHAMIGRANO	1	compostos
93.-	CUBEBANO	2	compostos
94.-	ISOCOMANO	4	compostos
95.-	KHUSANO	1	compostos
96.-	13-NOR-SILFIPERFOLANO	1	compostos
97.-	HIMACHALANO	5	compostos
98.-	BOURBONANO	4	compostos
99.-	15-NOR-BOURBONANO	5	compostos
100.-	BICICLOGERMACRANO	6	compostos
101.-	TRICHOTECANO	55	compostos
102.-	GIMNOMITRANO	8	compostos
103.-	12-NOR-GIMNOMITRANO	1	compostos
104.-	12-13-EREMOFILANO	1	compostos
105.-	PACIFIGORGIANO	2	compostos
106.-	ESQ 12	1	compostos
107.-	ESQ 13	1	compostos
108.-	11, 12, 13-TRINOR-EREMOFILANO	7	compostos
109.-	11, 12, 13, 15-TETTRANOR-EREMOFILA	4	compostos
110.-	CAPNELANO	7	compostos
111.-	11-NOR-12 (->7) -DRIMANO	1	compostos
112.-	ISOCEDRANO	6	compostos

Tabela 2. Continuação

113.-	HIRSUTANO	6 compostos
114.-	CLOVANO	7 compostos
115.-	ESTERPURANO	3 compostos
116.-	LAURANO	8 compostos
117.-	11-13-LAURANO	1 compostos
118.-	THAPSANO	5 compostos
119.-	THUJOPSANO	10 compostos
120.-	15-NOR-THUJOPSANO	1 compostos
121.-	1-NOR-PROTOILUDANO	1 compostos
122.-	13-NOR-MARASMANO	2 compostos
123.-	MARASMANO	3 compostos
124.-	11,15-DINOR-MONOCICLOFARNESANO	2 compostos
125.-	11,12,13-TRINOR-VETISPIRANO	2 compostos
126.-	13-NOR-NARDOSINANO	3 compostos
127.-	PTEROSIN	6 compostos
128.-	11-NOR-PTEROSIN	11 compostos
129.-	11,13,14,15-TETRA-NOR-PTEROSIN	1 compostos
130.-	11,12,14,15-TETRA-NOR-PTEROSIN	1 compostos
131.-	11,12,13,14-TETRA-NOR-PTEROSIN	1 compostos
132.-	11,13,14-TRINOR-12 (->4) -PTEROS	1 compostos
133.-	11,14,15-TRINOR-PTEROSIN	1 compostos
134.-	11,13,14-TRINOR-PTEROSIN	1 compostos
135.-	TRIFARANO	7 compostos
136.-	ILUDALANO	2 compostos
137.-	4,12-CICLO-TRICHOTECANO	1 compostos
138.-	IPIONANO	2 compostos
139.-	ISOIPIONANO	1 compostos
140.-	13,14-DINOR-DRIMANO	1 compostos
141.-	15-NOR-ILUDANO	2 compostos
142.-	6-8',15-9'-BIS-LINDENANO	2 compostos
143.-	SEICHELANO	1 compostos
144.-	PRE-SEICHELANO	4 compostos
145.-	AMBIGUANO	1 compostos
146.-	TREMULANO	7 compostos
147.-	CICLOMILTALANO	2 compostos
148.-	7,11-SECO-ISHWARANO	1 compostos
149.-	13 (->2) -MONOCICLOFARNESANO	13 compostos
150.-	13 (->6) -MONOCICLOFARNESANO	1 compostos
151.-	ASTERISCANO	4 compostos
152.-	13,14,15-TRINOR-ISHWARANO	1 compostos
153.-	ISHWARANO	3 compostos
154.-	14,15-DINOR-13 (->8) -ISHWARANO	1 compostos
155.-	8,11-SECO-ISHWARANO	1 compostos
156.-	5(4->10) -ABEOAROMADENDRANO	1 compostos
157.-	B-SANTALANO	2 compostos
158.-	15 (->9) -MODEFANO	2 compostos
159.-	MODEFANO	1 compostos
160.-	15-NOR-SESQUICARANO	1 compostos
161.-	ESQ17	1 compostos
162.-	ESQ15	1 compostos
163.-	LIPIFOLIANO	4 compostos
164.-	2,3-SECO-LONGIBORNANO	1 compostos
165.-	LONGIBORNANO	1 compostos
166.-	BERGAMOTANO	2 compostos
167.-	SOLANASCONO	1 compostos
168.-	LONGICICLANO	1 compostos
169.-	ESQ8	1 compostos
170.-	MILTALANO	1 compostos
171.-	SPINIFERIN-1	2 compostos
172.-	SPINIFERIN-2	1 compostos

Tabela 2. Continuação

173.-	ESQ7	1	compostos
174.-	ESQ1	3	compostos
175.-	13-NOR-BISABOLANO	2	compostos
176.-	13 (->10) -VALERENANO	2	compostos
177.-	ESQ14	4	compostos
178.-	ESQ18	1	compostos
179.-	ESQ19	3	compostos
180.-	AROMAD-14-CM1	1	compostos
181.-	13 (->9) -DRIMANO	1	compostos
182.-	3,4-SECO-13 (->9) -DRIMANO	2	compostos
183.-	10,11,15-TRINOR-PINGUISANO	3	compostos
184.-	2-2'-BIS-BISABOLANO	3	compostos
185.-	11,12,13-TRINOR-BISABOLANO	1	compostos
186.-	GORGONANO	2	compostos
187.-	ESQ11	3	compostos
188.-	14 (->10) -ARISTOLANO	1	compostos
189.-	ESQ37	3	compostos
190.-	11-NOR-MONOCICLOFARNESANO	2	compostos
191.-	10,11-DINOR-MONOCICLOFARNESANO	11	compostos
192.-	ESQ3	1	compostos
193.-	ESQ6	6	compostos
194.-	ESQ9	1	compostos
195.-	BICICLOHUMULANO	1	compostos
196.-	ESQ25	1	compostos
197.-	ESQ10	1	compostos
198.-	2-Me-MONOCICLOFARNESANO	1	compostos
199.-	4,5-SECO-EUDESMAO	1	compostos
200.-	6-8-GUAIANO	2	compostos
201.-	ESQ24	2	compostos
202.-	ESQ23	1	compostos
203.-	10,11-SECO-HIMACHALANO	1	compostos
204.-	ESQ26	5	compostos
205.-	ESQ30	2	compostos
206.-	PUNCTATANO	1	compostos
207.-	ISOLACTARANO	1	compostos
208.-	12-NOR-ISOLACTARANO	1	compostos
209.-	ESQ4	1	compostos
210.-	ESQ29	1	compostos
211.-	FITUBERIN	2	compostos
212.-	OXEPINE	4	compostos
213.-	ROTUNDANO	1	compostos
214.-	NEOLEMNANO	2	compostos
215.-	1,10-SECO-CADINANO	1	compostos
216.-	14-NOR-ISHWARANO	1	compostos
217.-	2,3-SECO-3-NOR-EREMOFILANO	1	compostos
218.-	OMFALANO	1	compostos
219.-	4,5-SECO-CADINANO	2	compostos
220.-	ESQ31	5	compostos
221.-	ESQ32	4	compostos
222.-	ESQ36	1	compostos
223.-	ESQ35	1	compostos
224.-	ESQ34	2	compostos
225.-	ESQ33	1	compostos
226.-	2-BIS-CADINANO	1	compostos
227.-	3-15'-BIS-ISOCUPARANO	1	compostos
228.-	15-15'-BIS-ISOCUPARANO	1	compostos
229.-	DRI-80,15-CM	7	compostos
230.-	15-ME-DRI-80,15-CM	1	compostos
231.-	ESQ40	1	compostos
232.-	ESQ20	10	compostos

Tabela 2. Continuação

233.-	ESQ21	2	compostos
234.-	ESQ22	1	compostos
235.-	ESQ38	3	compostos
236.-	ESQ41	2	compostos
237.-	ESQ5	2	compostos
238.-	11,12,13-TRINOR-ELEMANO	6	compostos
239.-	12,13-DINOR-ELEMANO	1	compostos
240.-	13 (->7) -ELEMANO	1	compostos
241.-	13-NOR-ELEMANO	5	compostos
242.-	ESQ28	3	compostos
243.-	ESQ27	6	compostos
244.-	11,12,14-TRINOR-OXEPINA	1	compostos
245.-	1,2-DINOR-FARNESANO	1	compostos
246.-	ESQ42	1	compostos
247.-	ESQ43	1	compostos
248.-	ESQ44	1	compostos
249.-	5-10,4,5-SECO-GUAIANO	1	compostos
250.-	1,10-SECO-AROMADENDRANO	1	compostos
251.-	2-10-HIMACHALANO	3	compostos
252.-	14-4-CARIOFILANO	1	compostos
253.-	ESQ45	1	compostos
254.-	MALIANO	2	compostos
255.-	EUD-3,40-CM	1	compostos
256.-	VALERENANO	4	compostos
257.-	ALIACANO	4	compostos
258.-	9,10-SECO-DRIMANO	3	compostos
259.-	FURODISANO	2	compostos
260.-	8,9-SECO-LACTARANO	1	compostos
261.-	ESQ46	1	compostos
262.-	ESQ47	1	compostos
263.-	ESQ56	1	compostos
264.-	ESQ48	1	compostos
265.-	ESQ49	1	compostos
266.-	ESQ50	1	compostos
267.-	ESQ51A	1	compostos
268.-	ESQ51B	1	compostos
269.-	ESQ52	3	compostos
270.-	ESQ53	1	compostos
271.-	ESQ54	1	compostos
272.-	CHILOSCIFANO	2	compostos
273.-	15 (->4) -LONGIBORNANO	1	compostos
274.-	ESQ58	1	compostos
275.-	ESQ57	1	compostos
276.-	5 (->4) -LACTARANO	2	compostos
277.-	14 (->6) -CUPARANO	1	compostos
278.-	1(11->10) -ABEOMARASMANO	1	compostos
279.-	PROBOTRIANO	1	compostos
280.-	ESQ59	1	compostos
281.-	ESQ60	7	compostos
282.-	12,13,15-TRINOR-HIRSUTANO	1	compostos
283.-	ESQ62	1	compostos
284.-	FOMANOSIN	1	compostos
285.-	ESQ69	1	compostos
286.-	5-14-CARIOFILANO	2	compostos
287.-	12-14' -BIS-14 (->6) -7,8-FURANOE	1	compostos
288.-	ESQ55	1	compostos

Tabela 3. Listagem das ocorrências botânicas obtidas pelo Sislist para a família Celastraceae.

Família : CELASTRACEAE		
Gênero : MAYTENUS		
Espécie: BOARIA	Total =	4
Total do Gênero : MAYTENUS	=	4
Gênero : TRIPTERYGIUM		
Espécie : WILFORDII	Total =	16
Total do Gênero WILFORDII	=	16
Gênero : CELASTRUS		
Espécie : ROSTHORNIANUS	Total =	2
Espécie : ANGULATUS	Total =	8
Espécie : GEMMATUS	Total =	6
Espécie : PANICULATUS	Total =	1
Total do gênero :	=	17
Gênero : EUONYMUS		
Espécie : BUNGEANUS	Total =	1
Espécie : SIEBOLDIANUS	Total =	1
Espécie : SACHALIENSIS	Total =	1
Espécie : NANUS	Total =	1
Total do gênero : EUONYMUS	=	4
Total da família : CELASTRACEAE	=	41

3.4.2- Os programas SISBOTA e SISOCBOT ^{19,25}

Estes programas permitem a análise dos dados botânicos e requerem como dado de entrada obrigatório o nome da família que se quer pesquisar, sendo o gênero e a espécie optativos. Como resultado, fornecem uma listagem do número de ocorrências de cada esqueleto na família e/ou gênero escolhidos.

Além da família, o SISBOTA também permite o uso de outras condições de procura como classe e/ou esqueleto, massa molecular, índice de oxidação, fórmula bruta e requisitos químicos, podendo fornecer oito tipos de informações :

- 1 -classe e/ou esqueleto
- 2- massa molecular
- 3- índice de oxidação
- 4- fórmula bruta
- 5- dados botânicos completos
- 6- desenho da molécula
- 7- referência bibliográfica
- 8- dados físico-químicos

Também podem ser obtidos os histogramas de uma família ou gênero escolhido, contra índice de oxidação e/ou esqueleto e/ou classe. Os histogramas são recursos interessantes apenas se o sistema apresentar uma base de dados desenvolvida para análise quimiossistemática, isto é, se existir uma amostragem representativa de dados botânicos acerca de um determinado grupo taxonômico.

O programa SISOCBOT fornece a porcentagem dos esqueletos presentes em cada família e gênero, sendo utilizado também como mais uma ferramenta para a previsão do tipo de esqueleto. Para exemplificar o seu uso, o programa foi aplicado em 8 famílias e os dados obtidos encontram-se na tabela 4, onde são mostrados os dois esqueletos com maior número de ocorrências nessas famílias.

Tabela 4. Esqueletos de sesquiterpenos mais frequentes em 8 famílias.

FAMÍLIA	ESQUELETOS	
Solanaceae	cadinano (45.0%)	eremofilano(12.5%)
Celastraceae	eudesmano (100.0%)	
Asteraceae	eudesmano (26.2%)	bisabolano (9.2%)
Cupressaceae	eudesmano (16.0)	cadinano (56.0%)
Meliaceae	cadinano (41.0%)	carotano (33.3%)
Canellaceae	drimano (100%)	
Umbelliferae	carotano (65.5%)	guaiano (8.6%)

3.4.3- SISCONST³⁴

Este programa foi desenvolvido para auxiliar o químico na determinação estrutural de produtos naturais, utilizando os dados de RMN ^{13}C (deslocamentos químicos e multiplicidades). É um dos programas mais importantes do SISTEMAT, pois fornece o tipo de esqueleto mais provável para uma substância-teste, grandes subestruturas compatíveis com o espectro-problema e a atribuição dos sinais de RMN ^{13}C .

O SISCONST confronta o espectro questionado com todos os espectros pertencentes à base de dados. Se um sinal do espectro questionado está presente, por exemplo, no espectro da primeira substância do banco e tem a mesma multiplicidade, os deslocamentos químicos dos carbonos vizinhos interligados são então confrontados com os do espectro-problema. Este processo se repete até que sejam obtidos os maiores fragmentos das substâncias do banco que apresentem deslocamentos químicos compatíveis com os dados do espectro-problema.

Para as pesquisas de subestrutura e esqueleto foram fixados os intervalos de erro de 1,0 e 5,0 ppm, respectivamente. Se a pesquisa não é bem sucedida, os intervalos são aumentados de acordo com um gradiente de 0,5 e 1,0 ppm, respectivamente. Caso o intervalo atinja um valor maior do que 3,0 ppm para estruturas e maior do que 10,0 ppm para esqueletos, o sistema pára e não há previsão para esqueleto e/ou subestrutura. Na busca dos esqueletos mais prováveis, as substâncias escolhidas devem ter uma subestrutura contendo pelo menos metade do número total de carbonos.

O usuário deve fornecer ao programa, além dos deslocamentos químicos e multiplicidades, as seguintes informações:

- O número mínimo de átomos para a subestrutura proposta.
- A faixa de erro admitida pelo programa, geralmente 1,0 ppm.
- O gradiente, que permite o aumento automático da faixa de erro, caso não seja encontrada uma resposta com os parâmetros iniciais;
- O espaço da pesquisa, ou seja, se esta deve ser feita sobre os compostos de toda a classe ou de um único esqueleto.

Para exemplificar o uso deste programa foi utilizado o espectro de RMN ^{13}C do sesquiterpeno de esqueleto cadinano (figura 14), isolado de *Artemisia chamaemelifolia* (Compositae)³⁵, que não consta do banco de dados. Foi exigido um número mínimo de 7 sinais coincidentes (subestruturas com menos de 7 sinais não serão consideradas) e um gradiente de 1,0 ppm. Inicialmente, o programa apresenta a probabilidade da substância pertencer a um determinado tipo de esqueleto (tabela 5) e lista apenas a subestrutura A (figura 15), com a atribuição dos deslocamentos químicos (tabela 6). Em seguida, a procura é encerrada, sendo apresentada ao usuário a opção de continuar com a mesma substância. Em caso afirmativo, é listado o espectro digitado e pode-se escolher quais os deslocamentos a serem usados para uma nova pesquisa. Neste caso, a faixa de erro foi ampliada para 3,0 ppm e foram mantidos apenas os deslocamentos químicos não atribuídos, para os quais foi proposta a subestrutura B (figura 15) com a atribuição apresentada na tabela 6. Os deslocamentos químicos atribuídos aos carbonos 13 e 14 encontram-se invertidos quando comparados com os dados da literatura. Isto pode refletir um erro nos dados da literatura ou mesmo um erro presente na base de dados.

A sobreposição das estruturas A e B, juntamente com a informação de que o esqueleto mais provável é um cadinano, nos conduz à estrutura do sesquiterpeno da figura 14.

Figura 14. Estrutura do sesquiterpeno usado para teste do programa SISCONST.

Tabela 5. Análise do esqueleto mais provável para uma dada substância, utilizando-se o programa SISCONST.

Esqueleto	Probabilidade
Cadinano	78.4
Esqueleto-25	9.1
Vetispirano	0.0
Isocomano	0.0
Guaiano	2.3
Bisabolano	1.1
Germacrano	1.7
Aromadendrano	1.7
Outros	5.6

Figura 15. Subestruturas propostas pelo programa SISCONST.

Tabela 6. Dados de RMN ^{13}C do sesquiterpeno da figura 14 associados aos deslocamentos químicos atribuídos às subestruturas A e B pelo programa SISCONST.

C	Literatura	A	B
1	40.8	40.0	---
2	42.4	43.0	---
3	199.6	199.8	---
4	136.7	135.8	---
5	142.9	---	---
6	45.0	---	44.0
7	74.4	---	74.9
8	32.5	---	31.7
9	29.8	---	30.1
10	28.1	---	27.1
11	33.0	---	32.8
12	16.1*	---	15.6
13	15.7*	---	19.5
14	19.3	---	16.0
15	16.1	16.1	---

*deslocamentos químicos intercambiáveis

3.4.4- O programa C13MACH

O C13MACH, assim como o SISCONST, é um sistema que prevê, a partir dos dados do espectro experimental de RMN ^{13}C (sinal e multiplicidade), o tipo de esqueleto de um determinado produto natural, fornecendo também as estruturas existentes no banco de dados que têm espectros semelhantes ao da amostra analisada. Este sistema é constituído de dois programas²⁸:

a) O primeiro é o programa C13CR que extrai do SISTEMAT os dados necessários para análise e cria um novo banco para o C13MACH propriamente dito. Este programa lista os tipos de dados físico-químicos disponíveis para que o usuário escolha os códigos dos dados de interesse.

b) O segundo é o programa de procura, denominado C13MACH, que utiliza dados de RMN ^{13}C e trabalha com um algoritmo de comparação. Este programa confronta os sinais do espectro questionado com os dados do banco e verifica o índice de semelhança entre eles, o qual é calculado a partir do número de sinais do espectro analisado que estão presentes em cada uma das substâncias do banco. Quanto maior o índice de semelhança, maior será a probabilidade do espectro analisado pertencer a uma substância com o mesmo esqueleto daquela presente no banco.

O programa fornece como dados de saída as estruturas das substâncias onde ocorre alguma coincidência espectral, o índice de semelhança e a porcentagem de ocorrência desses deslocamentos químicos nos vários esqueletos do banco de dados. No entanto, ele não requer a condição de que os átomos de carbonos responsáveis pelos deslocamentos químicos, dentro da faixa de erro especificada, estejam interligados. Isto pode conduzir a um resultado impreciso.

Os dados solicitados ao usuário são os seguintes:

- a faixa de erro admitida pelo programa, ou seja, de quanto pode ser a diferença entre o deslocamento químico fornecido e o deslocamento químico dos compostos presentes no banco.
- o número de compostos com melhores índices de semelhança que devem ser considerados para o cálculo da probabilidade de esqueleto. Este valor pode variar de acordo com a classe de compostos estudada.

- os dados dos deslocamentos químicos e multiplicidades do espectro problema.

Este programa foi testado com o espectro de RMN ^{13}C do mesmo sesquiterpeno utilizado no exemplo do programa SISCONST (figura14), sendo apresentados na figura 16 os quatro sesquiterpenos do banco com maior índice de similaridade. A tabela 7 mostra os esqueletos mais prováveis fornecidos pelo C13MACH, com base na análise dos 10 sesquiterpenos com melhor índice de similaridade³⁶.

IS=0.6330	IS=0.6252	IS=0.6116	IS=0.5230

Figura 16. Sesquiterpenos com os melhores índices de similaridade.

Tabela 7. Análise dos esqueletos mais prováveis fornecidos pelo programa C13MACH.

Esqueleto	Porcentagem
Cadinano	91%
Eudesmano	9%

3.4.5- O programa TIPCARB

Este programa apresenta uma listagem com o padrão de substituição de cada átomo de um determinado esqueleto, de acordo com a numeração padronizada. Deste modo, pode-se verificar quais são as posições mais ou menos oxidadas em um esqueleto. Estas informações são de grande relevância porque elas podem guiar o usuário na busca de regras heurísticas.

Como exemplo, são apresentados, na tabela 8, os dados fornecidos pelo programa para o esqueleto drimano (figura 17).

Tabela 8. Listagem fornecida pelo programa TIPCARB para o esqueleto drimano.

C	CH ₃	CH ₂	CH	C	CH ₂ =	CH=	C=	A	B	C	D
1	0	57	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	57	1	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	31	27	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	58	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	57	0	0	0	1	0	0	0	0
6	0	49	4	0	0	1	4	0	0	0	0
7	0	21	2	0	0	35	0	0	0	0	0
8	0	0	0	3	0	0	55	0	0	0	0
9	0	0	51	6	0	0	1	0	0	0	0
10	0	0	0	58	0	0	0	0	0	0	0
11	1	35	8	0	0	12	2	0	0	0	0
12	16	5	6	0	19	11	1	0	0	0	0
13	58	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	58	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	52	4	0	0	0	0	2	0	0	0	0

A: HC tripla

B: C tripla

C: CH aromático

D : C aromático

A partir destes dados podemos verificar que nas 58 ocorrências deste esqueleto, o carbono 8 aparece 55 vezes como um carbono quaternário com uma ligação dupla, sendo que 35 vezes está ligado por dupla ligação ao carbono 7 e 19 vezes ao carbono 12. Os carbonos 5 e 9 aparecem, respectivamente, 57 e 51 vezes como carbonos terciários, sendo os carbonos 4 e 10 sempre do tipo quaternário, pela própria estrutura do esqueleto drimano. Tais dados nos permitem inferir quais são os átomos ou subestruturas constantes em um certo esqueleto. Estas serão importantes

para o aplicativo PICKUP, pois auxiliam na obtenção de faixas de deslocamentos químicos características de um determinado tipo de esqueleto.

No caso do esqueleto drimano, podemos utilizar para a pesquisa de sinais característicos a sequência dos carbonos 4, 5, 10, 9 e 8, bem como os carbonos 4, 10, 7 e 8 ou 4, 10, 8 e 12. Estes últimos caracterizariam um subesqueleto do tipo 7en-drimano ou 8(12)en-drimano.

Figura 17. Esqueleto drimano

3.4.6- O SISTEMA PICKUP

Este sistema aplicativo realiza a tarefa de encontrar as faixas de deslocamentos químicos de ^{13}C (máximo e mínimo) para determinados grupos de átomos (subestruturas) que o químico considera prováveis de identificar um conjunto de substâncias de um determinado esqueleto, verificando também se estes deslocamentos são realmente característicos. Ele é constituído por quatro programas :

1) PICKCR2: este programa extrai do SISTEMAT apenas os dados necessários para a análise, criando uma nova rede de bancos com os deslocamentos químicos dos átomos de carbono de todas as substâncias ou por tipo de esqueleto. Isto diminui sensivelmente o tempo gasto na análise³⁷.

2) SISPICK2 : é o sistema de procura propriamente dito. Ele escolhe, a partir da numeração biogenética e das subestruturas impostas pelo usuário, o conjunto de substâncias obedecendo a esses requisitos, fornecendo os deslocamentos químicos máximos e mínimos e as multiplicidades dos átomos das subestruturas²⁸. Tais subestruturas podem ser escolhidas com base nos tipos de carbono que sofrem pouca variação no seu padrão de substituição. Para isto, utiliza-se o programa TIPCARB ou o próprio conhecimento do químico acerca de uma classe ou de um esqueleto.

Foram codificadas 17 subestruturas-padrão, mostradas na tabela 9, onde cada letra pode representar qualquer átomo da tabela 10. Cada ligação também recebe um código segundo o tipo de ligação: ligação simples sem "configuração" ou aromática (código 01), dupla (código 02), tripla (código 03), simples de configuração alfa (código 04), simples de configuração beta (código 05).

Podem ser impostos até nove requisitos químicos, devendo-se informar sucessivamente, para cada um deles, os seguintes dados: o código da subestrutura, quantas vezes ela deve estar presente, os códigos dos grupos de átomos (na ordem) e das ligações (na ordem). As subestruturas mostradas na tabela 9 também podem ser interligadas, conduzindo a estruturas maiores.

Tabela 9. Código das subestruturas utilizadas pelo programa PICKUP.

Subestrutura	Código	Subestrutura	Código
A	01	A--B	02
A--B--C	03		04
A--B--C--D	05		06
08	A--B--C--D--E	09
10		11
12		13
14		15
16		17

Tabela 10. Códigos que representam as letras nas subestruturas da Tabela 9.

Átomo	Código	Átomo	Código	Átomo	Código	Átomo	Código
-CH ₃	01	≡C-	09	-NH-	17	-Br	25
-CH ₂ -	02	HC _{ar}	10		18	-I	26
03	C _{ar}	11	=NH	19	-SH	27
04	=C=	12	=N-	20	-S-	28
=CH ₂	05	=O	13	≡N	21	=S	29
06	-OH	14	N _{ar}	22		30
07	-O-	15	-F	23		31
≡CH	08	-NH ₂	16	-Cl	24	P	32

3) PICKRVR : Este programa verifica, em toda a base de dados, se as faixas de deslocamentos químicos obtidas pelo SISPICK2 são ou não são, ou em que grau, características de um determinado tipo de esqueleto, listando os compostos que apresentam aqueles requisitos espectrais. A informação sobre os tipos de carbonos também é necessária na análise.

Por exemplo, para análise do esqueleto drimano (figura 17), foi escolhida inicialmente a subestrutura abaixo (figura 18), obtida a partir dos dados da tabela 8 do programa TIPCARB.

Figura 18. Subestrutura inferida a partir do programa TIPCARB para obtenção de deslocamentos químicos característicos de drimanos.

A subestrutura foi codificada³⁷ e, através do uso do programa SISPICK2, foram obtidos os deslocamentos químicos máximos e mínimos de RMN ^{13}C desses cinco átomos. As faixas foram as seguintes: 40,7-29,6s (C-4); 56,0-43,5d (C-5); 42,2-32,9s (C-10); 60,7-50,5d (C-9) e 148,3-127,1s (C-8).

A seguir, através do programa PICKRVR, esses deslocamentos foram confrontados com todos os sesquiterpenos do banco de dados (2306 substâncias com 288 tipos de esqueletos). Foram listadas 53 substâncias, sendo 51 com esqueleto drimano e 2 com esqueleto longipinano, o que resulta num percentual de reconhecimento de 96,2%. Deste modo, podemos dizer que existe uma alta probabilidade de que essas faixas de deslocamentos químicos caracterizem o esqueleto drimano no qual o carbono 8 seja um carbono quaternário de dupla. Para a determinação de outros sinais que caracterizem a posição da dupla, outras pesquisas foram realizadas com os carbonos 4, 7, 8, 10 e 4, 8, 10, 12, obtendo-se um percentual de reconhecimento de 94% para o subesqueleto 7en-drimano e de 100% para o 8(12)en-drimano.

O procedimento descrito para o esqueleto drimano foi realizado para vários esqueletos e as faixas de deslocamentos químicos obtidas estão apresentadas na tabela 15, no item resultados. Para a obtenção do percentual de reconhecimento dos esqueletos ou subesqueletos, levou-se em consideração o padrão de carbonos dos mesmos. Por exemplo, no caso acima discutido, em que as faixas obtidas para o esqueleto drimano também são observadas em alguns longipinanos, poderíamos dizer que o percentual de acerto foi de 100%, já que estes esqueletos podem ser diferenciados pelos números de carbonos metínicos e metílicos.

3.4.7- O sistema SESQREG

Este sistema consiste na reunião dos vários programas desenvolvidos para determinação de esqueletos, utilizando também as regras heurísticas (faixas de deslocamentos químicos característicos de subesqueletos) obtidas através do sistema PICKUP, bem como o padrão dos tipos de carbonos de cada esqueleto (tabela 12). Os resultados obtidos por estas técnicas são reduzidos a um único número que representa a probabilidade global da substância questionada apresentar um determinado tipo de esqueleto.

O SESQREG é uma adaptação do programa LACSREG²⁸, usado na análise de sesquiterpenos lactonizados, para a classe de sesquiterpenos não-lactonizados, tendo sido realizadas as seguintes modificações.

1. Inclusão da opção que permite a criação de um banco de regras heurísticas para sesquiterpenos. Estas regras não foram utilizadas na criação do programa LACSREG.
2. Acréscimo de mais quatro faixas de deslocamentos químicos para desfuncionalização de esqueletos (tabela 11).
3. Alteração do cálculo da probabilidade, que passa a ser uma média ponderada das probabilidades fornecidas pelos programas específicos.

O menu principal do programa apresenta 9 opções ao usuário:

1. Montar banco de dados
2. Entrar com dados de RMN ^{13}C
3. Executar Regras
4. Executar SISCONST
5. Executar C13MACH
6. Executar SISOCBOT
7. Executar MASMACH
8. Executar H1MACH
9. Combinar resultados

A opção 1 permite a entrada das regras de RMN ^{13}C obtidas para cada subesqueleto (Tabela 15), juntamente com os padrões dos tipos de carbonos de cada esqueleto presente no banco de dados. Este padrão consiste no número de carbonos quaternários, metínicos, metilênicos e metílicos e no número total de carbonos de cada esqueleto (Tabela 12).

Após a entrada dos dados de RMN ^{13}C (deslocamentos químicos e multiplicidades), inicia-se a análise com a opção 3, que permite a desfuncionalização do espectro questionado. Esta desfuncionalização é feita com base nas faixas de deslocamentos químicos normalmente observadas para um dado grupo funcional, considerando também a mudança na multiplicidade (Tabela 11). Deste modo, o programa verifica quais os esqueletos do banco que apresentam o mesmo padrão de carbonos do espectro desfuncionalizado, e dentre estes, quais possuem deslocamentos químicos característicos que também façam parte do espectro questionado. O resultado é uma lista dos prováveis esqueletos com as respectivas probabilidades.

Tabela 11. Dados utilizados para desfuncionalização do espectro questionado.

FUNÇÃO QUÍMICA	MULTIPLICIDADE INICIAL	MULTIPLICIDADE FINAL	FAIXA DE DESLOCAMENTO QUÍMICO
C=O	1	3	190 a 250
CHO	2	4	
R-COO-R'	1	4	167 a 189
C=C	1	2	107 a 166
	2	3	
	3	4	100 a 166
C-OH	1	2	58 a 90
	2	3	
	3	4	
C(OR) ₂	1	3	104 a 106
CH(OR) ₂	2	4	91 a 102

As opções 4 e 5 dão acesso aos programas SISCOSNT e C13MACH, que também requerem dados de RMN ¹³C, porém utilizam diferentes técnicas de confrontação e já foram discutidos anteriormente. Os programas que utilizam dados de RMN ¹H e EM (opções 7 e 8) não foram utilizados neste trabalho, tendo em vista que a análise destes dados não fazia parte do nosso objetivo.

O programa SISOCBOT fornece os esqueletos mais prováveis baseado nos tipos de esqueletos de maior ocorrência na família e/ou gênero do qual a substância desconhecida foi isolada.

A probabilidade global é a média ponderada das probabilidades fornecidas pelos programas específicos, sendo atribuídos os seguintes pesos aos programas SISCONST, C13MACH, SISOCBOT e REGRAS, respectivamente: 0,8; 0,6; 0,2 e 0,9, de acordo com o percentual de acerto de cada programa nos 60 testes realizados.

Tabela 12. Relação dos números de carbonos quaternários, metínicos, metilênicos, metílicos e o número total de carbonos dos esqueletos de sesquiterpenos presentes no banco de dados.

ESQUELETO	No. C	C	CH	CH ₂	CH ₃
11,12,14,15-TETRA-NOR-PTEROSIN	11	0	4	5	2
11,12,14,15-TETRA-NOR-PTEROSIN	11	0	4	5	2
11,13,14,15-TETRA-NOR-PTEROSIN	11	0	4	5	2
11,12,13,15-TETRANOR-EREMOFILANO	11	1	1	8	1
ESQ56	12	0	2	6	4
11,12,13-TRINOR-FARNESANO	12	0	2	6	4
11,12,13-TRINOR-BISABOLANO	12	0	3	6	3
11,13,14-TRINOR-PTEROSIN	12	0	5	4	3
11,13,14-TRINOR-12(->4)-PTEROSIN	12	0	5	4	3
11,14,15-TRINOR-PTEROSIN	12	0	5	4	3
11,12,14-TRINOR-OXEPINA	12	1	1	7	3
11,12,13-TRINOR-ELEMANO	12	1	2	5	4
11,12,13-TRINOR-EREMOFILANO	12	1	2	7	2
11,12,13-TRINOR-VETISPIRANO	12	1	2	7	2
11,12,13-TRINOR-EUDESMAO	12	1	2	7	2
12,13,15-TRINOR-HIRSUTANO	12	1	3	7	1
13,14,15-TRINOR-ISHWARANO	12	1	4	7	0
10,11,15-TRINOR-PINGUISANO	12	2	1	6	3
1,2-DINOR-FARNESANO	13	0	2	7	4
ESQ58	13	0	3	7	3
ESQ24	13	0	3	7	3
13,14-DINOR-DRIMANO	13	0	5	5	3
10,11-DINOR-MONOCICLOFARNESANO	13	1	2	6	4
12,13-DINOR-ELEMANO	13	1	3	4	5
14,15-DINOR-13(->8)-ISHWARANO	13	2	3	7	1
ESQ33	14	0	3	8	3
13-NOR-BISABOLANO	14	0	3	8	3
ESQ3	14	0	4	4	6
ESQ5	14	0	4	6	4
ESQ57	14	0	4	6	4
14-NOR-1,2-SECO-CADINANO	14	0	4	6	4
14-NOR-EREMOFILANO	14	0	5	6	3
14-NOR-GUAIANO	14	0	5	6	3
14-NOR-CADINANO	14	0	5	6	3
12-NOR-CARIOFILANO	14	0	5	6	3
15-NOR-EUDESMAO	14	0	5	6	3
11-NOR-PTEROSIN	14	0	6	4	4
11-NOR-MONOCICLOFARNESANO	14	1	3	5	5
2,3-SECO-3-NOR-EREMOFILANO	14	1	3	5	5
13-NOR-ELEMANO	14	1	3	5	5
14-NOR-CARIOFILANO	14	1	3	7	3
15-NOR-SESQUICARANO	14	1	3	7	3
14-NOR-EUDESMAO	14	1	3	7	3
13-NOR-NARDOSINANO	14	1	3	7	3
13-NOR-EREMOFILANO	14	1	3	7	3
ESQ59	14	1	4	5	4
11-NOR-14(->3)-DRIMANO	14	1	4	5	4
15-NOR-BOURBONANO	14	1	5	5	3

Tabela 12. Continuação

ESQUELETO	No. C	C	CH	CH ₂	CH ₃
11-NOR-DRIMANO	14	2	2	6	4
11-NOR-12(->7)-DRIMANO	14	2	2	6	4
15-NOR-PINGUISANO	14	2	2	6	4
12-NOR-DRIMANO	14	2	2	6	4
ESQ62	14	2	3	4	5
13-NOR-SILFIPERFOLANO	14	2	3	6	3
1-NOR-PROTOILUDANO	14	2	3	6	3
12-NOR-GIMNOMITRANO	14	3	1	7	3
15-NOR-TUJOPSANO	14	3	1	7	4
14-NOR-ISHWARANO	14	3	2	7	2
FARNESANO	15	0	3	7	5
1,2-SECO-CADINANO	15	0	4	6	5
ESQ6	15	0	4	7	4
BISABOLANO	15	0	4	7	4
4,5-SECO-EREMOFILANO	15	0	4	7	4
14(->6)-5,6-SECO-EREMOFILANO	15	0	4	7	4
4,5-SECO-GUAIANO	15	0	4	7	4
ESQ9	15	0	4	7	4
GERMACRANO	15	0	4	7	4
10-SECO-EUDESMAÑO	15	0	5	5	5
4,5-SECO-CADINANO	15	0	5	5	5
ESQ29	15	0	5	5	5
13(->2)-MONOCICLOFARNESANO	15	0	5	5	5
15(->1)-4,5-SECO-EREMOFILANO	15	0	5	5	5
ESQ46	15	0	5	5	5
1,10-SECO-CADINANO	15	0	5	6	4
ESQ19	15	0	5	7	3
ESPINIFERIN-2	15	0	5	7	3
ESQ26	15	0	5	7	3
OPLOPANANO	15	0	6	5	4
ISOCAROTANO	15	0	6	5	4
VALERENANO	15	0	6	5	4
ESQ18	15	0	6	5	4
13(->10)-VALERENANO	15	0	6	5	4
ESQ25	15	0	6	5	4
14(->6)-EREMOFILANO	15	0	6	5	4
CADINANO	15	0	6	5	4
15(->1)-EUDESMAÑO	15	0	6	5	4
PACIFIGORGIANO	15	0	6	5	4
GUAIANO	15	0	6	5	4
1-3-EUDESMAÑO	15	0	7	4	4
6-8-GUAIANO	15	0	8	3	4
HUMULANO	15	1	2	8	4
4,5-SECO-EUDESMAÑO	15	1	2	8	4
10,11-SECO-HIMACHALANO	15	1	2	8	4
6,10-SECO-CAROTANO	15	1	2	8	4
8,9-SECO-LACTARANO	15	1	3	5	6
MONOCICLOFARNESANO	15	1	3	6	5
4,5-SECO-CARIOFILANO	15	1	3	6	5
13(->6)-MONOCICLOFARNESANO	15	1	3	6	5
OXEPINE	15	1	3	6	5

Tabela 12. Continuação

ESQUELETO	No. C	C	CH	CH ₂	CH ₃
ESQ15	15	1	3	6	5
9,10-SECO-DRIMANO	15	1	3	6	5
ESQ47	15	1	3	7	4
ESQ23	15	1	3	7	4
ESQ10	15	1	3	8	3
NEOLEMNANO	15	1	3	8	3
ESPINIFERIN-1	15	1	3	8	3
3,4-SECO-13(->9)-DRIMANO	15	1	4	4	6
ELEMANO	15	1	4	4	6
FITUBERIN	15	1	4	4	6
EREMOFILANO	15	1	4	6	4
ESQ12	15	1	4	6	4
LAURANO	15	1	4	6	4
FURODISANO	15	1	4	6	4
14(->4)-CAROTANO	15	1	4	6	4
ESQ7	15	1	4	6	4
12(->4)-CHAMIGRANO	15	1	4	6	4
PSEUDOGUAIANO	15	1	4	6	4
BULATANO	15	1	4	6	4
GORGONANO	15	1	4	6	4
LEPIDOZANO	15	1	4	6	4
1,10-SECO-AROMADENDRANO	15	1	4	6	4
EUDESMANO	15	1	4	6	4
NARDOSINANO	15	1	4	6	4
ASTERISCANO	15	1	4	6	4
ESQ14	15	1	4	6	4
ACORANO	15	1	4	6	4
CARIOFILANO	15	1	4	6	4
CAROTANO	15	1	4	6	4
VETISPIRANO	15	1	4	6	4
BERGAMOTANO	15	1	4	6	4
HIDRINDANO	15	1	4	6	4
ESQ11	15	1	4	6	4
5-10,4,5-SECO-GUAIANO	15	1	4	6	4
AMBIGUANO	15	1	4	6	4
HIMACHALANO	15	1	4	6	4
IPIONANO	15	1	4	6	4
BICICLOGERMACRANO	15	1	4	6	4
β -SANTALANO	15	1	4	6	4
CHILOSCIFANO	15	1	4	6	4
ESQ53	15	1	4	6	4
ESQ4	15	1	4	6	4
11-13-LAURANO	15	1	4	7	3
14-15-CARIOFILANO	15	1	4	8	2
12-13-EREMOFILANO	15	1	4	8	2
5(->4)-LACTARANO	15	1	5	4	5
ESQ31	15	1	5	4	5
14(->3)-DRIMANO	15	1	5	4	5
BRASILANO	15	1	5	4	5

Tabela 12. Continuação

ESQUELETO	No. C	C	CH	CH ₂	CH ₃
PTEROSIN	15	1	5	4	5
ILUDALANO	15	1	5	4	5
ALIACANO	15	1	5	4	5
TREMULANO	15	1	5	4	5
LACTARANO	15	1	5	4	5
5-14-CARIOFILANO	15	1	5	6	3
ROTUNDANO	15	1	5	6	3
2,3-SECO-AROMADENDRANO	15	1	6	2	6
EPICUBEBOL	15	1	6	4	4
AROMADENDRANO	15	1	6	4	4
COPAANO	15	1	6	4	4
CUBEBANO	15	1	6	4	4
BOURBONANO	15	1	6	4	4
ISOCAPNELANO	15	1	6	4	4
13(->7)-ELEMANO	15	2	2	5	6
TRICOTECANO	15	2	2	7	4
ESQ13	15	2	2	7	4
ISOCHAMIGRANO	15	2	2	7	4
ISOIPIONANO	15	2	2	7	4
14(->6)-CUPARANO	15	2	2	7	4
BICICLOHUMULANO	15	2	2	7	4
CUPARANO	15	2	2	7	4
CHAMIGRANO	15	2	2	7	4
TRIFARANO	15	2	3	5	5
13(->9)-DRIMANO	15	2	3	5	5
2,3-SECO-LONGIBORNANO	15	2	3	5	5
3,4-SECO-AFRICANO	15	2	3	5	5
DRIMANO	15	2	3	5	5
PINGUISANO	15	2	3	5	5
FOMANOSIN	15	2	3	5	5
ESQ1	15	2	3	5	5
4-14-CARIOFILANO	15	2	3	7	3
7,11-SECO-ISHWARANO	15	2	3	7	3
OMFALANO	15	2	3	7	3
4,12-CICLO-TRICOTECANO	15	2	3	7	3
8,11-SECO-ISHWARANO	15	2	3	7	3
BOTRIANO	15	2	4	3	6
ESQ8	15	2	4	3	6
ISOCEDRANO	15	2	4	5	4
CIPERANO	15	2	4	5	4
14(->10)-ARISTOLANO	15	2	4	5	4
HIRSUTANO	15	2	4	5	4
PRESILFIPERFOLANO	15	2	4	5	4
α -SANTALANO	15	2	4	5	4
ESQ17	15	2	4	5	4
ESTERPURANO	15	2	4	5	4
2-9-CARIOFILANO	15	2	4	5	4
5(4->10)-ABEOAROMADENDRANO	15	2	4	5	4
PROTOILUDANO	15	2	4	5	4

Tabela 12. Continuação

ESQUELETO	No. C	C	CH	CH ₂	CH ₃
CAPNELANO	15	2	4	5	4
SILFIPERFOLANO	15	2	4	5	4
ILUDANO	15	2	4	5	4
PRE-SEICHELANO	15	2	4	5	4
SEICHELANO	15	2	4	5	4
ZIZANO	15	2	4	5	4
LIPIFOLIANO	15	2	4	5	4
PREZIZANO	15	2	4	5	4
MALIANO	15	2	4	5	4
CEDRANO	15	2	4	5	4
15(->4)-LONGIBORNANO	15	2	4	5	4
LONGIPINANO	15	2	4	5	4
2-10-HIMACHALANO	15	2	4	5	4
ARISTOLANO	15	2	4	5	4
AFRICANO	15	2	4	5	4
PROBOTRIANO	15	2	4	5	4
1(11->10)-ABEOMARASMANO	15	2	5	3	5
CLOVANO	15	3	1	7	4
ESQ50	15	3	1	8	3
THAPSANO	15	3	2	4	6
GIMNOMITRANO	15	3	2	6	4
TUJOPSANO	15	3	2	6	4
SILFINANO	15	3	2	6	4
ISOCOMANO	15	3	2	6	4
15(->9)-MODEFANO	15	3	2	6	4
ESQ48	15	3	2	6	4
MILTAILANO	15	3	2	6	4
PUNCTATANO	15	3	2	6	4
MODEFANO	15	3	2	6	4
LONGIBORNANO	15	3	2	6	4
ISOLACTARANO	15	3	3	4	5
MARASMANO	15	3	3	4	5
SOLANASCONO	15	3	3	6	3
ISHWARANO	15	3	3	6	3
LONGICICLANO	15	3	4	4	4
CICLOMILTAILANO	15	4	2	5	4
2-Me-MONOCICLOFARNESANO	16	1	4	5	6
ESQ38	16	2	3	6	5
ESQ54	18	0	6	10	2
ESQ36	21	1	4	12	4
ESQ27	21	1	4	12	4
ESQ28	21	1	4	12	4
ESQ20	21	2	4	11	4
ESQ22	21	2	4	11	4
ESQ21	21	2	4	11	4
DRI-8O,15-CM	21	2	4	11	4
ESQ42	22	0	5	12	5
ESQ44	22	0	6	12	4
ESQ32	22	1	5	11	5
EUD-3,4O-CM	22	1	6	11	4

Tabela 12. Continuação

ESQUELETO	No. C	C	CH	CH ₂	CH ₃
AROMAD-14-CM1	22	1	7	11	3
ESQ52	22	2	5	10	5
15-ME-DRI-8O,15-CM	22	2	5	10	5
ESQ41	22	2	5	10	5
ESQ43	23	0	6	11	6
ESQ51A	23	2	4	13	4
ESQ51B	23	2	5	12	4
ESQ37	24	0	5	14	5
ESQ60	24	0	8	10	6
ESQ55	25	1	10	8	6
ESQ35	28	2	8	10	8
2-2'-BIS-BISABOLANO	30	0	10	12	8
12-14'-BIS-14(->6)-8,12-FURANOEREMOFILANO	30	0	12	12	6
ESQ45	30	0	13	10	7
2-BIS-CADINANO	30	0	14	8	8
6-8',15-9'-BIS-LINDENANO	30	2	15	6	7
15-15'-BIS-ISOCUPARANO	30	4	4	16	6
3-15'-BIS-ISOCUPARANO	30	4	5	14	7
ESQ40	42	4	10	20	8

3.4.8- O programa MACRONO^{28, 38}

Em geral, os produtos naturais apresentam grupos substituintes (angelato, butirato, etc...), ligados ao esqueleto carbônico por meio de um heteroátomo, sendo normalmente provenientes da esterificação de hidroxilas do esqueleto da substância com ácidos carboxílicos. No SISTEMAT, estes grupos são denominados macronós.

Durante a análise espectral, a presença dos sinais pertencentes aos macronós pode confundir os algoritmos de identificação, conduzindo a propostas estruturais incorretas, ou até mesmo, resultar numa explosão combinatória durante a geração de estruturas. Para resolver este problema, foi desenvolvido o programa MACRONO, que fornece os possíveis grupos ligados ao esqueleto carbônico por meio de heteroátomos. Deste modo, é feita uma análise prévia do espectro da substância-problema, antes que ele seja submetido aos programas que permitem a identificação de esqueleto e as propostas estruturais.

Foi criado, então, um banco de dados com os sinais de RMN ^{13}C dos substituintes mais comuns encontrados em terpenóides, utilizando-se os dados do levantamento bibliográfico realizado.

Os dados de RMN ^{13}C da substância-problema são fornecidos ao programa e correlacionados com as informações contidas no banco de dados, de modo a se determinar a presença de um macronó e quais os sinais do espectro da amostra que podem ser atribuídos a ele.

Este aplicativo foi testado com os dados de RMN ^{13}C do sesquiterpeno da figura 19, que não constava do banco de dados, sendo fornecidos pelo programa os resultados apresentados na tabela 13. Estes dados permitem propor a existência dos grupos acetato, furoato e 2-metil-butirato. No entanto, como ainda restaram cinco sinais, além dos quinze que correspondem ao esqueleto sesquiterpênico, os dados de RMN ^{13}C foram submetidos novamente ao programa MACRONO, tendo sido retirados os sinais já atribuídos aos grupos supramencionados. Dentre os macronós apresentados, o único com cinco sinais e menor erro médio foi o 2-metil-butirato (tabela 14).

Espectro de RMN ^{13}C : 69.7(d), 67.6(d), 41.2(t), 72.2(s), 91.1(s), 78.7(d), 50.2(d), 34.4(t), 68.8(d), 53.6(s), 84.8(s), 26.4(q), 30.0(q), 24.6(q), 65.8(d), 21.4(q), 170.3(s), 109.9(d), 118.7(s), 143.7(d), 148.9(d), 161.8(s), 11.3(q), 11.6(q), 15.3(q), 16.4(q), 25.5(t), 26.5(t), 40.6(d), 41.6(d), 174.5(s), 175.1(s).

Figura 19. Dados utilizados para testar o programa MACRONO.

Tabela 13. Resultados dos testes com o programa MACRONO.

MACRONO	SINAIS	ERRO MÉDIO	No. C
Acetato	170.3, 21.4	0.850	2
Furoato	161.8, 148.9, 143.7, 118.7, 109.9	1.820	5
2-Me-Butirato	175.1, 41.6, 26.5, 16.4, 11.6	0.820	5
Propionato	175.1, 26.5, 11.3	2.167	3

Tabela 14. Resultados dos testes com o programa MACRONO, após a retirada dos sinais dos grupos acetato, furoato e 2-metil-butirato.

MACRONO	SINAIS	ERRO MÉDIO	No. C
2-Me-butirato	174.5, 40.6, 25.5, 15.3, 11.3	1.380	5
Isopropionato	65.8, 26.4, 24.6	1.733	3
2,3-ep-n-but	174.5, 65.8, 50.2, 15.3	1.875	4
propionato	174.5, 25.5, 11.3	2.700	3

Deste modo, os sinais referentes a um grupo furoato, um acetato e dois grupos 2-Me-butirato podem ser retirados do espectro, restando apenas os 15 sinais que correspondem ao esqueleto carbônico do sesquiterpeno.

4. RESULTADOS

Para se avaliar a eficiência dos programas aplicativos do SISTEMAT no processo de determinação estrutural, foram utilizados os dados referentes a 60 sesquiterpenos, publicados na revista *Phytochemistry*, no período de janeiro de 1996 a janeiro de 1998, sendo considerados apenas aqueles ditos inéditos ou que ainda não estão presentes no banco de dados. Os resultados obtidos para cada uma das substâncias são apresentados nas páginas a seguir, bem como as faixas de deslocamentos químicos obtidos através do sistema PICKUP (tabela 15).

Nas tabelas de probabilidade de esqueleto são apresentados somente os oito primeiros esqueletos mais prováveis, portanto a somatória das probabilidades constantes nas tabelas não será igual a 100%. O resultado global é uma média ponderada das probabilidades fornecidas pelos programas específicos, tendo sido atribuídos os pesos 0,9; 0,8; 0,6 e 0,2 aos programas REGRAS, SISCONST, C13MACH e SISOCBOT, respectivamente, de acordo com os percentuais de acerto observados para estes programas nos 60 testes realizados.

Além das probabilidades de esqueleto fornecidas pelos programas supramencionados, também são apresentadas as subestruturas propostas pelo programa SISCONST. Aos carbonos de cada subestrutura estão associados os deslocamentos químicos do espectro em análise, cuja atribuição é feita pela comparação com os deslocamentos químicos das subestruturas compatíveis com o espectro questionado, obtidas a partir das substâncias presentes no banco de dados.

Nos testes realizados com o programa SISCONST foram solicitados, em geral, um número mínimo de sete átomos para as subestruturas fornecidas e uma faixa de erro de 1,0 δ . Nos casos em que o programa não encontra subestruturas com deslocamentos químicos na faixa de erro de 1,0 δ , esta é aumentada automaticamente para 2,0 e 3,0 δ . A faixa de erro máxima utilizada nos testes realizados foi de 5,0 δ , levando-se em consideração possíveis efeitos de solvente.

Em alguns testes são apresentadas subestruturas com um número de átomos inferior a sete, as quais foram fornecidas pelo SISCONST após a retirada dos sinais atribuídos aos átomos da primeira subestrutura proposta.

O número de subestruturas propostas pelo SISCONST varia com a faixa de erro considerada, com o número mínimo de átomos requerido para as subestruturas e com o tipo de substância analisada. A faixa de erro igual a 1,0 δ conduziu a um

número máximo de 12 subestruturas para os compostos aqui analisados. Já a faixa de 2,0-3,0 δ resultou num número máximo de 30 subestruturas. Para uma faixa de 5,0 δ foi obtido em alguns casos um número máximo de 100-150 subestruturas. Muitas das subestruturas propostas, no entanto, são sobreponíveis ou diferem apenas na estereoquímica de um determinado grupo, ou então, diferem com relação à atribuição dos sinais de RMN ^{13}C . As subestruturas estão representadas da mesma forma que elas aparecem na tela do programa SISCONST, subentendendo-se a presença dos átomos de hidrogênio. Nos testes realizados são apresentadas as principais subestruturas fornecidas pelo programa, ou seja, as maiores ou as subestruturas menores que sejam complementares àquelas de maior tamanho.

Também são apresentados os resultados fornecidos pelo programa MACRONO para as substâncias que apresentam grupos substituintes. Este programa permite a retirada dos sinais que não pertencem ao esqueleto da substância e que poderiam conduzir a uma probabilidade de esqueleto errada ou a propostas incorretas de subestruturas no programa SISCONST. Nestes casos, os dados de RMN ^{13}C da substância são submetidos ao SISCONST apenas após a retirada dos sinais atribuídos pelo programa MACRONO a um determinado grupo substituinte.

No programa C13MACH, a probabilidade de esqueleto foi obtida com base nas dez primeiras substâncias com maior índice de semelhança, dentro de uma faixa de erro de 2,0 δ . Estas são as condições que permitem a obtenção de melhores resultados, de acordo com os testes realizados, variando-se a faixa de erro e o número de substâncias requisitadas com maior índice de semelhança

O programa SESQREG indica o subesqueleto e o percentual de reconhecimento, a partir da confrontação do espectro em análise com as faixas de deslocamentos químicos obtidas para os diversos subesqueletos. Quando não existem regras para um subesqueleto, o programa fornece os prováveis esqueletos, baseado na comparação entre o número de sinais do espectro de RMN ^{13}C e o número de átomos de carbonos quaternários, metínicos, metilênicos e metílicos, calculado após a desfuncionalização do esqueleto (tabela 12).

Também foi averiguada a possibilidade de utilização dos programas SISCONST e C13MACH para a identificação de sesquiterpenos em misturas, por exemplo, em óleos essenciais. Nos testes realizados foram utilizados os dados espectrais de uma fração de óleo essencial da planta *Xylopia emarginata*, obtida no Laboratório de Produtos Naturais do IQ-USP, bem como dados espectrais de RMN ^{13}C de óleos essenciais citados na literatura (J. Essential. Oil Res., 1997, 9, 321 e Magn. Res. Chem., 1995, 233). Nos casos onde já são apresentados os espectros dos

Res. Chem., 1995, 233). Nos casos onde já são apresentados os espectros dos componentes puros, usamos como dados de entrada os deslocamentos químicos de todos os componentes com suas respectivas multiplicidades, combinados aleatoriamente.

Na tabela 15, onde são apresentadas as faixas de deslocamentos químicos característicos de vários tipos de esqueletos ou subesqueletos, observa-se que o número de faixas varia de acordo com o esqueleto ou subesqueleto analisado. Isto deve-se ao fato de alguns esqueletos apresentarem um arranjo carbônico bem característico, como por exemplo, os esqueleto α -santalano, ciclomitilano e 15($\rightarrow$ 9)-modéfano, sendo caracterizados facilmente pelos deslocamentos químicos de apenas alguns carbonos. Outros esqueletos mais comuns ou pouco diferenciados requerem um número maior de deslocamentos químicos para que a sua caracterização se torne possível.

Tabela 15. Faixas de deslocamentos químicos característicos de subesqueletos de sesquiterpenos e respectivos percentuais de reconhecimento.*

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
1[1,9OR; 5,11OXI]	80,5-66,8 (d, C1)	100,0
	94,5-57,4 (s, C5)	
	65,8-43,0 (d, C7)	
	80,9-66,0 (d, C9)	
	56,0-43,9 (s, C10)	
	85,8-69,8 (s, C11)	
1[1,6,9OR; 5,11OXI]	80,5-67,8 (d, C1)	100,0
	55,5-45,7 (s, C10)	
	80,9-68,0 (d, C9)	
	94,5-88,0 (s, C5)	
	85,8-69,8 (s, C11)	
	57,5-48,2 (d, C7)	
1[5,11OXI; 6OXO]	80,9-67,9 (d, C6)	100,0
	86,0-84,9 (s, C5)	
	55,5-55,2 (d, C7)	
	78,6-77,5 (s, C11)	
1[1,4,9 OR; 5,11OXI; 6OXO]	212,6-211,0 (s, C6)	100,0
	71,0-69,9 (s, C4)	
	86,0-84,9 (s, C5)	
	212,6-211,0 (s, C6)	
	55,5-55,2 (d, C7)	
	78,6-77,5 (s, C11)	
	72,5-72,0 (d, C1)	
	56,0-55,0 (s, C10)	
1[1,4,6,9OR; 5,11OXI]	72,3-72,0 (d, C9)	100,0
	76,5-67,8 (s, C1)	
	85,1-69,5 (s, C4)	
	94,5-91,0 (s, C5)	
	80,4-67,9 (d, C6)	
	65,0-48,2 (d, C7)	
	79,6-68,0 (d, C9)	
	85,8-69,8 (s, C11)	

*O número anterior ao colchete indica o número do esqueleto, conforme a figura 9, o prefixo EP é usado para epóxido.

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
1[7(11)EN; 8OXO]	41,2- 35,4 (s, C10)	100,0
	60,0- 56,7 (t, C9)	
	210,6-200,8 (s, C8)	
	131,5-129,6 (s, C7)	
	146,1-144,1 (s, C11)	
1[8OXO]	50,5-44,7 (d, C5)	100,0
	41,2-32,7 (s, C10)	
	60,4-56,7 (t, C9)	
	214,3-200,0 (s, C8)	
1[1,2,3,4,8,9,15OR; 5,11OXI]	75,5-70,8 (d,C1)	100,0
	73,5-69,0 (s, C2)	
	78,4-75,1 (d, C3)	
	72,6-69,6 (s, C4)	
	94,5-93,0 (s, C5)	
	52,5-49,2 (d, C7)	
	85,5-84,0 (s, C11)	
	74,5-68,9 (d, C8)	
	76,3-70,5 (d, C9)	
1[6EN; 8OXO]	62,5-60,2 (t, C15)	100,0
	40,5-36,9 (s,C10)	
	58,5-48,2 (t, C9)	
	201,6-191,1 (s, C8)	
	147,8-142,3 (s, C7)	
1[7(11)EN]	145,6-133,5 (d, C6)	76,9
	41,2-34,2 (s, C10)	
	25,7-20,2 (q, C12)	
	23,2-18,8 (q, C13)	
	131,8-126,9 (s, C7)	
1[1EN; 3OXO]	146,1-123,0 (s, C11)	100,0
	42,4-36,0 (s, C10)	
	160,8-153,1 (d, C1)	
	127,3-125,1 (d, C2)	
	204,0-183,6 (s, C3)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
1[11EN; 13OH]	42,7-41,5 (d, C7)	100,0
	154,5-135,1 (s, C11)	
	108,0-107,1 (t, C12)	
	65,3-64,8 (t, C13)	
1[4OR]	45,2-40,5 (t, C1)	55,8
	39,4-33,7 (s, C10)	
	57,2-46,2 (d, C5)	
	83,4-71,6 (s, C4)	
	45,4-35,5 (t, C3)	
	23,3-19,2 (t, C2)	
1[5EN]	43,5-39,5 (t, C1)	100,0
	22,7-17,7 (t, C2)	
	37,7-33,2 (t, C3)	
	39,2-33,2 (d, C4)	
	27,7-18,7 (q, C14)	
	22,3-20,2 (q, C15)	
	34,9-34,2 (s, C10)	
	152,6-133,1 (s, C5)	
1[11OH]	129,1-114,5 (d, C6)	90,6
	44,7-21,7 (t, C9)	
	24,7-20,6 (t, C8)	
	50,7-41,0 (d, C7)	
	40,9-20,5 (t, C6)	
	54,9-42,5 (d, C5)	
	48,2-30,2 (s, C10)	
	29,8-23,5 (q, C12)	
	85,0-72,4 (s, C11)	
1[5OH; 11EN]	29,7-22,3 (q, C10)	100,0
	41,4-40,5 (d, C4)	
	78,5-75,6 (s, C5)	
	150,5-149,3 (s, C11)	
	108,8-108,1 (t, C12)	
	21,0-20,8 (q, C13)	
	20,2-15,5 (q, C14)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
1[4(14)EN]	41,9-30,7 (t, C1)	61,5
	29,3-22,2 (t, C2)	
	41,7-30,2 (t, C3)	
	154,1-146,8 (s, C4)	
	112,3-104,9 (t, C14)	
	28,2 10,1 (q, C15)	
	42,2-35,4 (s, C10)	
	60,2-43,7 (d, C5)	
1[1,4OR]	91,3-75,3 (d, C1)	52,8
	48,5-33,2 (s, C10)	
	60,5-44,9 (d, C5)	
	82,5-65,9 (s, C4)	
	45,2-33,0 (t, C3)	
	40,7-23,3 (t, C2)	
1[1OR]	83,0-80,3 (d, C1)	100,0
	27,2-26,6 (t, C2)	
	31,5-27,3 (t, C3)	
	33,7-33,0 (s, C4)	
	53,0-45,9 (d, C5)	
	40,9-39,2 (s, C10)	
1[1OR; 4EN]	80,3-75,4 (d, C1)	50,0
	27,7-23,8 (t, C2)	
	32,7-31,2 (t, C3)	
	133,3-123,8 (s, C4)	
	133,6-125,4 (s, C5)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
1[3EN]	40,0-28,7 (t, C1)	81,8
	23,7-20,7 (t, C2)	
	121,8-119,0 (d, C3)	
	137,0-132,6 (s, C4)	
	47,4-42,5 (d, C5)	
	46,7-30,2 (s, C10)	
1[4OR; 6EN]	82,5-71,0 (s, C4)	100,0
	54,4-48,5 (d, C5)	
	140,8-115,3 (d, C6)	
	146,1-142,3 (s, C7)	
	39,0-33,7 (s, C10)	
1[4OR; 7EN]	84,5-70,9 (s, C4)	100,0
	52,0-42,9 (d, C5)	
	33,9-23,1 (t, C6)	
	142,1-141,6 (s, C7)	
	116,1-115,8 (d, C8)	
1[1OR; 3EN]	81,0-74,4 (d, C1)	100,0
	32,2-29,0 (t, C2)	
	125,0-118,9 (d, C3)	
	153,8-133,5 (s, C4)	
	52,2-46,4 (d, C5)	
	40,9-36,2 (s, C10)	
1[5,7(11)EN]	147,6-142,5 (s, C5)	100,0
	120,5-114,5 (d, C6)	
	131,8-127,6 (s, C7)	
	128,8-125,5 (s, C10)	
	40,2-34,2 (s, C11)	
1[1,4EN; 3OXO]	158,1-153,1 (d, C1)	100,0
	127,3-125,1 (d, C2)	
	187,6-183,6 (s, C3)	
	133,1-129,1 (s, C4)	
	160,5-153,8 (s, C5)	

Tabela 16. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
1[4(14)EN; 11OH]	151,1-147,1 (s, C4)	81,8
	49,7-43,5 (d, C5)	
	40,9-24,2 (t, C6)	
	59,0-47,5 (d, C7)	
	80,6-71,5 (s, C11)	
	109,0-105,3 (t, C14)	
1[3OXO; 11OR; 4EN]	200,3-186,5 (s, C3)	100,0
	131,3-125,9 (s, C4)	
	164,1-158,8 (s, C5)	
	50,5 -49,5 (d, C7)	
	73,4 -72,0 (s, C11)	
1[3OXO;4EN]	200,3-180,8 (s, C3)	100,0
	133,8-125,9 (s, C4)	
	164,1-150,1 (s, C5)	
	42,4-35,0 (s, C10)	
1[11EN; 13OXO; 13OR]	31,5-23,7 (t, C6)	94,0
	40,4-35,9 (d, C7)	
	38,5-25,1 (t, C8)	
	149,5-132,8 (s, C11)	
	125,1-121,9 (t, C12)	
	172,3-167,1 (s, C13)	
1[1,11OH]	91,3-76,3 (d, C1)	100,0
	48,9-45,4 (d, C5)	
	40,2-36,2 (s, C10)	
	75,1-72,5 (s, C11)	
1[4,11OR]	77,0-72,0 (s, C4)	100,0
	54,9-47,2 (d, C5)	
	21,6-20,5 (t, C6)	
	50,7-41,0 (d, C7)	
	85,0-73,0 (s, C11)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
1[1OR; 4,11OH]	91,3-80,0 (d, C1)	100,0
	72,8-72,0 (s, C4)	
	48,5-47,2 (d, C5)	
	40,2-38,7 (s, C10)	
	75,1-74,5 (s, C11)	
1[4, 6OR]	84,3-71,0 (s, C4)	78,9
	57,7-45,7 (d, C5)	
	77,9-66,3 (d, C6)	
	51,2-43,2 (d, C7)	
	29,7-23,5 (d, C11)	
94[sem substituintes]	52,4-46,4 (d, C2)	100,0
	85,9-72,0 (s, C3)	
	87,3-69,5 (s, C7)	
	40,4-34,0 (d, C9)	
	38,5-37,7 (s, C11)	
64[4EN; 10OXO]	140,5-124,1 (d, C5)	100,0
	135,3-131,6 (s, C4)	
	65,5-60,2 (s, C6)	
	217,3-214,8 (s, C10)	
64[sem substituintes]	45,5-40,0 (d, C1)	100,0
	65,5-60,2 (s, C6)	
	35,4-32,5 (d, C9)	
	38,9-36,2 (d, C11)	
122[8(14)EN]	58,2-33,5 (d, C1)	92,6
	158,1-148,3 (s, C8)	
	56,4-36,2 (d, C9)	
	42,0-27,2 (t, C10)	
	40,0-32,7 (s, C11)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
122[4,5EP]	53,5-39,9 (d, C1)	100,0
	63,7-57,9 (s, C4)	
	68,8-59,2 (d, C5)	
	56,4-42,2 (d, C9)	
	40,2-28,7 (t, C10)	
	39,9-32,7 (s, C11)	
122[4,8(14)EN]	146,8-127,5 (s, C4)	100,0
	146,6-116,5 (d, C5)	
	154,3-149,3 (s, C8)	
	40,0-32,9 (s, 11)	
	126,4-110,4 (t, C14)	
122[3EN]	126,1-125,1 (d, C3)	100,0
	138,0-137,5 (s, C4)	
	38,5-33,0 (s, C11)	
122[15OXO; 15OR]	58,2-52,0 (d, C1)	100,0
	45,2-40,2 (d, C9)	
	42,0-29,3 (t, C10)	
	34,7-33,2 (s, C11)	
	176,8-168,5 (s, C15)	
73[14OXO]	48,2-46,2 (s, C5)	100,0
	58,5-54,2 (d, C10)	
	206,3-204,3 (d, C14)	
73[1(10)EN; 2OXO]	126,0-122,0 (d, C1)	100,0
	199,3-186,3 (s, C2)	
	52,7-50,0 (s, C5)	
	172,3-164,3 (s, 10)	
73[11EN]	52,7-46,2 (s, C5)	92,0
	49,2-37,5 (d, C7)	
	150,8-146,1 (s, C11)	
	109,5-107,8 (t, C12)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
73[2,14OR]	73,6-66,0 (d, C2)	100,0
	48,0-46,2 (s, C5)	
	66,3-61,2 (t, C14)	
59[sem substituintes]	28,6-24,6 (t, C1)	100,0
	35,0-31,8 (d, C3)	
	60,2-58,7 (d, C4)	
	48,0-45,7 (s, C9)	
59[5,8OR]	60,2-58,7 (d, C4)	100,0
	72,4-71,5 (s, C5)	
	81,3-79,8 (d, C8)	
	48,0-45,7 (s, C9)	
65[7EN]	45,2-44,5 (s, C5)	100,0
	122,5-120,3 (d, C7)	
	137,3-134,0 (s, C8)	
91[10OH]	51,5-43,7 (d, C5)	100,0
	38,2-36,0 (s, C6)	
	76,0-73,8 (s, C10)	
	52,5-44,0 (d, C11)	
91[2EN]	143,3-128,6 (d, C2)	100,0
	136,5-135,1 (s, C3)	
	51,5-46,2 (d, C5)	
	37,0-36,0 (s, C6)	
91[3EN]	135,0-132,0 (s, C3)	100,0
	131,0-125,0 (d, C4)	
	47,0-43,0 (d, C5)	
	39,0-37,0 (s, C6)	
79[1OXO; 2EN]	209,6-198,8 (s, C1)	100,0
	128,8-126,5 (d, C2)	
	158,1-145,1 (s, C3)	
	65,0-54,7 (s, C7)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento
79[5OR;10OH; 2EN]	155,1-123,6 (d, C2)	100,0
	151,1-125,5 (s, C3)	
	79,8-67,9 (d, C5)	
	55,7-43,2 (s, C7)	
	87,9-80,9 (s, C10)	
79[2,3EP]	62,4-58,2 (d, C2)	100,0
	58,2-56,0 (s, C3)	
	48,7-43,4 (s, C7)	
79[6,10EP]	78,3-75,0 (s, C6)	100,0
	55,7-41,9 (s, C7)	
	76,8-67,0 (s, C10)	
	33,9-28,5 (d, C11)	
79[3,6OXI]	87,4-83,5 (s, C3)	100,0
	92,1-90,4 (s, C6)	
	45,9- 44,7 (s, C7)	
79[2EN; 8OXO]	129,3-119,4 (d, C2)	83,3
	146,3-133,8 (s, C3)	
	60,2-43,2 (s, C7)	
	220,1-217,3 (s, C8)	
	61,9-26,2 (d, C11)	
79[2OXO; 6(10)EN]	212,8-206,0 (s, C2)	100,0
	176,0-148,3 (s, C6)	
	46,0-41,4 (s, C7)	
	176,6-140,5 (s, C10)	
	26,5-24,8 (d, C11)	
79[2EN; 14OXO]	50,2-42,2 (s, C7)	100,0
	155,1-150,8 (d, C2)	
	148,6-140,1 (s, C3)	
	195,0-191,8 (d, C14)	

Tabela 6. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
79[2,11EN]	154,6-122,8 (d, C2)	100,0
	148,6-134,0 (s, C3)	
	50,2-42,2 (s, C7)	
	148,1-141,8 (s, C11)	
	113,9-110,8 (t, C12)	
79[6(10)EN]	176,0-145,1 (s, C6)	83,3
	60,7-41,4 (s, C7)	
	176,6-132,8 (s, C10)	
	27,7-24,8 (d, C11)	
79[6(10)EN]	146,6-145,1 (s, C6)	100,0
	60,7-49,7 (s, C7)	
	32,5-27,3 (t, C9)	
	141,0-132,8 (s, C10)	
79[5,6EP]	56,0-29,1 (t, C5)	84,2
	85,5-81,5 (s, C6)	
	65,0-46,5 (s, C7)	
	58,9-50,9 (d, C10)	
	29,3-26,2 (d, C11)	
6[9EN]	41,0-36,0 (s, C5)	78,9
	47,0-31,2 (t, C6)	
	41,5-33,2 (d, C7)	
	39,9-22,6 (t, C8)	
	135,3-118,9 (d, C9)	
6[9,11EN]	144,3-138,6 (s, C10)	100,0
	41,0-38,7 (s, C5)	
	39,9-29,8 (t, C8)	
	135,3-118,9 (d, C9)	
	144,3-138,6 (s, C10)	
	154,6-148,0 (s, C11)	
	123,5-108,1 (t, C12)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
6[8OXO; 9,11EN]	50,5-43,2 (d, C7)	100,0
	198,5-197,6 (s, C8)	
	129,6-123,4 (d, C9)	
	167,3-160,6 (s, C10)	
	143,3-142,8 (s, C11)	
	144,3-113,5 (t, C12)	
6[7(11)EN; 8OXO]	139,8-127,0 (s, C7)	100,0
	205,3-191,6 (s, C8)	
	143,3-131,1 (s, C11)	
6[7(11),9EN; 8OXO]	128,1-126,0 (s, C7)	100,0
	192,6-190,6 (s, C8)	
	127,6-125,5 (d, C9)	
	167,1-164,0 (s, C10)	
	144,3-142,1 (s, C11)	
6[1EN; 3OXO]	148,6-145,5 (d, C1)	100,0
	131,6-122,9 (d, C2)	
	202,6-200,6 (s, C3)	
	55,2-47,2 (t, C4)	
	41,0-39,7 (s, C5)	
6[11EN; 8OXO]	54,5-43,2 (d, C7)	71,4
	209,8-197,6 (s, C8)	
	143,3-141,8 (s, C11)	
	144,3-113,5 (t, C12)	
6[8OXO; 9EN]	40,2-36,9 (s, C5)	71,4
	42,4-37,5 (t, C6)	
	50,5-43,2 (d, C7)	
	202,8-197,6 (s, C8)	
	129,6-123,4 (d, C9)	
	168,1-160,6 (s, C10)	
6[7,11EP]	42,7-41,7 (d, C4)	100,0
	38,5-37,2 (s, C5)	
	67,8-61,0 (s, C7)	
	72,0-64,0 (s, C11)	

Tabela 16. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
6[1,2EP]	58,2-55,9 (d, C1)	100,0
	57,9-50,2 (d, C2)	
	45,7-41,7 (d, C4)	
	38,5-36,9 (s, C5)	
6[1,10]EP	64,0-60,5 (d, C1)	100,0
	41,5-32,0 (d, C4)	
	45,0-35,9 (s, C5)	
	65,5-63,7 (s, C10)	
6[9EN]	32,5-30,1 (t, C1)	100,0
	39,2-38,5 (s, C5)	
	44,2-38,5 (d, C6)	
	41,5-37,7 (d, C7)	
	31,2-22,6 (t, C8)	
	122,9-120,0 (d, C9)	
6[1OH; 9EN]	144,3-138,6 (s, C10)	100,0
	75,5-67,1 (d, C1)	
	40,2-38,7 (s, C5)	
	129,3-118,9 (d, C9)	
6[3OR; 8OXO; 9EN]	141,3-140,0 (s, C10)	92,9
	73,5-68,1 (d, C1)	
	42,2-36,9 (s, C5)	
	202,8-190,6 (s, C8)	
	131,5-121,0 (d, C9)	
6[8,12FURANO]	169,1-160,6 (s, C10)	91,0
	51,4-35,2 (s, C5)	
	137,3-115,4 (s, C7)	
	164,1-144,8 (s, C8)	
	121,6-116,4 (s, C11)	
	145,5-137,0 (d, C12)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
6[8,12FURANO; 9OXO]	137,3-133,6 (s, C7)	100,0
	146,6-144,8 (s, C8)	
	186,5-183,8 (s, C9)	
	121,6-120,6 (s, C11)	
	145,5-144,3 (d, C12)	
6[1,10EP; 8,12FURANO]	63,4-59,0 (d, C1)	100,0
	120,0-117,0 (s, C7)	
	162,3-146,3 (s, C8)	
	65,9-62,7 (s, C10)	
	119,5-116,4 (s, C11)	
10[1(6),2,4,7,9EN]	140,1-137,6 (d, C12)	100,0
	132,8-114,3 (s, C1)	
	133,6-126,4 (s, C4)	
	125,0-115,8 (d, C5)	
	142,1-125,0 (s, C6)	
10[1(6),5,7,9EN; 7,11OXI]	144,8-130,3 (s, C7)	100,0
	127,3-111,0 (s, C10)	
	162,3-161,6 (s, C5)	
10[1(6),5,7,9EN; 2,3OXO]	127,4-125,5 (s, C6)	100,0
	126,9-119,0 (s, C7)	
	182,3-180,1 (s, C2)	
10[1(6),5,7,9EN; 2,3OXO]	180,3-177,8 (s, C3)	100,0
	116,3-112,1 (s, C4)	
	162,3-161,6 (s, C5)	
	127,4-125,5 (s, C6)	
	126,9-119,0 (s, C7)	
10[1(6),2,4,7,9EN; 2OR]	117,0-114,3 (s, C1)	100,0
	151,8-144,3 (s, C2)	
	129,3-125,0 (s, C6)	
	144,8-132,8 (s, C7)	
	113,0-111,0 (s, C10)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
10[1(6),2,4,7,9EN;2,8,9OR;14OXO]	151,8-144,3 (s, C2)	100,0
	146,5-141,8 (s, C8)	
	160,3-155,0 (s, C9)	
	113,0-111,0 (s, C10)	
	199,3-198,3 (d, C14)	
10[1(6),2,4EN]	142,1-126,5 (s, C1)	88,9
	135,1-120,5 (s, C4)	
	130,5-122,6 (d, C5)	
	142,1-131,3 (s, C6)	
	30,8 -27,2 (t, C9)	
	33,0 -26,7 (d, C10)	
10[1(6),2,4EN; 1OR]	128,6-126,5 (s, C1)	100,0
	157,1-150,8 (s, C2)	
	113,8-108,5 (d, C3)	
	135,1-119,5 (s, C4)	
	26,7 -26,6 (d, C10)	
10[1(6),2,4EN; 3OR]	142,1-132,1 (s, C1)	100,0
	113,0-108,4 (d, C2)	
	156,3-151,3 (s, C3)	
	123,5-120,5 (s, C4)	
	33,0 -32,5 (d, C10)	
10[2OXO; 1(6),7,9EN]	136,8-125,5 (s, C1)	100,0
	186,3-180,1 (s, C2)	
	132,3-125,5 (s, C6)	
	150,6-119,0 (s, C7)	
	146,5-115,8 (s, C10)	
10[1OH; 4EN]	72,6-70,6 (s, C1)	100,0
	31,2-26,7 (t, C2)	
	31,2-22,1 (t, C3)	
	135,1-133,6 (s, C4)	
	123,3-119,8 (d, C5)	
	49,2-39,9 (d, C6)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
10[1,8OXI; 4EN]	85,6-84,9 (s, C1)	100,0
	131,1-130,6 (s, C4)	
	125,1-124,8 (d, C5)	
	49,5-41,0 (d, C6)	
	78,0-77,5 (d, C8)	
10[4,11EN]	49,5 -28,7 (d, C1)	100,0
	141,3-129,1 (s, C4)	
	153,0-124,9 (d, C5)	
	152,8-143,3 (s, C11)	
	51,0-39,4 (d, C6)	
	45,4-36,5 (d, C7)	
10[11EN; 13OH]	125,3-108,1 (t, C12)	100,0
	44,4-42,7 (d, C7)	
	66,4-65,4 (t, C13)	
	111,8-108,1 (t, C12)	
10[1(10),4EN]	152,8-146,8 (s,C11)	100,0
	148,8-124,3 (s, C1)	
	137,6-124,0 (s, C4)	
	144,3-123,1 (d, C5)	
	41,0-39,2 (d, C6)	
10[5,11OXI; 5EN]	131,1-120,0 (s, C10)	100,0
	95,8-95,5 (s, C5)	
	166,8-166,3 (s, C11)	
10[1,9EN; 3OXO]	206,1-202,1 (s, C3)	100,0
	139,1-135,1 (d, C2)	
	161,1-157,1 (s, C1)	
	133,6-129,6 (s, C10)	
	122,1-118,1 (d, C9)	
10[3OXO; 4EN]	199,8-182,0 (s, C3)	100,0
	135,8-134,5 (s, C4)	
	146,8-137,8 (d, C5)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
10[4OH; 5EN]	69,3-67,6 (s, C4)	100,0
	131,6-128,1 (d, C5)	
	144,1-137,0 (s, C6)	
10[10NCS]	48,2-46,7 (d, C1)	100,0
	66,0-61,2 (s, C10)	
	42,7-37,7 (t, C9)	
	23,0-22,0 (t, C8)	
10[4EN; 11OH]	51,4-50,0 (d, C7)	100,0
	73,6-72,6 (s, C11)	
	46,5-38,0 (d, C6)	
	141,8-129,6 (s, C4)	
	154,5-122,1 (d, C5)	
10[11OH]	46,5-38,0 (d, C6)	100,0
	51,4-50,0 (d, C7)	
	23,7-22,8 (t, C8)	
	73,6-72,6 (s, C11)	
10[8,9OR; 10(14)EN]	79,1-78,9 (d, C9)	100,0
	79,1-79,0 (d, C9)	
	103,1-103,0 (t, C14)	
	153,3-152,1 (s, C10)	
10[4,10(14)EN; 8OH]	79,1-67,8 (d, C8)	100,0
	111,5-103,0 (t, C14)	
	153,0-148,3 (s, C10)	
	128,6-122,0 (d, C5)	
	139,8-134,1 (s, C4)	
10[4; 10(14)EN]	55,2-44,7 (d, C7)	100,0
	111,5-103,0 (t, C14)	
	154,3-148,3 (s, C10)	
	44,7-37,4 (d, C1)	
	44,9-39,7 (d, C6)	
	128,6-122,0 (d, C5)	
	139,8-133,8 (s, C4)	

Tabela 16. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
10[4EN; 7OR]	32,8-29,5 (d, C11)	100,0
	76,0-74,9 (s, C7)	
	44,7-40,2 (d, C6)	
	153,6-120,2 (d, C5)	
	141,1-129,6 (s, C4)	
10[6,10OH]	46,9-36,9 (t, C5)	100,0
	74,9-73,0 (s, C6)	
	54,9-54,0 (d, C1)	
	72,5 72,3 (s, C10)	
10[4,11EN; 13,15OR]	68,6-68,4 (t, C15)	100,0
	44,0-42,7 (d, C7)	
	66,1-65,4 (t, C13)	
	129,6-129,6 (d, C5)	
	132,8-132,8 (s, C4)	
	152,3-146,8 (s, C11)	
10[4EN;15OR]	111,8-108,8 (t, C12)	92,9
	69,3-67,3 (t, C15)	
	51,0-36,5 (d, C6)	
	141,3-132,1 (s, C4)	
10[4,11EN; 15OR]	129,6-124,3 (d, C5)	100,0
	68,6-67,4 (t, C15)	
	141,3-132,81 (s, C4)	
	129,6-125,5 (d, C5)	
	152,3-146,8 (s, C11)	
10[3,10OH; 4,11EN;13OXO;13OMe]	111,8-108,8 (t, C12)	100,0
	71,5-71,1 (s, C10)	
	131,1-128,6 (d, C5)	
	133,8-131,1 (s, C4)	
	73,8-70,5 (d, C3)	
	125,3-124,1 (t, C11)	
	144,1-143,3 (s, C12)	
	167,8-167,1 (s, C13)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
10[4EN; 15OXO; 15OR]	173,3-167,5 (s, C15)	100,0
	132,5-124,0 (s, C4)	
	144,8-138,5 (d, C5)	
10[4,9EN]	125,9-119,1 (d, C5)	100,0
	36,5-26,5 (d, C6)	
	39,2-36,7 (d, C1)	
	137,1-135,5 (s, C10)	
	123,8-119,5 (d, C9)	
10[4EN; 15OXO]	195,1-194,6 (d, C15)	100,0
	141,8-141,1 (s, C4)	
	154,5-153,0 (d, C5)	
56[8(10)EN]	53,5-48,2 (d, C4)	100,0
	51,7-41,2 (d, C9)	
	49,5-41,5 (d, C5)	
	29,8-27,2 (d, C11)	
	154,6-146,0 (s, C8)	
	110,5-103,5 (t, C10)	
56[3(14)EN]	53,5-48,0 (d, C4)	100,0
	53,5-41,5 (d, C5)	
	29,7-27,2 (d, C11)	
	130,1-117,0 (d, C14)	
	147,3-140,1 (s, C3)	
56[2OXO]	53,5-41,5 (d, C5)	100,0
	34,9-23,7 (t, C6)	
	29,3-27,3 (d, C11)	
	51,7-48,0 (d, C1)	
	219,3-182,1 (s, C2)	
75[6,10OXI]	53,5-53,5 (d, C1)	100,0
	76,4-73,4 (s, C10)	
	75,8-75,5 (d, C6)	
	67,8-67,6 (d, C5)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
75[10,11OXI]	44,0-35,7 (d, C7)	100,0
	76,8-74,5 (s, C11)	
	76,4-73,3 (s, C10)	
	31,1-30,6 (q, C12)	
75[2,8OR; 10,11OXI]	76,4-73,4 (s, C10)	100,0
	76,8-74,5 (s, C11)	
	44,0-39,9 (d, C7)	
	77,0-73,6 (d, C2)	
	71,8-64,3 (d, C8)	
75[5,11OXI]	92,5-90,4 (s, C5)	100,0
	81,8-80,5 (s, C11)	
	46,0-45,4 (d, C7)	
75[1,3,5,9EN]	145,3-144,1 (s, C1)	100,0
	135,1-134,5 (s, C4)	
	136,0-132,8 (s, C5)	
	134,6-133,1 (s, C10)	
75[1(10),2,4,6,8EN]	135,8-125,5 (d, C2)	100,0
	147,1-138,5 (s, C5)	
	149,3-135,6 (s, C7)	
	115,1-114,1 (d, C9)	
	139,1-135,5 (s, C10)	
75[7(11EN); 8OXO]	209,0-194,6 (s, C8)	100,0
	136,6-133,5 (s, C7)	
	155,3-133,8 (s, C11)	
	22,6-20,6 (q, C12)	
	23,0-22,0 (q, C13)	
75[1(10),11EN]	39,2-36,2 (d, C4)	100,0
	49,0-46,2 (d, C5)	
	51,2-42,7 (d, C7)	
	173,6-142,0 (s, C1)	
	135,8-125,5 (s, C10)	
	152,1-148,8 (s, C11)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
75[1(10)EN]	39,2-36,9 (d, C4)	100,0
	49,0-45,0 (d, C5)	
	34,9-28,0 (t, C6)	
	173,6-139,8 (s, C1)	
	135,8-121,6 (s, C10)	
75[1(10)EN; 14OXO; 14OR]	49,0-48,5 (d, C5)	100,0
	170,1-166,3 (s, C1)	
	126,0-125,5 (s, C10)	
	173,8-169,1 (s, C14)	
75[1(10),3EN; 2OXO]	171,0-146,1 (s, C10)	100,0
	136,0-132,8 (s, C1)	
	197,0-196,1 (s, C2)	
	133,6-132,6 (d, C3)	
	175,5-172,0 (s, C4)	
75[2OXO; 3,5EN]	205,5-205,5 (s, C2)	100,0
	130,8-130,0 (d, C3)	
	174,8-169,0 (s, C4)	
	143,3-143,3 (s, C5)	
	126,6-126,3 (d, C6)	
75[5,8OXI; 8OH]	52,7-51,7 (d, C1)	100,0
	86,9-84,6 (s, C5)	
	103,8-97,8 (s, C8)	
75[5,6EP]	71,0-70,8 (s, C5)	100,0
	60,5-59,7 (d, C6)	
75[5,6,11,12EP]	60,7-60,4 (s, C11)	100,0
	54,9-54,7 (t, C12)	
75[4OR; 10(14)EN]	54,0-42,7 (d, C1)	100,0
	59,5-47,2 (d, C5)	
	81,5-80,3 (s, C4)	
	111,0-108,0 (t, C14)	
	152,5-149,1 (s, C10)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
75[4,6OH; 10(14)EN]	80,8-80,3 (s, C4)	100,0
	72,5-71,6 (d, C6)	
	152,5-149,1 (s, C10)	
	111,0-108,0 (t, C14)	
75[1(10)EN; 11OH]	75,5-73,1 (s, C11)	100,0
	128,8-121,6 (s, C10)	
	148,3-139,8 (s, C1)	
75[3OXO; 4,11EN]	209,6-200,5 (s, C3)	100,0
	147,0-137,6 (s, C4)	
	176,6-171,1 (s, C5)	
	150,3-134,8 (s, C11)	
	125,0-109,0 (t, C12)	
75[1(5)EN]	36,2-34,2 (t, C2)	100,0
	36,7-33,4 (d, C10)	
	46,5-43,4 (d, C4)	
	141,1-136,0 (s, C5)	
	146,8-138,8 (s, C1)	
75[1(5)EN; 2OXO]	37,9-37,9 (d, C4)	100,0
	43,0-43,0 (t, C3)	
	178,0-177,0 (s, C5)	
	145,3-145,1 (s, C1)	
	208,5-208,1 (s, C2)	
75[1(5),6EN]	142,3-142,3 (s, C1)	100,0
	136,0-136,0 (s, C5)	
	117,5-117,5 (d, C6)	
	150,8-150,8 (s, C10)	
74[sem substituintes]	35,7-30,6 (s, C3)	100,0
	13,6-3,9 (t, C11)	
	19,7-4,3 (t, C12)	
	55,2-37,5 (s, C7)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
74[6OXO]	33,7-31,7 (s, C3)	100,0
	11,6-6,5 (t, C12)	
	9,0-6,5 (t, C11)	
	225,3-206,6 (s, C6)	
74[1OXO]	35,7-31,5 (t, C3)	100,0
	13,6-3,9 (t, C11)	
	11,6-4,3 (t, C12)	
	202,1-185,8 (s, C1)	
102[14,15OXI]	45,7-40,5 (s, C11)	100,0
	54,7-47,4 (s, C6)	
	52,4-42,0 (d, C7)	
	99,6-90,8 (d, C14)	
102[4EN]	44,4-40,5 (s, C11)	100,0
	56,2-47,4 (s, C6)	
	146,3-120,9 (d, C4)	
	161,3-140,1 (s, C5)	
41[sem substituintes]	41,0-40,0 (s, C11)	80,0
	54,2-37,5 (s, C10)	
	57,7-38,2 (d, C7)	
	43,7-34,2 (d, C5)	
	25,7-23,1 (q, C15)	
	27,7-25,7 (q, C14)	
125[sem substituintes]	40,0-37,0 (d, C4)	100,0
	48,0-44,0 (s, C7)	
	29,0-25,0 (s, C1)	
109[sem substituintes]	44,0-38,5 (s, C1)	100,0
	65,5-63,5 (d, C11)	
	53,2-49,2 (s, C4)	
109[9(12)EN]	44,0-38,5 (s, C1)	100,0
	65,5-63,5 (d, C11)	
	53,2-49,2 (s, C4)	
	161,5-159,8 (s, C9)	
	109,0-107,5 (t, C12)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
109[8,10OH]	44,0-38,5 (s, C1)	100,0
	65,5-63,5 (d, C11)	
	53,2-49,2 (s, C4)	
	73,8-72,4 (d, C8)	
	89,9-86,0 (s, C10)	
110[6,7EP]	48,5-45,7 (s, C3)	100,0
	63,7-60,9 (d, C6)	
	76,5-73,5 (s, C7)	
	53,2-43,7 (s, C11)	
108[1EN]	44,2-37,0 (s, C6)	100,0
	47,0-40,5 (s, C10)	
	147,6-138,3 (s, C1)	
	130,6-127,1 (s, C2)	
119[sem substituintes]	59,2-54,7 (s, C4)	100,0
	73,5-63,0 (s, C8)	
	65,1-43,0 (d, C1)	
	34,9-23,2 (t, C11)	
119[5OXO]	59,2-58,0 (s, C4)	100,0
	68,3-63,0 (s, C8)	
	213,8-208,1 (s, C5)	
119[13OXO; 13OR]	59,2-57,5 (s, C4)	100,0
	73,5-63,0 (s, C8)	
	164,8-159,1 (s, C13)	
119[6EN]	59,2-54,7 (s, C4)	100,0
	73,5-67,3 (s, C8)	
	188,6-157,3 (s, C7)	
	133,3-127,0 (s, C6)	
119[5EN]	57,7-56,5 (s, C4)	100,0
	66,1-64,4 (s, C8)	
	133,6-107,0 (d, C5)	
	142,5-133,6 (s, C6)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
78[sem substituintes]	28,2-25,6 (t, C2)	100,0
	70,0-61,7 (s, C1)	
	43,5-41,0 (s, C11)	
	63,0-47,2 (d, C7)	
121[sem substituintes]	66,3-51,9 (s, C1)	66,7
	61,5-56,0 (d, C5)	
	48,0-42,9 (s, C6)	
121[8OH]	54,0-52,5 (s, C1)	100,0
	44,0-42,9 (s, C6)	
	75,1-74,0 (s, C8)	
121[8EN]	66,3-51,9 (s, C1)	100,0
	48,0-44,0 (s, C6)	
	165,6-140,0 (s, C8)	
	125,8-119,0 (d, C9)	
92[sem substituintes]	68,5-45,9 (d, C2)	100,0
	65,0-39,5 (d, C11)	
	40,9-37,0 (s, C10)	
	40,4-35,2 (s, C6)	
35[sem substituintes]	44,7-22,8 (d, C6)	100,0
	39,5-16,7 (d, C7)	
	35,2-17,8 (s, C11)	
	40,4-31,1 (d, C4)	
	39,5-36,2 (s, C5)	
35[1(10)EN]	38,9-36,2 (s, C5)	100,0
	44,7-29,8 (d, C6)	
	30,7-16,7 (d, C7)	
	35,2-18,7 (s, C11)	
	136,3-116,1 (d, C1)	
	174,3-142,1 (s, C10)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
35[12OXO]	36,7-36,2 (s, C5)	100,0
	44,7-32,4 (d, C6)	
	30,7-20,7 (d, C7)	
	35,2-34,5 (s, C11)	
	205,0-202,8 (d, C12)	
35[9EN]	39,5-36,2 (s, C5)	100,0
	40,4-32,0 (d, C6)	
	36,5-20,7 (d, C7)	
	34,5-17,8 (s, C11)	
	167,0-141,0 (s, C10)	
35[1,10EP]	127,3-117,4 (d, C9)	100,0
	66,0-58,5 (d, C1)	
	64,6-63,7 (s, C10)	
	36,5-36,2 (s, C5)	
	44,0-22,8 (d, C6)	
35[1(10)EN; 2OXO]	39,5-35,4 (d, C7)	100,0
	31,0-21,0 (s, C11)	
	27,7-18,8 (s, C11)	
	174,3-162,8 (s, C10)	
	129,6-122,5 (d, C1)	
35[8OXO]	199,5-199,1 (s, C2)	100,0
	38,9-36,2 (s, C5)	
	34,0-32,0 (d, C6)	
	26,1-16,7 (d, C7)	
	39,5-36,5 (s, C5)	
35[8OXO]	44,0-39,2 (d, C6)	100,0
	39,5-35,5 (d, C7)	
	31,0-24,2 (s, C11)	
	197,1-188,8 (s, C8)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
48[sem substituintes]	42,4-41,7 (d, C9)	80,0
	20,3-19,7 (s, C10)	
	19,5-19,0 (t, C11)	
	45,0-42,0 (s, C7)	
	23,2-22,7 (q, C14)	
76[1(10)EN; 2OXO]	46,0-42,0 (s, C5)	100,0
	209,0-207,0 (s, C2)	
	155,0-153,0 (s, C1)	
	139,0-136,0 (s, C10)	
21[8,12FURANO]	134,1-119,9 (s, C7)	100,0
	154,3-136,3 (s, C8)	
	121,9-116,1 (s, C11)	
	147,0-140,6 (d, C12)	
120[sem substituintes]	58,0-56,2 (s, C4)	100,0
	53,0-52,0 (d, C7)	
	51,5-47,4 (s, C6)	
36[sem substituintes]	23,2-19,0 (d, C6)	100,0
	29,6-19,3 (d, C7)	
	36,4-33,2 (s, C10)	
	19,0-17,7 (s, C11)	
117[1OXO; 2EN]	43,2-35,2 (s, C7)	100,0
	46,0-37,5 (s, C11)	
	196,6-192,1 (d, C1)	
117[2(4)EN]	52,2-39,7 (s, C7)	100,0
	47,5-38,5 (s, C11)	
	136,8-123,0 (s, C2)	
	164,5-127,8 (s, C4)	
117[2EN]	43,2-34,0 (s, C7)	100,0
	46,0-37,5 (s, C11)	
	158,8-131,3 (s, C2)	
	159,1-132,6 (d, C3)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
117[4,5OR]	43,2-34,0 (s, C7)	100,0
	46,0-37,5 (s, C11)	
	82,0-74,3 (s, C4)	
	78,6-72,5 (d, C5)	
117[1,3OR]	52,2-37,0 (s, C7)	100,0
	40,4-38,5 (s, C11)	
	67,9-58,5 (t, C1)	
	75,6-69,3 (d, C3)	
117[1OR]	67,9-58,5 (t, C1)	91,0
	52,2-34,0 (s, C7)	
	43,2-38,5 (s, C11)	
117[1,4,5OR]	38,9-34,0 (s, C7)	100,0
	43,2-38,7 (s, C11)	
	67,5-63,0 (t, C1)	
	82,0-76,3 (s, C4)	
	78,6-72,5 (d, C5)	
117[4,5,10OR]	37,0-35,2 (s, C7)	100,0
	46,0-40,7 (s, C11)	
	77,3-74,3 (s, C4)	
	77,1-72,5 (d, C5)	
	83,0-79,5 (d, C10)	
117[10OR]	49,7-35,2 (s, C7)	92,0
	47,5-40,7 (s, C11)	
	83,0-79,5 (d, C10)	
117[4,5,10,13OR]	77,3-75,1 (s, C4)	100,0
	75,4-72,5 (d, C5)	
	83,0-79,5 (d, C10)	
	77,5-74,8 (s, C13)	
	37,0-35,7 (s, C7)	
	46,0-40,7 (s, C11)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
93[1OXO,]	50,0-44,4 (d, C4)	100,0
	41,9-33,7 (s, C6)	
	64,3-44,0 (s, C10)	
	212,1-200,8 (s, C1)	
93[1OXO; 2EN]	41,9-33,7 (s, C6)	100,0
	64,3-54,5 (s, C10)	
	172,3-169,3 (s, C3)	
	122,9-122,0 (d, C2)	
	204,6-200,8 (s, C1)	
93[2OXO; 3(12)EN]	200,6-197,8 (s, C2)	100,0
	150,5-147,3 (s, C3)	
	118,1-115,4 (t, C12)	
	36,5-33,0 (s, C6)	
	44,0-42,4 (s, C10)	
93[1,9OR; 2EN]	76,5-74,8 (d, C9)	100,0
	150,5-148,1 (s, C3)	
	120,8-117,5 (d, C2)	
	75,6-74,0 (d, C1)	
93[7,8,9OR]	36,5-35,0 (s, C6)	100,0
	55,4-44,0 (s, C10)	
	75,0-70,5 (d, C1)	
	71,5-68,6 (d, C8)	
	77,1-73,6 (d, C9)	
93[7,9OR]	74,8-64,8 (d, C7)	94,0
	36,7-32,0 (t, C8)	
	76,5-73,0 (d, C9)	
	41,9-35,2 (s, C6)	
	57,2-45,5 (s, C10)	
128[1,3EN]	48,4-39,5 (s, C10)	100,0
	114,8-109,8 (t, C2)	
	150,3-136,8 (d, C1)	
	130,1-110,6 (t, C3)	
	148,0-132,6 (s, C4)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
128[6,12OXI; 12OR]	78,5-77,4 (d, C6)	100,0
	54,0-53,4 (d, C7)	
	43,0-41,0 (d, C11)	
	109,6-98,5 (d, C12)	
128[1,3,11EN]	150,3-136,8 (d, C1)	87,5
	115,0-110,8 (t, C3)	
	147,6-139,3 (s, C4)	
	150,3-137,8 (s, C11)	
	128,3-108,3 (t, C12)	
126[sem substituintes]	46,2-44,9 (s, C7)	100,0
	51,7-46,9 (d, C2)	
	37,0-34,2 (t, C3)	
	46,5-44,9 (d, C4)	
13[7EN]	40,7-29,6 (s, C4)	94,0
	42,2-32,9 (s, C10)	
	157,1-117,0 (d, C7)	
	143,8-127,1 (s, C8)	
13[8(12)EN]	54,2-33,4 (s, C4)	100,0
	39,7-37,2 (s, C10)	
	148,3-146,1 (s, C8)	
	110,9-106,0 (t, C12)	
13[8(12)EN; 11OR]	54,2-33,4 (s, C4)	100,0
	39,7-37,2 (s, C10)	
	148,3-146,1 (s, C8)	
	110,9-106,0 (t, C12)	
	73,6-58,0 (t, C11)	
13[7EN; 9OH]	34,9-33,0 (s, C4)	100,0
	41,7-39,9 (s, C10)	
	82,0-74,6 (s, C9)	
	143,8-133,8 (s, C8)	
	157,1-121,1 (d, C7)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
13[7EN; 11,12OXO]	37,7-29,6 (s, C4)	100,0
	42,2-36,2 (s, C10)	
	157,1-148,5 (d, C7)	
	141,3-137,3 (s, C8)	
	202,3-192,5 (d, C11)	
	202,0-192,5 (d, C12)	
13[7EN; 3OR]	40,7-34,0 (s, C4)	100,0
	80,5-75,6 (d, C3)	
	37,5-32,9 (s, C10)	
	155,3-120,9 (d, C7)	
	138,3-127,1 (s, C8)	
13[3OR; 8(12)EN]	79,0-75,0 (d, C3)	90,0
	54,2-36,5 (s, C4)	
	39,7-37,2 (s, C10)	
	148,3-146,1 (s, C8)	
	110,9-107,6 (t, C12)	
13[3OR]	80,5-75,0 (d, C3)	100,0
	54,2-34,0 (s, C4)	
	64,5-37,0 (d, C5)	
	39,7-33,2 (s, C10)	
	60,7-50,5 (d, C9)	
87[10OR]	30,1-22,3 (d, C6)	100,0
	31,0-22,6 (d, C7)	
	26,3-18,3 (s, C11)	
	48,2-37,7 (d, C5)	
	58,5-52,5 (d, C1)	
	82,9-71,8 (s, C10)	
87[10,14OH]	76,4-75,0 (s, C10)	100,0
	72,1-70,8 (t, C14)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
87[1,5,6,7 sem substituintes]	31,3-21,8 (d, C6)	90,7
	31,7-22,6 (d, C7)	
	26,3-17,2 (s, C11)	
	56,4-37,7 (d, C5)	
	58,5-47,0 (d, C1)	
87[1,4,5,6,7 sem substituintes]	29,5-21,8 (d, C6)	100,0
	31,0-22,6 (d, C7)	
	26,3-17,2 (s, C11)	
	44,0-37,7 (d, C5)	
	58,5-49,9 (d, C1)	
87[10(14)EN]	39,5-34,0 (d, C4)	100,0
	31,3-23,6 (d, C6)	
	31,7-23,7 (d, C7)	
	20,7-17,2 (s, C11)	
	157,5-147,6 (s, C10)	
87[9EN]	110,3-101,9 (t, C14)	100,0
	26,7-21,8 (d, C6)	
	29,0-26,3 (d, C7)	
	18,8 18,0 (s, C11)	
	122,4-121,8 (d, C9)	
87[4,10OH]	139,3-138,8 (s, C10)	100,0
	30,1-24,7 (d, C6)	
	28,7-26,2 (d, C7)	
	20,7-18,6 (s, C11)	
	82,0-80,0 (s, C4)	
87[1(10)EN]	75,3-71,8 (s, C10)	100,0
	30,7-27,1 (d, C6)	
	30,8-25,7 (d, C7)	
	25,0-18,6 (s, C11)	
	150,1-139,8 (s, C1)	
	136,3-124,3 (s, C10)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
87[3OXO; 4EN]	28,3-27,1 (d, C6)	100,0
	31,6-30,8 (d, C7)	
	25,8-25,0 (s, C11)	
	208,1-202,5 (s, C3)	
	149,3-140,1 (s, C4)	
	176,5-166,1 (s, C5)	
87[1(5),3EN]	26,0-24,0 (d, C6)	100,0
	36,0-34,0 (d, C7)	
	22,0-19,0 (s, C11)	
	125,0-122,0 (d, C3)	
	145,0-137,0 (s, C4)	
	146,0-137,0 (s, C5)	
34[sem substituinte]	147,0-144,0 (s, C1)	100,0
	35,0-32,0 (s, C1)	
	42,0-36,0 (d, C5)	
90[sem substituintes]	27,0-21,0 (d, C6)	100,0
	37,9-33,4 (s, C1)	
	31,5-30,7 (d, C5)	
	26,1-20,2 (d, C6)	
	50,2-49,4 (d, C7)	
111[sem substituintes]	39,5-35,9 (d, C10)	100,0
	57,0-55,0 (d, C10)	
	54,5-45,2 (d, C1)	
111[5OXO; 3EN]	50,4-45,7 (s, C7)	100,0
	49,0-45,0 (s, C7)	
	182,0-178,0 (s, C3)	
	137,0-131,0 (d, C4)	
111[3,15EP; 6OR]	213,0-210,0 (s, C5)	100,0
	48,0-44,0 (d, C7)	
	52,0-48,0 (s, C1)	
	67,0-63,0 (s, C3)	
	59,0-55,0 (t, C15)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
116[sem substituintes]	25,8-22,6 (s, C1)	100,0
	31,7-26,3 (d, C11)	
	32,2-27,1 (d, C4)	
	45,7-42,5 (d, C5)	
134[1,6,10EN]	121,6-110,3 (t, C1)	92,0
	146,1-134,6 (d, C2)	
	131,1-122,0 (d, C6)	
	139,8-129,3 (s, C7)	
	129,3-119,0 (d, C10)	
	155,6-129,8 (s, C11)	
134[1EN; 3OH]	74,3-72,0 (s, C3)	96,7
	47,5-25,7 (t, C4)	
	112,6-111,0 (t, C1)	
	147,1-143,6 (d, C2)	
134[1EN; 3,7OXI]	73,6-73,0 (s, C7)	100,0
	82,4-77,0 (s, C3)	
	112,5-110,0 (t, C1)	
	147,3-144,6 (d, C2)	
134[1EN; 3,6OXI]	84,4-80,3 (d, C6)	100,0
	84,5-82,4 (s, C3)	
	144,3-143,8 (d, C2)	
	111,6-111,0 (t, C1)	
134[1EN]	121,6-110,0 (t, C1)	100,0
	147,3-134,6 (d, C2)	
134[9,12FURANO]	106,6-106,0 (d, C10)	100,0
	119,9-119,1 (s, C11)	
	156,8-155,0 (s, C9)	
	141,3-129,6 (d, C12)	
134[1,5FURANO]	111,9-110,9 (d, C2)	100,0
	124,8-120,6 (s, C3)	
	142,6-140,5 (d, C1)	
	142,8-133,8 (d, C15)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
134[2,6,10EN]	127,0-119,6 (d, C2)	100,0
	142,3-136,1 (s, C3)	
	128,6-122,1 (d, C6)	
	163,3-130,0 (s, C7)	
	131,3-123,0 (d, C10)	
	155,5-130,8 (s, C11)	
134[1EN; 5,9OXI]	70,9-65,8 (d, C5)	100,0
	72,3-69,8 (d, C9)	
	112,6-111,0 (t, C1)	
	146,1-144,5 (d, C2)	
134[1,6EN]	121,6-110,3 (t, C1)	85,0
	147,1-134,6 (d, C2)	
	131,1-122,0 (d, C6)	
	139,8-129,3 (s, C7)	
134[1OR; 2,6EN]	70,3-58,5 (t, C1)	96,3
	126,3-118,1 (d, C2)	
	142,3-136,6 (s, C3)	
	128,6-123,8 (d, C6)	
	136,5-130,0 (s, C7)	
134[9OXO; 10EN]	200,3-198,8 (s, C9)	100,0
	129,1-123,0 (d, C10)	
	158,3-155,3 (s, C11)	
38[sem substituintes]	33,9-31,2 (s, C4)	100,0
	17,2-4,5 (t, C11)	
	41,4-34,7 (s, C10)	
	39,0-33,2 (s, C5)	
	27,3-23,6 (d, C6)	
58[sem substituintes]	38,0-34,0 (s, C4)	100,0
	50,0-43,0 (s, C5)	
	55,0-47,0 (s, C9)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
114[sem substituintes]	44,5-34,7 (s, C4)	100,0
	47,5-37,4 (s, C1)	
	36,7-30,2 (t, C12)	
	38,2-34,4 (s, C8)	
90[sem substituintes]	39,0-32,0 (s, C1)	100,0
	33,0-30,0 (d, C5)	
	27,0-20,0 (d, C6)	
	51,0-48,0 (d, C7)	
	39,5-35,9 (d, C10)	
115[sem substituintes]	59,0-55,0 (s, C4)	100,0
	66,0-57,0 (s, C8)	
	67,0-49,0 (s, C7)	
22[1(10)EN; 9OXO]	139,3-130,0 (d, C1)	100,0
	155,6-140,0 (s, C10)	
	200,6-187,8 (s, C9)	
	44,7-39,0 (s, C5)	
	59,5-48,5 (d, C6)	
22[7,8EP]	47,0-42,0 (s, C5)	100,0
	52,0-47,0 (d, C6)	
	55,0-52,0 (d, C7)	
	57,0-55,0 (d, C8)	
23[1,10EP]	58,0-56,0 (d, C1)	100,0
	63,0-60,0 (s, C10)	
	44,0-40,0 (s, C5)	
42[sem substituinte]	37,2-23,3 (s, C3)	100,0
	40,5-31,2 (s, C6)	
	37,9-34,5 (s, C11)	
43[4,6,8EN]	57,0-45,0 (s, C2)	100,0
	147,0-144,0 (s, C5)	
	139,0-136,0 (s, C7)	
	155,0-151,0 (s, C9)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
44[4,6,8EN]	55,5-33,9 (d, C2)	100,0
	146,8-134,8 (s, C5)	
	139,3-132,6 (s, C7)	
	157,8-141,5 (s, C9)	
39[sem substituintes]	30,0-26,0 (d, C1)	100,0
	18,0-9,0 (t, C2)	
	28,0-22,0 (d, C3)	
	46,0-40,0 (s, C10)	
39[8,12FURANO]	29,1-27,2 (d, C1)	100,0
	16,7-10,8 (t, C2)	
	26,7-23,1 (d, C3)	
	154,3-152,5 (s, C8)	
	120,0-119,0 (s, C11)	
55[sem substituintes]	139,0-138,0 (d, C12)	100,0
	40,2-38,4 (s, C6)	
	55,7-49,0 (t, C7)	
55[1(9)EN; 10OXO]	68,0-45,2 (s, C8)	100,0
	40,2-38,4 (s, C6)	
	68,0-45,2 (s, C8)	
	169,0-157,0 (s, C9)	
	138,1-131,1 (s, C1)	
55[4OR]	192,3-190,1 (d, C10)	100,0
	40,2-38,4 (s, C6)	
	68,0-45,2 (s, C8)	
55[9OR]	72,8-69,3 (d, C4)	100,0
	40,0-38,4 (s, C6)	
	59,0-45,2 (s, C8)	
55[10,15OXI; 10OR]	89,5-82,5 (s, C9)	100,0
	45,5-45,2 (s, C8)	
	67,6-67,1 (t, C15)	
	98,6-92,1 (d, C10)	
	38,9-38,4 (s, C6)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
55[14OXO]	40,0-39,4 (s, C6)	100,0
	68,0-59,0 (s, C8)	
	206,6-198,3 (d, C14)	
55[14OXO; 14OMe]	40,2-38,5 (s, C6)	100,0
	55,0-51,0 (s, C8)	
	179,0-173,8 (s, C15)	
135[1,3EN; 2,3OXI]	130,0-127,0 (d, C1)	100,0
	141,0-137,0 (s, C3)	
	156,0-154,0 (s, C4)	
	139,0-135,0 (s, C2)	
103[sem substituintes]	65,0-62,0 (s, C4)	100,0
	55,0-52,0 (s, C7)	
	42,0-39,0 (s, C11)	
99[sem substituintes]	48,0-38,0 (s, C6)	100,0
	40,0-36,0 (s, C7)	
	29,0-25,0 (t, C5)	
	39,0-35,0 (s, C11)	
133[1,4OXI; 2EN; 2,5OXI]	46,0-44,0 (s, C10)	100,0
	96,0-94,0 (s, C5)	
	95,0-92,0 (s, C4)	
	76,0-73,0 (t, C1)	
132[5,6OXI]	91,0-86,0 (s, C5)	100,0
	83,0-80,0 (s, C6)	
	52,0-46,0 (s, C10)	
67[6EN]	51,0-48,0 (s, C5)	100,0
	128,0-124,0 (d, C6)	
	145,0-142,0 (s, C7)	
130[4EN]	127,0-124,0 (s, C4)	100,0
	132,0-129,0 (s, C5)	
	43,0-41,0 (s, C9)	
54[3OXO]	51,0-44,0 (s, C8)	100,0
	69,0-65,0 (s, C9)	
	213,0-207,0 (s, C3)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
2-2'-Bis-Bisabolano 141[1,4,16,19ÓXO; 2,5,17,20EN]	185,0-180,0 (s, C1)	100,0
	142,0-139,0 (s, C2)	
	186,0-183,0 (s, C4)	
	126,0-122,0 (s, C6)	
144[10,17EN; 16OXO; 17OH]	127,0-122,0 (d, C10)	100,0
	135,0-130,0 (s, C11)	
	165,0-159,0 (s, C16)	
	105,0-100,0 (s, C17)	
	154,0-150,0 (s, C24)	
6-8-Guaiano 89[sem substituintes]	164,0-158,0 (s, C18)	100,0
	15,0-12,0 (d, C6)	
	25,0-21,0 (d, C7)	
Trifarano 40[sem substituintes]	13,0-10,0 (d, C8)	100,0
	51,2-40,7 (s, C3)	
	41,0-39,0 (s, C8)	
	49,0-46,0 (d, C4)	
40[9EN]	42,0-40,0 (d, C7)	100,0
	51,2-40,7 (s, C3)	
	41,0-39,0 (s, C8)	
	49,0-46,0 (d, C4)	
	42,0-40,0 (d, C7)	
	152,6-150,3 (s, C9)	
Ipionano 69[4OXO]	108,5-106,5 (t, C10)	100,0
	48,0-45,0 (s, C10)	
	215,0-213,0 (s, C14)	
6-8',15-9'-Bis-Lindenano 145[sem substituintes]	58,0-54,0 (d, C3)	100,0
	52,0-49,0 (s, C10)	
	27,0-24,0 (d, C1)	
	17,0-15,0 (t, C2)	
	26,0-24,0 (d, C3)	
	43,0-41,0 (s, C25)	
	25,0-23,0 (d, C16)	
	18,0-16,0 (t, C17)	
	25,0-23,0 (d, C18)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
25[1(14)EN]	147,5-141,0 (s, C1)	100,0
	53,9-38,2 (s, C5)	
	50,4-44,0 (s, C6)	
	117,9-113,8 (t, C14)	
25[1EN; 3OXO]	201,5-190,1 (s, C3)	100,0
	127,8-126,5 (d, C2)	
	174,8-166,5 (s, C1)	
	44,7-40,4 (s, C5)	
	49,5-43,0 (s, C6)	
138[5,6EP]	36,0-34,0 (s, C1)	100,0
	67,5-63,0 (s, C5)	
	71,5-68,0 (s, C6)	
138[5,10OXI]	41,4-40,7 (s, C1)	100,0
	53,7-51,7 (d, C6)	
	78,3-77,5 (s, C5)	
	71,0-66,0 (d, C10)	
138[5(14)EN]	39,0-35,0 (s, C1)	100,0
	54,2-51,7 (d, C6)	
	151,8-145,3 (s, C5)	
	110,0-108,9 (t, C14)	
138[9EN; 11OXO; 11OR]	49,0-34,5 (s, C1)	100,0
	160,1-149,1 (s, C9)	
	130,3-115,1 (d, C10)	
	167,3-166,1 (s, C11)	
138[7,9EN]	137,1-123,0 (d, C7)	100,0
	137,3-117,4 (d, C8)	
	153,0-135,0 (s, C9)	
	130,5-117,5 (d, C10)	
	49,0-34,5 (s, C1)	
138[8EN]	41,4-35,0 (s, C1)	100,0
	54,0-51,7 (d, C6)	
	156,6-120,6 (d, C8)	
	142,6-133,1 (s, C9)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
129[9,15OXO; 15OR]	33,5-26,3 (d, C7)	100,0
	181,3-167,0 (s, C15)	
	213,1-200,0 (s, C9)	
129[9OXO; 10EN]	55,4-48,2 (t, C8)	100,0
	201,0-198,6 (s, C9)	
	125,0-123,0 (d, C10)	
	155,8-154,0 (s, C11)	
129[7,11OXI]	79,5-73,0 (s, C7)	100,0
	79,3-74,0 (s, C11)	
	31,2-24,0 (q, C12)	
	31,0-23,3 (q, C13)	
129[1,3,5,10EN; 1OR]	157,1-136,6 (s, C1)	100,0
	137,6-121,3 (s, C3)	
	139,5-125,9 (s, C6)	
	125,3-122,0 (d, C10)	
	132,6-130,3 (s, C11)	
129[2,10EN]	51,2-30,2 (d, C6)	90,9
	36,0-25,6 (d, C7)	
	141,8-121,3 (d, C2)	
	161,5-129,8 (s, C3)	
	154,8-120,4 (d, C10)	
	155,8-129,6 (s, C11)	
129[1OH; 2,10EN]	37,0-30,6 (d, C7)	100,0
	72,5-68,0 (d, C1)	
	154,8-124,3 (d, C10)	
	139,3-129,6 (s, C11)	
	141,8-119,0 (d, C2)	
	140,5-131,6 (s, C3)	
129[2,7(14)EN]	41,2-39,7 (d, C6)	100,0
	144,8-120,6 (d, C2)	
	150,8-133,6 (s, C3)	
	154,3-135,3 (s, C7)	
	109,5-107,0 (t, C14)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
129[1OXO; 2,10EN]	201,1-186,6 (s, C1)	90,0
	133,6-127,0 (d, C2)	
	161,5-144,6 (s, C3)	
	153,1-123,5 (d, C10)	
	155,8-130,0 (s, C11)	
105[1(10),4EN]	54,7-51,9 (d, C7)	100,0
	133,6-127,0 (d, C5)	
	134,1-129,5 (s, C4)	
	135,5-132,8 (s, C10)	
	132,0-127,5 (d, C1)	
105[1(10); 4,5EP]	72,0-64,3 (d, C5)	100,0
	60,5-59,0 (s, C4)	
	129,6-121,9 (d, C1)	
	140,8-130,4 (s, C10)	
105[1,10; 4,5EP]	59,9-56,0 (s, C4)	100,0
	66,9-61,7 (d, C5)	
	66,3-60,9 (d, C1)	
	62,9-61,4 (s, C10)	
105[4(15); 10(14)EN]	146,8-139,1 (s, C10)	100,0
	117,9-110,5 (t, C14)	
	153,5-145,5 (s, C4)	
	119,4-112,8 (t, C15)	
105[1(10),7(11)EN; 8OXO]	207,1-204,3 (s, C8)	100,0
	156,5-126,6 (s, C7)	
	139,8-130,3 (s, C11)	
	138,1-130,0 (s, C10)	
	133,8-129,6 (d, C1)	
105[1(10),4(15)EN]	130,0-122,4 (d, C1)	100,0
	163,3-133,5 (s, C10)	
	153,3-142,3 (s, C4)	
	122,5-109,0 (t, C15)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
105[1(10),4EN; 8,12FURANO]	161,3-148,6 (s, C8)	100,0
	131,1-128,8 (d, C1)	
	136,0-127,8 (s, C10)	
	140,6-121,9 (s, C4)	
	129,1-123,8 (d, C5)	
51[1(6)EN; 7OXO]	33,0-30,0 (s, C7)	100,0
	185,0-172,0 (s, C1)	
	137,0-135,0 (s, C6)	
	206,1-201,8 (s, C7)	
118[sem substituintes]	57,9-49,4 (s, C4)	100,0
	40,5-39,4 (s, C6)	
	77,0-68,5 (s, C8)	
	64,0-61,0 (d, C7)	
131[8(14)EN]	33,7-33,5 (s, C11)	100,0
	151,1-150,6 (s, C8)	
	107,4-107,0 (t, C14)	
131[sem substituintes]	48,9-47,7 (d, C1)	100,0
	41,7-41,5 (d, C9)	
	33,7-33,5 (s, C11)	
131[5OXO; 5OR]	33,7-33,5 (s, C11)	100,0
	41,7-41,5 (d, C9)	
	178,8-173,6 (s, C5)	
137[10(13)EN; 11,12FURANO]	37,0-33,0 (s, C4)	100,0
	150,0-145,0 (s, C10)	
	111,0-107,0 (t, C13)	
	131,0-121,0 (s, C8)	
	145,0-141,0 (d, C12)	
31[1,3FURANO]	147,0-138,0 (d, C11)	100,0
	36,0-30,0 (s, C11)	
	148,0-146,0 (s, C3)	
	126,0-124,0 (s, C15)	
	142,0-140,0 (d, C1)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
60[7OXO; 10OH]	55,0-52,0 (s, C4)	100,0
	31,0-28,0 (d, C5)	
	83,0-80,0 (s, C10)	
	225,0-207,0 (s, C7)	
83[2,7(13)EN; 12OXO]	39,0-36,0 (s, C11)	100,0
	171,0-167,0 (s, C2)	
	133,0-130,1 (s, C3)	
	145,0-141,0 (s, C7)	
	113,0-111,0 (t, C13)	
140[3,19; 7,21OXI; 16OXO]	86,0-84,0 (s, C7)	100,0
	80,0-75,0 (s, C3)	
	154,0-151,0 (s, C19)	
	162,0-158,0 (s, C21)	
	156,0-154,0 (s, C23)	
	163,0-161,0 (s, C16)	
52[sem substituintes]	62,5-44,2 (s, C8)	100,0
	59,2-47,7 (s, C9)	
	45,0-28,6 (d, C1)	
52[4(15)EN]	61,7-45,7 (s, C9)	100,0
	59,2-50,2 (s, C8)	
	146,3-139,1 (s, C4)	
	108,5-106,4 (t, C15)	
52[6,11FURANO]	120,5-111,4 (s, C5)	100,0
	150,8-147,0 (s, C6)	
	110,5-106,6 (d, C10)	
	143,1-141,1 (d, C11)	
53[4OXO; 6,11FURANO]	61,7-59,9 (s, C8)	100,0
	58,5-52,5 (s, C9)	
	197,3-193,8 (s, C4)	
	117,4-116,8 (s, C5)	
	163,1-162,3 (s, C6)	
	107,5-107,0 (d, C10)	
	144,3-144,0 (d, C11)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
97[2OR; 2,3OXI; 3EN]	92,5-90,3 (d, C2)	100,0
	29,6-18,7 (s, C11)	
	153,3-140,1 (d, C3)	
	116,5-113,3 (s, C4)	
97[10(14)EN]	20,1-19,5 (s, C11)	100,0
	148,6-146,8 (s, C10)	
	116,9-115,0 (t, C14)	
97[10,14EP]	61,5-59,2 (s, C10)	100,0
	57,4-51,5 (t, C14)	
	21,7-18,5 (s, C11)	
97[2,15OR; 2,3OXI]	29,6-18,7 (s, C11)	100,0
	63,5-63,0 (t, C15)	
	92,5-90,3 (d, C2)	
97[2,3OXI; 3EN]	29,6-18,7 (s, C11)	94,0
	153,3-133,8 (d, C3)	
	124,5-111,9 (s, C4)	
124 [sem substituintes]	51,0-48,0 (s, C4)	100,0
	40,0-33,0 (s, C9)	
	41,0-38,0 (d, C9)	
139[6,9OXI]	90,6-86,3 (s, C6)	100,0
	83,8-75,4 (s, C9)	
139[10,11IN]	90,0-87,0 (s, C10)	100,0
	72,0-68,0 (d, C11)	
139[4,6EN]	126,1-123,0 (d, C4)	100,0
	131,3-130,6 (s, C5)	
	146,6-142,3 (s, C6)	
	118,6-116,0 (d, C7)	
139[4EN; 6,9OXI]	127,5-122,9 (d, C4)	100,0
	140,3-132,6 (s, C5)	
	90,6-86,3 (s, C6)	
	83,8-75,4 (s, C9)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
95[1,3,5EN; 6OR]	143,8-143,6 (s, C2)	100,0
	136,0-128,5 (s, C3)	
	126,4-120,4 (s, C5)	
	155,5-148,5 (s, C6)	
136 [4,6EN; 9OXO]	128,0-123,0 (d, C4)	100,0
	132,0-129,0 (s, C5)	
	147,0-141,0 (s, C6)	
	117,0-113,0 (d, C7)	
	208,0-205,0 (s, C9)	
14[7EN;12OXO]	193,3-192,3 (d, C12)	100,0
	140,1-137,1 (s, C8)	
	155,8-152,6 (d, C7)	
	42,5-35,0 (s, C10)	
	45,7-36,5 (d, C5)	
123[6,7EP]	62,4-60,7 (d, C6)	100,0
	63,2-60,5 (s, C7)	
	37,7-36,5 (s, C11)	
123[2,6EN]	38,0-35,0 (s, C11)	100,0
	143,0-122,1 (d, C2)	
	143,0-132,8 (d, C3)	
	151,6-123,9 (d, C6)	
	139,0-133,3 (s, C7)	
123[6,9EN]	151,6-126,0 (d, C6)	100,0
	139,3-133,3 (s, C7)	
	128,1-127,0 (d, C9)	
	160,3-140,8 (d, C10)	
	38,0-35,0 (s, C11)	
71[1,3,5EN;1,10OXI]	45,0-44,0 (s, C7)	100,0
	88,0-85,0 (s, C10)	
	153,0-150,0 (s, C1)	
	138,0-136,0 (s, C3)	
	131,0-129,0 (s, C6)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
71[1,3,5EN]	52,0-44,0 (s, C7)	100,0
	135,3-128,6 (s, C6)	
	153,3-150,1 (s, C3)	
113[8(12)EN]	48,7-45,2 (s, C1)	100,0
	55,5-54,2 (s, C2)	
	55,7-54,5 (s, C6)	
	154,3-145,3 (s, C8)	
	123,0-107,0 (t, C12)	
72[5,10OXI; 11,12EP]	52,2-39,7 (s, C6)	100,0
	70,1-57,2 (d, C5)	
	79,6-73,4 (d, C10)	
	49,5-42,2 (s, C7)	
	65,9-63,5 (s, C11)	
	49,0-41,4 (t, C12)	
72[1,11OXI]	82,0-80,0 (d, C1)	100,0
	93,0-90,0 (s, C11)	
	53,0-51,0 (s, C7)	
	47,0-44,0 (s, C6)	
112[sem substituintes]	51,9-44,0 (s, C7)	100,0
	60,2-51,9 (d, C1)	
	55,7-47,9 (d, C10)	
112[3OXO]	51,9-44,9 (s, C7)	100,0
	56,7-51,9 (d, C1)	
	55,7-48,2 (d, C10)	
	222,8-216,6 (s, C3)	
112[5OXO]	46,0-43,0 (s, C7)	100,0
	61,0-58,0 (d, C1)	
	49,0-46,0 (d, C10)	
	222,0-217,0 (s, C5)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
83[5,13FURANO]	46,2-33,2 (s, C11)	100,0
	130,8-119,6 (s, C7)	
	128,6-117,5 (s, C6)	
	148,6-136,1 (d, C13)	
	149,0-137,3 (d, C5)	
83[3(12)EN]	38,0-37,7 (s, C3)	80,0
	147,8-137,6 (s, C12)	
	113,0-112,8 (t, C11)	
63[sem substituinte]	45,2-43,2 (d, C1)	100,0
	40,2-38,0 (d, C9)	
	44,0-43,2 (s, C4)	
	49,2-45,2 (d, C5)	
63[6,10OXI]	46,0-43,0 (s, C4)	100,0
	75,0-71,0 (s, C6)	
	77,0-73,0 (s, C10)	
	42,0-39,0 (d, C9)	
96[2,8EN]	44,0-43,7 (s, C1)	100,0
	140,6-138,6 (d, C2)	
	127,4-127,0 (s, C3)	
	149,5-147,8 (s, C8)	
	125,9-121,5 (d, C9)	
47[sem substituinte]	48,0-44,0 (d, C2)	100,0
	57,0-53,0 (s, C1)	
	55,0-46,0 (t, C12)	
	42,0-38,0 (s, C13)	
104[sem substituinte]	49,0-39,2 (s, C6)	100,0
	50,9-32,0 (d, C7)	
	32,0-21,8 (t, C8)	
	44,7-39,7 (s, C3)	
	35,5-33,7 (d, C1)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
142[5(13)EN]	42,0-38,0 (s, C6)	100,0
	86,0-77,0 (s, C9)	
	161,0-158,0 (s, C5)	
	106,0-102,0 (t, C13)	
143[5(13),16,19EN; 18,21OXO]	42,0-38,0 (s, C6)	100,0
	163,0-158,1 (s, C5)	
	105,0-102,0 (t, C13)	
	124,0-116,0 (s, C16)	
	186,0-181,0 (s, C18)	
	185,0-177,0 (s, C21)	
45[1,3,5EN; 8OXO]	50,7-45,7 (s, C7)	100,0
	213,8-206,6 (s, C8)	
	163,6-154,0 (s, C5)	
	150,1-142,6 (s, C9)	
101[1,14OXI]	38,0-35,0 (s, C11)	100,0
	97,0-94,0 (s, C1)	
	84,0-79,0 (d, C14)	
	61,0-57,0 (d, C5)	
89[1(10)EN]	42,9-41,5 (s, C9)	100,0
	142,0-138,6 (d, C10)	
	145,6-139,5 (s, C1)	
	50,4-48,2 (d, C7)	
46[sem substituintes]	60,0-42,0 (s, C10)	100,0
	24,0-20,0 (s, C11)	
	41,0-34,0 (s, C5)	
49[sem substituintes]	53,0-50,0 (s, C6)	100,0
	46,0-44,0 (s, C7)	
	24,0-19,0 (s, C4)	
	33,0-31,0 (s, C11)	
50[sem substituintes]	73,6-73,1 (s, C5)	100,0
	66,4-65,5 (s, C1)	
	49,7-46,0 (s, C4)	
	30,0-29,2 (d, C9)	

Tabela 15. Continuação

Subesqueleto	Faixas de deslocamentos químicos (ppm)	Percentual de Reconhecimento (%)
127[sem substituintes]	52,2-50,0 (d, C1)	100,0
	42,0-39,0 (d, C5)	
	44,0-42,0 (s, C6)	
127[2(15)EN]	52,0-50,0 (d, C1)	100,0
	42,0-39,0 (d, C5)	
	44,0-42,0 (s, C6)	
	152,5-151,0 (s, C2)	
	107,0-106,0 (t, C15)	
100[sem substituintes]	37,5-33,5 (s, C4)	100,0
	34,7-33,0 (s, C11)	
	49,9-39,5 (d, C1)	
	49,0-38,2 (d, C9)	
	48,7-35,2 (t, C14)	
98[5EN]	40,0-37,0 (s, C4)	100,0
	36,0-33,0 (t, C11)	
	129,0-127,0 (s, C5)	

TESTES REALIZADOS COM OS PROGRAMAS APLICATIVOS DO SISTEMAT

Esqueleto CIPERANO

Phytochemistry, 1997, 45, 149*Joannesia princeps* (Euphorbiaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 67,9 (s); 25,7 (t); 36,7 (t); 123,3 (s); 169,3 (s); 31,1 (t); 48,2 (d); 27,0 (t); 27,9 (t); 35,9 (d); 41,6 (s); 26,2 (q); 19,3 (q); 17,9 (q); 166,0 (s); **OMe** - 50,9 (q).

SUBESTRUTURA PROPOSTA PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CIPERANO	50.5	91.4	—	100.0	38.1
GIMNOMITRANO	—	—	100.0	—	8.0
GUAIANO	7.8	8.6	—	—	4.6
OUTROS	12.0	—	—	—	3.8
EUDESMANO	11.6	—	—	—	3.7
EREMOFILANO	8.4	—	—	—	2.7
CAROTANO	5.0	—	—	—	1.6
SEICHELANO	1.8	—	—	—	0.6

SUBESQUELETO : 78[sem substituintes] - 100.0%

2

Esqueleto EUDESMANO

Phytochemistry, 1996, 43, 815
Artemisia eriopoda (Compositae)

RMN ^{13}C (acetona d_6 , C1-C15): 215,6 (s); 41,1 (t); 35,9 (t); 73,7 (s); 43,8 (d); 22,1 (t); 42,5 (d); 21,6 (t); 33,6 (t); 46,6 (s); 70,7 (s); 23,4 (q); 29,9 (q); 29,7 (q); 29,0 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	38.7	29.7	25.0	100.0	57.5
BISABOLANO	11.1	20.1	6.3	—	8.9
ESQ31	19.3	—	—	—	6.2
CADINANO	3.3	10.0	9.4	—	4.2
GUAIANO	8.5	—	—	—	2.7
LONGICICLANO	—	10.6	—	—	2.5
ESTERPURANO	—	10.1	—	—	2.4
CEDRANO	—	9.8	—	—	2.3

SUBESQUELETOS : 1[4,11OR] - 100.0%; 1[11OR] - 90.6%

3

Phytochemistry, 1996, 43, 425
Ulmus davidiana (Ulmaceae)

Esqueleto CADINANO

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 143,1 (d); 117,5 (s); 129,1 (s); 130,4 (d); 137,6 (d); 148,0 (s); 126,5 (s); 182,5 (s); 178,7 (s); 113,8 (s); 163,7 (s); 12,1 (s); 23,4 (q); 7,7 (q); 58,3 (t).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	100.0	43.1	—	50.0	60.3
14(->6)-EREMOFILANO	—	—	—	50.0	18.0
ALIACANO	—	10.1	—	—	2.4
GERMACRANO	—	10.0	—	—	2.4
BISABOLANO	—	9.8	—	—	2.3
ESQ62	—	9.0	—	—	2.2
EREMOFILANO	—	9.0	—	—	2.2
LAURANO	—	8.9	—	—	2.1

SUBESQUELETOS : 10[2OXO; 1(6), 7, 9EN] - 100.0%; 21[8,12FURANO] - 100.0%

4

Esqueleto EUDESMANO

Phytochemistry, 1996, 43, 81*Artemisia eriopoda* (Compositae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 42,3 (t); 199,0 (s); 125,4 (d); 167,0 (s); 76,0 (s); 34,3 (t); 47,0 (d); 22,7 (t); 35,0 (t); 40,1 (s); 72,6 (s); 25,5 (q); 28,6 (q); 22,7 (q); 18,8(q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	30.9	20.2	25.0	90.6	49.4
EREMOFILANO	27.3	—	—	—	8.7
FARNESANO	—	19.8	12.5	—	5.8
CADINANO	—	20.0	9.4	—	5.6
ESTERPURANO	—	9.9	—	—	2.4
VETISPIRANO	—	9.8	—	—	2.4
ESQ6	—	9.7	—	—	2.3
ESQ31	7.0	—	—	—	2.2

SUBESQUELETO: 1[11OR] - 90.6%

5 Phytochemistry, 1996, **41**, 1351

Esqueleto CADINANO

Alangium premnifolium (Alangiaceae)

RMN ^{13}C (CD_3OD , C1-C15): 129,3 (s); 147,7 (s); 143,3 (s); 130,2 (s); 122,4 (d); 136,4 (s); 44,6 (d); 24,1 (t); 76,9 (d); 34,0 (d); 35,9 (d); 19,3 (q); 22,4 (q); 17,2 (q); 14,6 (q); 107,9 (d); 75,5 (d); 78,3 (d); 71,7 (d); 78,0 (d); 62,8 (t); **Gly 3-O:** 107,9 (d); 75,5 (d); 78,3 (d); 71,7 (d); 78,0 (d); 62,8 (t); **Gly 9-O:** 103,5 (d); 75,3 (d); 78,4(d); 71,2(d); 78,1(d); 62,5(t).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	34.8	19.5	—	100.0	51.8
GUAIANO	18.7	9.5	—	—	8.3
ESQ19	—	21.7	—	—	5.2
EUDESMANO	8.6	9.5	—	—	5.0
BISABOLANO	7.1	9.6	—	—	4.6
ESQ14	3.5	10.1	—	—	3.5
ESQ12	—	10.4	—	—	2.5
ISOCOMANO	—	9.8	—	—	2.4

SUBESQUELETO: 10[4, 9EN] - 100.0%

MACRONO: Glicose: 103,5d; 78,4d; 78,3d; 75,3d; 71,7d; 62,8t (erro médio = 0,275); Etóxido: 62,5t; 14,4q (erro médio = 1,450); Glicose: 107,9d; 78,1d; 78,0d; 75,5d; 71,2d; 62,5t (erro médio= 1,450).

6

Esqueleto CADINANO

Phytochemistry, 1996, 41, 1351*Alangium premnifolium* (Alangiaceae)

RMN ^{13}C (CD_3OD , C1-C15): 130,3 (s); 147,5 (s); 143,4 (s); 130,3 (s); 122,6 (d); 136,5 (s); 44,6 (d); 24,1 (t); 77, 2 (d); 34,1 (d); 35,9 (d); 19,3 (q); 22,4 (q); 17,2 (q); 14,8 (q); **Xyl:** 105,5 (d); 75,5 (d); 77,6 (d); 71,2 (d); 66,9 (t); **Gly 3-O:** 107,8 (d); 75,4 (d); 78,3 (d); 71,7 (d); 78,0 (d); 62,8 (t); **Gly 9-O:** 103,8 (d); 75,3 (d); 78,4 (d); 71,7 (d); 78,0 (d); 70,1 (t).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	37.9	29.1	—	100.0	55.1
ESQ19	—	22.2	—	—	5.3
EUDESMANO	8.3	9.6	—	—	5.0
13(->10)-VALERENANO	14.8	—	—	—	4.7
BISABOLANO	6.5	9.5	—	—	4.4
ESQ14	4.1	9.9	—	—	3.7
DRIMANO	—	9.9	—	—	2.4
ISOCOMANO	—	9.7	—	—	2.3

SUBESQUELETO: 10[4,9EN] - 100.0%

MACRONO: Glicose - 103,8d; 77,6d; 77,2d; 75,3d; 71,2d; 62,8t (erro médio = 0,650); Gly (6<-1) Xyl - 107,8d; 105,5d; 78,3d; 78,0d; 78,0d; 75,5d; 75,4d; 71,7d; 71,7d; 70,1t; 66,9t (erro médio = 0.686).

7

Esqueleto CADINANO

Phytochemistry, 1996, 41, 1351*Alangium premnifolium* (Alangiaceae)

RMN ^{13}C (piridina d-5, C1-C15): 135,0 (s), 108,5 (d), 155,7 (s), 126,5 (s), 125,3 (d), 124,0 (s), 143,5 (s), 113,2 (d), 153,6 (s), 118,3 (s), 28,8 (d), 23,7 (q), 23,8 (q), 17,4 (q), 11,5 (q), **Gly 3-O:** 104,1 (d), 75,3 (d), 79,2 (d), 71,6 (d), 78,9 (d), 62,7 (t), **Gly 9-O:** 103,0 (d), 75,1 (d), 78,9 (d), 71,6 (d), 78,9 (d), 62,6 (t).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	50.9	31.6	—	100.0	59.9
14(→6) EREMOFILANO	19.8	20.0	—	—	11.1
BISABOLANO	15.6	—	—	—	5.0
ALIACANO	6.1	9.6	—	—	4.3
SPINIFERIN-1	—	9.4	—	—	2.8
EUDESMANO	---	10.0	—	—	2.4
4,5-SECO-EREMOFILANO	—	9.7	—	—	2.3
ESQ45	---	9.7	---	---	2.3

SUBESQUELETO: 10[1,3,5,7,9EN] - 100.0%

MACRONO: Gly - 104,1d; 78,9d; 78,9d; 75,3d; 71,6d; 62,7t (erro médio = 0,192); Gly - 103,0d; 79,2d; 78,9d; 75,1d; 71,6d; 62,6t (erro médio = 0,442).

8 Phytochemistry, 1996, 41, 837

Esqueleto CADINANO

Artemisia chamaemelifolia (Compositae)

RMN ¹³C (CDCl₃, C1-C15): 40,8 (d); 42,4 (t); 199,6 (s); 136,7 (s); 142,9 (d); 45,0 (d); 74,4 (s); 32,5 (t); 29,8 (t); 28,1 (d); 33,0 (d); 16,1 (s); 15,7 (s); 19,3 (s); 16,1 (s).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	52.5	40.3	9.4	100.0	63.2
AROMADENDRANO	22.2	10.3	—	—	9.6
BISABOLANO	5.1	19.8	6.3	—	6.9
PROTOILUDANO	—	20.0	—	—	4.8
4,5-SECO-GUAIANO	13.1	—	—	—	4.2
ESQ6	—	9.6	—	—	2.3
EUDESMANO	—	—	25.0	—	2.0
GUAIANO	2.0	—	—	—	0.6

SUBESQUELETOS : 10[3OXO; 4EN] - 100.0%; 10[11OR, 4EN] - 100.0%

9

Esqueleto CADINANO

Phytochemistry, 1996, 42, 1361

Bazzania trilobata (Lepidoziaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 30,6 (d); 26,7 (t); 19,3 (t); 39,4 (d); 148,5 (s); 126,3 (d); 75,3 (s); 30,0 (t); 21,9 (t); 79,3 (s); 27,5 (d); 16,9 (q); 21,4 (q); 15,4 (q); 22,0 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	78.7	61.0	—	100.0	75.8
EUDESMANO	6.2	19.6	—	—	6.7
GIMNOMITRANO	—	—	50.0	—	4.0
MILTAILANO	—	—	50.0	—	4.0
BICICLOGERMACRANO	—	9.8	—	—	2.4
AROMADENDRANO	—	9.7	—	—	2.3
CAROTANO	5.8	—	—	—	1.9
ESQ11	3.6	—	—	—	1.2

SUBESQUELETO: 10[4OH; 5EN] - 100.0%

10 Phytochemistry, 1996, 43, 417

Esqueleto EUDESMANO

Pluchea quitoc (Compositae)

RMN¹³C (CDCl₃, C1-C15): 38,5 (t); 25,4 (t); 73,8 (d); 87,6 (s); 47,5 (d); 20,9 (t); 129,5 (s); 97,1 (s); 49,7 (t); 35,6 (s); 125,1 (s); 72,9 (t); 13,3 (q); 19,7 (q); 17,0 (q); **Ang:** 167,0 (s); 128,1 (s); 137,6 (d); 15,7 (q); 20,6 (q); **OAc:** 22,7 (q); 170,2 (s).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	63.7	21.0	75.0	76.9	59.1
BICICLOGERMACRANO	—	—	—	15.4	5.5
ARISTOLANO	—	21.7	—	—	5.2
3,4-SECO-13(→)9-DRIMANO	11.8	—	—	—	3.8
CADINANO	2.8	9.8	—	—	3.2
4,5-SECO-GUAIANO	—	9.6	—	—	2.3
ESQ48	—	9.5	—	—	2.3
8,11-SECO-ISHWARANO	---	9.5	---	---	2.3

SUBESQUELETO: 1[7(11)EN] - 76.9%

MACRONO: Acetato - 170,2s; 20,6q (erro médio=0,800); Angelato - 167,0s; 137,6d; 129,5s; 17,0q 13,3q (erro médio=1.980).

11

Esqueleto ACORANO

Phytochemistry, 1996, 43, 1175*Acorus calamus* (Araceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 60,3 (d); 212,5 (s); 40,3 (t); 31,5 (d); 48,1 (s); 45,5 (t); 217,7 (s); 44,4 (d); 29,9 (t); 32,7 (t); 25,0 (d); 24,6 (q); 16,3 (q); 14,3 (q); 19,6 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO PROGRAMA SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
BULATANO	—	—	—	100.0	36.0
15-NOR-BOURBONANO	40.1	—	—	—	12.8
GUAIANO	—	9.9	100.0	—	10.4
AROMADENDRANO	—	20.4	—	—	4.9
CADINANO	—	20.3	—	—	4.9
VETISPIRANO	8.8	—	—	—	2.8
CAROTANO	8.2	—	—	—	2.6
PINGUISANO	—	10.5	—	—	2.5

SUBESQUELETO: 59[sem substituintes] - 100.0%

12 Esqueleto β -SANTALANOPhytochemistry, 1996, 41, 829*Santalum insulare* (Santalaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 46,8 (d); 166,0 (s); 44,8 (s); 44,7 (d); 23,7 (t); 29,7 (t); 37,1 (t); 41,0 (t); 23,1 (t); 131,7 (d); 136,8 (s); 67,6 (t); 59,9 (t); 99,9 (t); 22,7 (q).

SUBESTRUTURA PROPOSTA PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
β -SANTALANO	28.2	14.8	—	100.0	48.6
14($\rightarrow$ 4) CAROTANO	26.2	—	—	—	8.4
BISABOLANO	—	—	100.0	—	8.0
EUDESMANO	3.9	20.2	—	—	6.1
CADINANO	4.8	9.3	—	—	3.8
ACORANO	2.9	9.6	—	—	3.2
VETISPIRANO	7.8	—	—	—	2.5
15-NOR-BOURBONANO	—	9.8	—	—	2.3

SUBESQUELETO: 126[sem substituintes]

13 Phytochemistry, 1996, 41, 829*Santalum insulare* (Santalaceae)Esqueleto α -SANTALANO

RMN¹³C (CDCl₃, C1-C15): 27,4 (s); 19,6 (d); 31,6 (t); 38,2 (d); 31,1 (t); 19,5 (d); 44,9 (s); 34,6 (t); 22,9 (t); 132,1 (d); 136,5 (s); 67,4 (t); 59,7 (t); 10,7 (q); 17,5 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
α -SANTALANO	86.4	100.0	—	50.0	69.6
PROTOILUDANO	—	—	—	50.0	18.0
BISABOLANO	—	—	100.0	—	8.0
ISHWARANO	4.9	—	—	—	1.6
CICLOMILTALANO	4.3	—	—	—	1.4
LONGICICLANO	2.2	—	—	—	0.7
OUTROS	2.2				0.7

SUBESQUELETOS: 125[sem substituintes] - 100.0%; 117[2(4) EN] - 100%

14 Phytochemistry, 1996, 41, 837*Artemisia Chamaemolifolia* (Compositae)

Esqueleto SILFIPERFOLANO

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 64,5 (d); 30,0 (t); 37,5 (t); 58,6 (s); 154,3 (d); 138,6 (s); 49,9 (d); 64,0 (s); 43,1 (d); 35,6 (t); 28,9 (t); 19,9 (q); 170,7 (s); 18,0 (q); 21,7(q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
SILFIPERFOLANO	38.9	10.6	12.5	100.0	52.0
CADINANO	4.0	30.0	9.4	—	9.2
CARIOFILANO	18.3	—	—	—	5.9
BISABOLANO	—	9.5	6.3	—	2.8
11-NOR-14 (->3)DRIMANO	—	10.6	—	—	2.5
EREMOFILANO	—	10.1	—	—	2.4
OPLOPANANO	—	10.0	—	—	2.4
AROMADENDRANO	—	9.6	—	—	2.3
OUTROS	—	7.1	—	—	1.7

SUBESQUELETO: 119[13OXO; 13OR] - 100%

15

Esqueleto CEDRANO

Phytochemistry, 1996, **42**, 1583*Mucor plumbeus* (Fungo)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 - C15) : 49,8 (s); 49,5 (d); 80,7 (d); 35,0 (t); 60,4 (d); 40,5 (s); 53,4 (d); 73,8 (s); 70,9 (d); 39,9 (t); 40,5 (t); 12,06 (q); 26,3 (q); 28,0 (q); 29,5 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
2-10-HIMACHALANO	—	—	—	50.0	18.0
EUDESMANO	13.2	52.3	—	—	16.8
PROTOILUDANO	—	—	—	46.0	16.6
CEDRANO	30.5	—	—	—	9.8
HIRSUTANO	7.2	—	—	4.0	3.7
CAPNELANO	10.7	—	—	—	3.4
ELEMANO	1.8	10.6	—	—	3.1
CAROTANO	2.8	9.1	—	—	3.1

SUBESQUELETOS : 92[sem substituintes] -100.0%; 117[10OR] - 92.0%

16 Phytochemistry, 1996, 43, 425

Esqueleto CADINANO

Ulmus davidiana (Ulmaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 141,9 (d); 111,7 (s); 132,1 (s); 128,9 (d); 130,3 (d); 137,0 (s); 125,3 (s); 179,0 (s); 178,0 (s); 114,3 (s); 161,0 (s); 124,2 (s); 12,8 (q); 7,6 (q); 168,6 (s); OMe - 53,4 (q).

SUBESTRUTURA PROPOSTA PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	83.8	22.8	—	100.0	68.3
14(->6)-EREMOFILANO	16.2	—	—	—	5.2
LAURANO	—	19.9	—	—	4.8
GERMACRANO	—	18.9	—	—	4.5
EUDESMANO	—	10.0	—	—	2.4
10,11,15-TRINOR-PINGUISANO	—	9.6	—	—	2.3
2,2'-BIS-BISABOLANO	—	9.4	—	—	2.2
ESQ52	—	9.3	—	—	2.2

SUBESQUELETO : 10[4EN; 15OXO; 15OR] - 100.0% (faixa de erro=0.0); 10[2,3OXO; 5,12OXI; 1(6),4,7,9EN] - 100% (faixa de erro=1.0).

17

Phytochemistry, 1997, **44**, 901

Esqueleto 15-NOR-ILUDANO

Pteridium aquilinum (Pteridaceae)

RMN ^{13}C (Piridina- d_5 , C1-C15) : 221,9 (s); 42,5 (t); 43,9 (t); 83,5 (s); 125,2 (d); 138,5 (s); 30,4 (s); 74,2 (s); 61,7 (d); 14,9 (q); 19,5 (q); 7,2 (t); 9,7 (t); 23,0 (q), OGly - 99,9 (d); 75,0 (d); 78,5 (d); 71,9 (d); 79,1 (d); 62,9 (t).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
15-NOR-ILUDANO	100.0	51.7	—	100.0	80.4
11-NOR-PTEROSIN	—	—	61.1	—	4.9
CAROTANO	—	19.2	—	—	4.6
PTEROSIN	—	—	33.3	—	2.7
EUDESMANO	—	9.9	—	—	2.4
BISABOLANO	—	9.8	—	—	2.4
HUMULANO	—	9.4	—	—	2.3

OBS: O esqueleto 15-Nor-iludano foi caracterizado no REGRAS apenas pelo seu padrão de substituição.

MACRONO: Glicose - 99,9d; 79,1d; 78,5d; 75,0d; 71,9d; 62,9t (erro médio=1.142); Etóxido - 62,9 t; 14,9q (erro médio= 1.500); Isopropionato - 61,7d; 23,0q; 19,5q (erro médio=2.600).

18 Phytochemistry, 1997, 44, 901

Esqueleto ILUDANO

Pteridium aquilinum (Pteridaceae)

RMN ^{13}C (piridina- d_5 , C1-C15) : 225,6 (s); 53,2 (s); 46,1 (t); 81,6 (s); 125,0 (d); 141,7 (s); 29,9 (s); 71,3 (s); 64,2 (d); 21,5 (q); 19,2 (q); 6,2 (t); 9,9 (t); 27,4 (q); 67,8 (t); **OGly** - 99,6 (d); 75,4 (d); 78,4 (d); 72,1 (d); 78,9 (d); 63,1 (t).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST :

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
ILUDANO	100.0	46.0	5.6	100.0	79.5
11-NOR-PTEROSIN	—	—	61.1	—	4.9
14(->4)-CAROTANO	—	18.8	—	—	4.5
PTEROSIN	—	—	33.3	—	2.7
ESQ14	—	9.1	—	—	2.2
15(->1)-EUDESMANO	—	8.7	—	—	2.1
CADINANO	—	8.7	—	—	2.1
14(->6)-EREMOFILANO	—	8.7	—	—	2.1

SUBESQUELETO: 74[sem substituintes] - 100.0%

MACRONO: Glicose - 99,6d; 78,9d; 78,4d; 75,4d; 72,1d; 63,1t (erro médio=1.092); Etóxido - 63,1 t; 19,2q (erro médio= 3.650); Isopropionato - 64,2d; 21,5q; 19,2q (erro médio=2.367).

19

Esqueleto EUDESMANO

Phytochemistry, 1996, 43, 417
Pluchea quitoc (Compositae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 - C15) : 36,5 (t); 25,6 (t); 72,9 (d); 85,7 (s); 48,6 (d); 140,1 (d); 145,1 (s); 200,3 (s); 57,6 (t); 40,0 (s); 71,7 (s); 28,9 (q); 29,1 (q); 18,5 (q); 18,7 (q); **Ang**-167,0 (s); 127,8 (s); 138,1 (d); 15,7 (q); 20,6 (q); **OAc** - 22,8 (q); 170,7 (s).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	86.2	73.3	75.0	100.0	87.2
4,5-SECO-GUAIANO	—	9.1	—	—	2.2
CADINANO	—	8.9	—	—	2.1
HUMULANO	—	8.7	—	—	2.0
NARDOSINANO	5.3	—	—	—	1.7
MONOCICLOFARNESANO	1.1	—	16.7	—	1.7
OUTROS	5.0	—	—	—	1.6
CHAMIGRANO	1.1	---	---	---	0.4

SUBESQUELETOS: 1[8OXO] - 100.0%; 1[6EN; 8OXO] - 100.0%.

MACRONO: Acetato - 170,7s; 22,8q (erro médio=1.050); Tiglato - 167,0s; 140,1d; 127,8s; 18,7q; 15,7q (erro médio=1.300).

20

Esqueleto GUAIANO

Phytochemistry, 1996, 42, 741
Viburnum awabuki (Caprifoliaceae)

RMN ^{13}C (C_6D_6 , C1-C5): 54,1 (d); 133,6 (d), 136,6 (d); 96,5 (s); 48,8 (d); 27,4 (t); 48,7 (d); 27,3 (t); 39,4 (t); 153,4 (s); 73,9 (s); 26,4 (q); 27,8 (q); 106,9 (t), 19,2 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	—	—	—	100.0	36.0
EUDESMANO	70.4	29.8	—	—	29.7
GUAIANO	11.4	31.0	100.0	—	19.1
GERMACRANO	10.2	—	—	—	3.3
AROMADENDRANO	—	10.8	—	—	2.6
ESQ44	—	9.6	—	—	2.3
LAURANO	—	9.4	—	—	2.2
9,10-SECO-DRIMANO	—	9.3	—	—	2.2

SUBESQUELETO: 10[13OR; 4,11EN] - 100.0%

21

Esqueleto GUAIANO Phytochemistry, 1996, 42, 741
Viburnum awabuki (Caprifoliaceae)

RMN ^{13}C (C_6D_6 , C1-C15): 51,3 (d); 35,8 (t); 92,6 (d); 130,1 (s); 143,4 (s); 29,0 (t); 45,8 (d); 30,4 (t); 34,9 (t); 153,1 (s); 72,5 (s); 26,4 (q); 27,3 (q); 109,6 (t); 19,1 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
GUAIANO	51.0	20.5	100.0	100.0	65.2
EUDESMANO	25.6	21.2	—	—	13.3
CADINANO	5.6	9.6	—	—	4.1
BISABOLANO	1.4	9.8	—	—	2.8
FITUBERIN	—	10.1	—	—	2.4
ESQ18	—	9.6	—	—	2.3
ESQ6	—	9.6	—	—	2.3
AROMADENDRANO	—	9.6	—	—	2.2

SUBESQUELETO: 75[11OH; 1(10)EN] - 100.0%

22

Esqueleto GUAIANO

Phytochemistry, 1996, **42**, 741
Viburnum awabuki (Caprifoliaceae)

RMN ^{13}C (C_6D_6 , C1-C15): 49,2 (d); 34,0 (t); 123,1 (d); 142,0 (s); 51,0 (d); 32,3(t); 48,9 (d); 26,2 (t); 41,1 (t); 152,7 (s); 74,1 (s); 25,7 (q); 28,0 (q); 106,4 (t); 14,8 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	—	—	—	100.0	36.0
GUAIANO	40.3	40.0	100.0	—	30.5
EUDESMANO	23.5	19.9	—	—	12.3
OPLOPANANO	17.6	—	—	—	5.6
EREMOFILANO	—	10.4	—	—	2.5
AMBIGUANO	—	10.2	—	—	2.5
FARNESANO	—	9.9	—	—	2.4
AROMADENDRANO	—	9.7	—	—	2.3

SUBESQUELETO: 10[11OH] - 100.0%; 10[8,9OR; 10(14)EN] - 100.0%

23 Phytochemistry, 1996, 43, 83

Esqueleto AROMADENDRANO

Heteroscyphus planus (Jungermanniaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15) : 53,2 (d); 74,2 (d); 76,1 (d); 81,4 (s); 45,9 (d); 26,1 (d); 25,2 (d); 21,1 (t); 37,4 (t); 147,9 (s); 17,7 (s); 28,4 (q); 15,9 (q); 22,3 (q); 110,2 (t).

SUBESTRUTURA PROPOSTA PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
AROMADENDRANO	71.8	60.6	3.8	100.0	73.8
EUDESMANO	11.2	9.9	—	—	6.0
GUAIANO	1.6	9.5	—	—	2.8
CADINANO	4.1	—	19.2	—	2.8
FARNESANO	—	10.4	—	—	2.5
MONOCICLOFARNESANO	—	9.7	—	—	2.3
2,3SECO-AROMADENDRANO	5.8	—	—	—	1.9
OPLOPANANO	3.0	—	—	—	1.0

SUBESQUELETO : 87[sem substituintes] - 90.7%; 87[10(14)EN] - 100.0%

24

Phytochemistry, 1996, 43, 83

Esqueleto 2,3-SECO-AROMADENDRANO

Heteroscyphus planus (Jungernanniaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15) : 47,1 (d); 62,6 (t); 66,5 (t); 145,1 (s); 38,0 (d); 25,4 (d); 26,1 (d); 21,3 (t); 33,0 (t); 62,5 (s); 18,5 (s); 28,6 (q); 14,4 (q); 114,1 (t); 52,9 (t); **OAc** : 170,5 (s); 171,2 (s); 21,0 (q); 21,0 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
2,3-SECO-AROMADENDRANO	70.2	40.8	—	100.0	68.3
AROMADENDRANO	29.8	30.1	3.8	—	17.1
TREMULANO	—	9.8	—	—	2.4
11,12,13 -TRINOR-ELEMANO	—	9.8	—	—	2.4
13-NOR-ELEMANO	—	9.5	—	—	2.3
ARISTOLANO	—	—	23.1	—	1.8
CADINANO	—	—	19.2	—	1.5
CUPARANO	—	—	15.4	—	1.2

OBS: O padrão de substituição do esqueleto 2,3-Seco-aromadendrano foi suficiente para caracterizá-lo.

MACRONO: Acetato - 170,5s; 21,0q (erro médio= 0.750); Acetato - 171,2s; 21,0q (erro médio= 1.100).

25

Esqueleto 2,3-SECO-AROMADENDRANO

Phytochemistry, 1996, 43, 83

Heteroscyphus planus (Jungermanniaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 51,6 (d); 91,4 (d); 137,8 (d); 120,8 (s); 33,4 (d); 29,6 (d); 29,3 (d); 25,6 (t); 35,2 (t); 148,5 (s); 19,6 (s); 28,8 (q); 15,8 (q); 61,7 (t); 116,3 (t); OAc : 169,8 (s); 21,0 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
2,3-SECO-AROMADENDRANO	91.2	83.1	—	100.0	85.1
AROMADENDRANO	8.0	16.9	3.8	—	6.9
ARISTOLANO	—	—	23.1	—	1.8
CADINANO	—	—	19.2	—	1.5
CUPARANO	—	—	15.4	—	1.2
CHILOSCIFANO	—	—	7.7	—	0.6
OUTROS	0.8	—	—	—	0.3
BISABOLANO	—	—	3.8	—	0.3

MACRONO: Acetato - 169,8s; 21,0q (erro médio= 0.400).

26

Phytochemistry, 1996, 43, 83

Esqueleto 2,3-SECO-AROMADENDRANO *Heteroscyphus planus* (Jungermanniaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 51,6 (d); 91,4 (d); 137,8 (d); 120,8 (s); 33,4 (d); 29,6 (d); 29,3 (d); 25,6 (t); 35,2 (t); 148,5 (s); 19,6 (s); 28,8 (q); 15,8 (q); 61,7 (t); 116,3 (t); OAc - 170,6 (s); 21,4 (q); OMe - 52,2 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
2,3-SECO-AROMADENDRANO	75.3	73.6	—	100.0	77.8
AROMADENDRANO	21.9	17.7	3.8	—	11.6
ARISTOLANO	—	8.7	23.1	—	3.9
CADINANO	2.6	—	19.2	—	2.4
CUPARANO	—	—	15.4	—	1.2
CHILOSCIFANO	—	—	7.7	—	0.6
BISABOLANO	0.8	—	3.8	—	0.6
TRICOTECANO	—	—	3.8	—	0.3

MACRONO: Acetato - 170,6s; 21,4q (erro médio = 1.000); Metóxi - 55,5s (erro médio = 2.500).

27

Phytochemistry, 1997, 44, 897
Esqueleto EUDESMANO *Tessaria absinthioides* (Compositae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 30,2 (t); 28,2 (t); 74,9 (d); 146,9 (s); 76,9 (s); 36,6 (t); 36,0 (d); 25,6 (t); 33,0 (t); 38,6 (s); 144,4 (s); 171,3 (s); 124,2 (t); 116,4 (t); 22,3 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	57.8	30.6	100.0	94.0	67.7
EREMOFILANO	15.6	—	—	—	5.0
BISABOLANO	2.4	11.1	—	—	3.4
DRIMANO	1.9	9.8	—	—	3.0
ARISTOLANO	1.4	9.6	—	—	2.8
PSEUDOGUALIANO	—	10.3	—	—	2.5
CADINANO	—	9.6	—	—	2.3
HUMULANO	—	9.5	—	—	2.3

SUBESQUELETO: 1[13OXO, 13OR, 11EN] - 94.0%

28

Esqueleto EUDESMANO

Phytochemistry, 1996, 43, 1175
Acorus Calamus (Araceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1–C15) : 72,9 (d); 35,9 (t); 69,9 (d); 142,5 (s); 133,7 (s); 207,8 (s); 58,2 (d); 22,6 (t); 37,0 (t); 44,0 (s); 25,8 (d); 17,8 (q); 21,1 (q); 16,3 (q); 18,4 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CAROTANO	57.6	40.6	—	41.7	43.2
EUDESMANO	13.0	—	—	38.4	18.0
GUAIANO	—	—	100.0	—	8.0
SILFIPERFOLANO	—	20.0	—	—	4.8
ACORANO	—	—	—	8.4	3.0
BICICLOGERMACRANO	—	—	—	7.7	2.8
EREMOFILANO	8.7	—	—	—	2.8
BISABOLANO	—	10.1	—	—	2.4

SUBESQUELETOS: 1[7(11)EN] - 76.9%; 79[6(10)EN] - 83.3%.

29

Esqueleto CADINANO

Fitoterapia, 1997, **68**, 87
Trichilia catigua (Meliaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1–C14) : 139,9 (s); 112,1 (d); 153,1 (s); 131,3 (s); 131,3 (s); 44,0 (d); 24,4 (t); 35,3 (t); 199,1 (s); 30,2 (d); 19,7 (q); 21,6 (q); 16,5 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	32.0	29.7	50.0	—	21.4
BISABOLANO	29.0	30.1	—	—	16.5
1,10-SECO-CADINANO	—	10.7	—	—	2.6
14-NOR-EREMOFILANO	—	—	—	20.0	7.2
14-NOR-CADINANO	—	—	—	20.0	7.2
12-NOR-CARIOFILANO	—	—	—	20.0	7.2
15-NOR-EUDESMAO	—	—	—	20.0	7.2
14-NOR-GUAIANO	—	—	—	20.0	7.2

30

Esqueleto FARNESANO

Phytochemistry, 1997, 44, 311
Tanacetum aucheranum (Compositae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 – C15) : 112,2 (t); 114,2 (d); 72,4 (s); 39,0 (t); 68,7 (d); 125,9 (d); 137,2 (s); 75,3 (d); 46,3 (t); 71,6 (d); 146,8 (s); 111,0 (t); 17,9 (q); 13,2 (q); 28,4 (q); **OAc** – 170,8 (s); 21,2 (q); 170,1 (s); 21,4 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
FARNESANO	26.4	61.6	55.6	100.0	63.7
TRICOTECANO	41.4	—	—	—	13.2
GERMACRANO	20.9	9.6	22.2	—	10.8
ELEMANO	—	19.4	—	—	4.7
4,5-SECO-GUAIANO	—	9.5	—	—	2.3
MONOCICLOFARNESANO	5.0	—	—	—	1.6
LONGIPINANO	—	—	11.1	—	0.9
ESQ23	1.8	—	—	—	0.6

SUBESQUELETO: 134[2,6,10EN] - 100.0%.

31 Pharmazie, 1997, 52, 245

Esqueleto EUDESMANO

Rhaponticum uniflorum (Compositae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 – C15) : 36,0 (t); 22,9 (t); 37,0 (t); 149,6 (s); 43,3 (s); 41,2 (t); 77,1 (s); 70,2 (d); 43,4 (t); 37,0 (s); 153,4 (s); 64,6 (t); 114,7 (t); 105,5 (t); 16,6 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	68.4	71.4	100.0	—	47.0
VETISPIRANO	—	—	—	100.0	36.0
CAROTANO	15.8	—	—	—	5.1
TRIFARANO	10.5	—	—	—	3.4
EREMOFILANO	2.6	9.1	—	—	3.0
BISABOLANO	—	10.1	—	—	2.4
NEOLEMNANO	—	9.4	—	—	2.3
DRIMANO	2.6	—	—	—	0.8

SUBESQUELETO: 73[2OR; 14OR] -100.0%

32

Esqueleto BISABOLANO

Phytochemistry, 1996, 42, 737
Achilla cretica (Compositae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 – C15) : 64,9 (d); 142,7 (d); 137,3 (s); 200,3 (s); 33,3 (t); 44,1 (d); 74,3 (s); 42,7 (t); 120,8 (d); 141,7 (d); 70,7 (s); 29,8 (q); 29,8 (q); 25,3 (q); 15,8 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
BISABOLANO	28.9	42.1	—	100.0	55.4
FARNESANO	24.4	30.0	42.1	—	18.4
MONOCICLOFARNESANO	14.4	—	—	—	4.6
EUDESMANO	4.4	9.2	—	—	3.6
PACIFIGORGIANO	8.9	—	—	—	2.9
1,2-DINOR-FARNESANO	1.1	9.6	—	—	2.7
LACTARANO	—	9.1	—	—	2.2
GUAIANO	5.6	—	—	—	1.8

SUBESQUELETO: 129[7,11OXI] - 100.0%

33 Phytochemistry, 1996, 42, 737

Esqueleto BISABOLANO

Achillea cretica (Compositae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15) : 27,3 (t); 144,6 (d); 135,4 (s); 199,1 (s); 39,2 (t); 44,6 (t); 73,1 (s). 39,1 (t); 25,3 (t); 128,8 (d); 130,7 (s); 13,9 (q); 69,9 (t); 24,4 (q); 15,5 (q); **OAc** - 170,8 (s); 20,7 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
BISABOLANO	—	19.0	—	50.0	22.6
CADINANO	—	—	—	50.0	18.0
FARNESANO	—	51.5	42.1	—	15.7
15(->9)-MODEFANO	—	19.9	—	—	4.8
DRIMANO	—	—	42.1	—	3.4
13,14-DINOR-DRIMANO	—	9.6	—	—	2.3
3,4-SECO-13(->9)-DRIMANO	—	—	10.5	—	0.8
13(->9)-DRIMANO	—	—	5.3	—	0.4

SUBESQUELETO: 10[3OXO; 4EN] - 100.0%; 129[7,11OXI] - 100.0%.

34 Phytochemistry, 1996, 42, 737

Esqueleto 13-NOR- BISABOLANO

Achillea cretica (Compositae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C14) : 27,1 (t); 144,1 (d); 135,5 (s); 199,3 (s); 38,9 (t); 44,8 (d); 73,1 (s); 42,8 (t); 142,3 (d); 134,3 (d); 197,7 (s); 29,7 (q); 24,4 (q); 15,4 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
BISABOLANO	23.3	51.9	—	—	19.9
13-NOR-BISABOLANO	—	—	—	50.0	18.0
ESQ33	—	—	—	50.0	18.0
FARNESANO	16.7	9.4	42.1	—	11.0
GERMACRANO	29.9	—	—	—	9.6
15(→9)-MODEFANO	—	19.1	—	—	4.6
MODEFANO	1.4	10.1	—	—	2.9
CADINANO	8.7	—	—	—	2.8

35

Esqueleto GUAIANO

Phytochemistry, 1997, 45, 149
Joannesia princeps (Euphorbiaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 – C15) : 145,5 (s); 204,4 (s); 51,4 (t); 75,8 (s); 174,4 (s); 28,3 (t); 44,5 (d); 28,9 (t); 28,9 (t); 28,3 (d); 149,6 (s); 109,6 (t); 20,1 (q); 17,7 (q); 26,5 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
GUAIANO	81.0	14.9	—	100.0	65.5
GIMNOMITRANO	—	—	100.0	—	8.0
CAROTANO	—	24.6	—	—	5.9
CADINANO	14.3	—	—	—	4.6
EUDESMANO	4.8	10.1	—	—	4.0
GERMACRANO	—	10.7	—	—	2.6
PRE-SEICHELANO	—	5.7	—	—	1.4
PINGUISANO	—	4.9	—	—	1.2

SUBESQUELETO: 75[3OXO; 4,11EN] - 100.0%

36

Esqueleto GUAIANO

Phytochemistry, 1996, 41, 977*Valeriana officinalis* (Valerianaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 – C15) : 50,3 (d); 28,2 (t); 32,0 (t); 32,8 (d); 41,6 (d); 33,0 (t); 31,4 (d); 23,7 (t); 35,0 (t); 74,5 (s); 75,5 (s); 70,6 (t); 23,4 (q); 18,4 (q); 27,4 (q); **OAc** – 21,0 (q); 171,0 (s).

SUBESTRUTURA PROPOSTA PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	33.3	—	—	100.0	46.7
GUAIANO	31.2	53.0	43.8	—	26.2
BISABOLANO	7.4	9.5	18.8	—	6.2
EUDESMANO	11.4	—	—	—	3.6
EREMOFILANO	1.8	8.9	—	—	2.7
ESQ6	—	9.8	—	—	2.4
CAROTANO	—	9.5	—	—	2.3
PRE-SEICHELANO	—	9.2	—	—	2.2

SUBESQUELETO: 10[11OH] - 100.0%

37

Esqueleto MARASMANO

Phytochemistry, 1997, 45, 1569
Russula cuprea (Russulaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 – C15) : 45,3 (t); 45,0 (d); 30,3 (s); 23,7 (t); 202,2 (d); 39,7 (s); 35,4 (d); 70,7 (d); 40,5 (d); 43,3 (t); 37,1 (s); 20,3 (q); 63,5 (t); 31,0 (q); 31,9 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
MARASMANO	23.7	20.8	—	50.0	30.6
ISOLACTARANO	—	—	—	50.0	18.0
PROTOILUDANO	22.0	30.3	—	—	14.3
THUJOPSANO	15.8	—	—	—	5.1
EREMOFILANO	—	19.5	—	—	4.7
LONGIPINANO	12.4	—	—	—	4.0
4-14-CARIOFILANO	10.2	—	—	—	3.3
ARISTOLANO	2.3	9.9	—	—	3.1

SUBESQUELETO: 42[sem substituintes].

38 Phytochemistry, 1997, 45, 343*Euphorbia wangii* (Euphorbiaceae)

Esqueleto 2-9-CARIOFILANO

RMN ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, C1–C15) : 61,7 (d); 58,0 (d); 26,7 (t); 48,1 (d); 32,9 (t); 33,6 (t); 30,0 (t); 151,8 (s); 54,3 (s); 46,0 (t); 42,4 (s); 26,9 (q); 26,2 (q); 108,5 (t); 65,3 (t).

SUBESTRUTURA PROPOSTA PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
PROTOILUDANO	—	—	—	91.0	32.8
CEDRANO	33.2	21.8	—	—	15.9
VETISPIRANO	13.4	19.2	—	—	8.9
CARIOFILANO	6.4	—	50.0	—	6.0
TRIFARANO	10.7	9.5	—	—	5.7
GUAIANO	—	19.9	—	—	4.8
EUDESMANO	4.8	10.0	—	—	3.9
CADINANO	—	9.8	—	—	2.4

SUBESQUELETO: 117[1OR] - 91.0%

39

Esqueleto Drimano

Phytochemistry, 1996, **41**, 1119
Nephrolepis biserrata (Davalliaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 – C15) : 77,5 (d); 29,3 (t); 76,2 (d); 37,2 (s); 46,7 (d); 22,5 (d); 117,0 (d); 134,9 (s); 57,7 (d); 37,4 (s); 98,2 (d); 69,4 (t); 27,1 (q); 15,5 (q); 9,1 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST :

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
DRIMANO	86.7	49.9	—	100.0	75.7
EUDESMANO	8.1	21.0	—	—	7.6
EREMOFILANO	—	19.3	—	—	4.6
CARIOFILANO	—	—	50.0	—	4.0
FARNESANO	—	9.8	—	—	2.4
OUTROS	4.0	—	—	—	1.3
14-15-CARIOFILANO	—	—	16.7	—	1.3
MONOCICLOFARNESANO	1.2	—	—	—	0.4

SUBESQUELETOS: 13[7EN] - 94.0%; 13[3OR] - 100.0%.

40 Phytochemistry, 1996, 41, 575

Esqueleto AROMADENDRANO

Heteroscyphus coalitus (Jungermanniceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 – C15) : 184,4 (s); 132,4 (s); 209,3 (s); 53,8 (d); 83,1 (s); 36,5 (d); 27,7 (d); 22,3 (t); 32,2 (t); 40,1 (d); 18,1 (s); 15,1 (q); 30,2 (q); 25,6 (q); 11,1 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
AROMADENDRANO	86.8	39.1	—	100.0	73.2
CADINANO	7.1	10.5	9.4	—	5.5
EUDESMANO	2.0	2.0	25.0	—	3.1
11,12,14-TRINOR-OXEPINA	—	10.9	—	—	2.6
ARISTOLANO	—	10.0	—	—	2.4
ESQ5	—	9.9	—	—	2.4
ESQ35	—	9.8	—	—	2.3
OPLOPANANO	2.5	—	—	—	0.8

SUBESQUELETO: 87[sem substituintes].

41 Phytochemistry, 1996, 41, 837

Esqueleto SILFIPERFOLANO

Artemisia chamaemelifolia (Compositae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 - C15) : 58,6 (d); 30,1 (t); 35,4 (t); 52,5 (s); 94,5 (d); 126,0 (s); 163,6 (s); 73,2 (s); 41,4 (d); 36,9 (t); 29,5 (t); 25,2 (q); 166,4 (s); 13,5 (q); 19,3 (q); 5-OMe - 60,6 (s); 13-OMe - 50,9(s).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
SILFIPERFOLANO	29.4	32.0	12.5	100.0	54.1
CEDRANO	23.5	—	—	—	7.5
GUALANO	20.0	—	—	—	6.4
EUDESMANO	4.7	9.7	25.0	—	5.8
VETISPIRANO	11.8	—	—	—	3.8
CADINANO	—	9.7	9.4	—	3.1
13-NOR-SILFIPERFOLANO	1.2	9.3	3.1	—	2.9
BISABOLANO	—	9.6	6.3	—	2.8

SUBESQUELETOS: 119 [6EN] - 100.0%

42

Phytochemistry, 1996, 43, 83

Esqueleto BICICLOGERMACRANO *Heteroscyphus planus* (Jungermanniaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 - C15) : 122,9 (d); 70,4 (d); 82,1 (d); 126,6 (s); 128,4 (d); 27,1 (d); 31,2 (d); 27,1 (t); 37,6 (t); 143,3 (s); 21,0 (s); 29,0 (q); 15,3 (q); 15,9 (q); 21,9 (q); **OAc** - 170,7 (s); 21,2 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	—	40.1	100.0	—	17.6
BICICLOGERMACRANO	38.7	20.7	—	2.8	17.4
BISABOLANO	29.4	9.9	—	—	11.8
AROMADENDRANO	19.6	10.1	—	—	8.7
14-NOR-CARIOFILANO	—	20.0	—	—	4.8
OPLOPANANO	—	9.6	—	—	2.3
FARNESANO	6.7	—	—	—	2.1
ESQ14	2.1	—	—	2.8	0.7

MACRONO: Acetato - 170,7s; 21,2q (erro médio = 0.950).

43 Phytochemistry, 1997, 45, 343

Esqueleto CARIOFILANO

Euphorbia wargii (Euphorbiaceae)

RMN ^{13}C (acetona- d_6 , C1-C15): 50,6 (d); 27,1 (t); 35,9 (t); 62,6 (s); 63,6 (d); 30,7 (t); 29,7 (t); 152,6 (s); 49,2 (d); 40,1 (t); 34,6 (s); 29,9 (q); 21,8 (q); 113,0 (t); 62,0 (t).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CARIOFILANO	56.5	63.6	50.0	100.0	73.3
EUDESMANO	12.5	8.8	—	—	6.1
GERMACRANO	—	18.5	—	—	4.4
GUAIANO	2.9	9.1	—	—	3.1
MONOCICLOFARNESANO	7.2	—	—	—	2.3
14NOR-CARIOFILANO	4.5	—	—	—	1.4
12NOR-CARIOFILANO	4.5	—	—	—	1.4
OUTROS	3.8	—	—	—	1.2

SUBESQUELETOS: 122[8(14)EN] - 92.6%; 122[4,5EP] - 100.0%

44 Phytochemistry, 1996, 41, 1119

Esqueleto DRIMANO

Nephrolepis biserrata (Davalliaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15) : 81,4 (d); 24,2 (t); 39,6 (t); 32,7 (s); 48,9 (d); 23,3 (t); 117,6 (d); 135,1 (s); 57,9 (d); 37,4 (s); 98,8 (d); 69,6 (t); 32,3 (q); 21,3 (q); 9,1 (q); OAc - 21,3 (q); 21,3 (q); 170,5 (s); 171,1 (s).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
DRIMANO	81.8	61.6	—	100.0	77.0
EUDESMANO	11.6	29.1	—	—	10.7
IPIONANO	—	9.3	—	—	2.2
CARIOFILANO	3.5	—	—	—	1.1
OUTROS	2.0	—	—	—	0.6

SUBESQUELETOS: 13[7EN] - 94%; outros drimanos - 6%

45

Esqueleto EREMOFILANO

Phytochemistry, 1998, 47, 57

Senecio auricula (Compositae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 – C15) : 124,3 (d); 21,3 (t); 31,3 (t); 31,9 (d); 42,5 (s); 72,1 (d); 119,7 (s); 151,3 (s); 26,3^a (t); 135,3 (s); 117,4 (s); 138,2 (d); 8,7 (q); 16,6^b (q); 15,1^b (q); iBu – 177,0 (s); 34,4 (d); 19,4 (q); 18,7 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EREMOFILANO	73.3	72.2	46.4	91.0	77.3
CADINANO	—	18.6	—	—	4.5
EUDESMANO	—	—	—	9.0	3.2
ARISTOLANO	—	9.3	—	—	2.2
FURODISANO	4.8	—	—	—	1.5
GERMACRANO	3.3	—	3.6	—	1.3
BISABOLANO	2.2	—	7.1	—	1.3
PINGUISANO	3.3	—	—	—	1.1

SUBESQUELETO: 6[8,12FURANO] - 91.0%

46

Esqueleto EREMOFILANO

Phytochemistry, 1998, 47, 57*Senecio auricula* (Compositae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 – C15) : 209,0 (s); 36,0 (t); 29,8 (t); 30,3 (d); 44,1 (s); 67,9 (d); 116,0 (s); 149,8 (s); 22,3 (t); 51,1 (d); 119,4 (s); 138,4 (d); 8,2 (q); 17,8^a (q); 14,8 (q); **MeBu** – 176,6 (s); 41,2 (d); 26,4 (t); 17,0^a (q); 11,7 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EREMOFILANO	36.7	70.7	46.4	91.0	65.2
1-3-EUDESMANO	27.8	9.4	—	—	11.2
EUDESMANO	8.2	10.1	—	9.0	8.3
ELEMANO	3.7	9.8	—	—	3.5
CADINANO	6.5	—	—	—	2.1
OPLOPANANO	—	—	25.0	—	2.0
VETISPIRANO	5.7	—	—	—	1.8
OUTROS	3.7	—	—	—	1.2

SUBESQUELETO: 6[8,12FURANO] - 91.0%

47 Phytochemistry, 1997, 45, 1523

Esqueleto CADINANO

Thespesia populnea (Malvaceae)

RMN ¹³C (CDCl₃, C1-C15) : 115,1 (s) ; 143,6 (s); 181,3 (s); 115,0 (s); 157, 3 (s); 131,0 (s); 139,4 (s); 197,1 (s); 44,5 (t); 27,5 (d); 26,4 (d); 71,9 (t); 16,2 (q); 20,6 (q); 8,0 (q);

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CADINANO	91.7	9.6	75.0	100.0	73.6
AROMADENDRANO	—	30.4	8.3	—	8.0
BICICLOGERMACRANO	—	19.6	—	—	4.7
14(->6)-EREMOFILANO	8.3	—	—	—	2.7
EREMOFILANO	—	10.9	—	—	2.6
GERMACRANO	—	10.1	—	—	2.4
11-NOR-PTEROSIN	—	9.7	—	—	2.3
4,5-SECO-EREMOFILANO	—	9.7	—	—	2.3

SUBESQUELETO: 10[2OXO; 1(10),6,8EN] - 100.0%

48

Esqueleto EUDESMANO

Phytochemistry, 1997, **44**, 459
Laggera pteredonta (Compositae)

RMN ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, C1–C15) : 215,8 (s); 33,6 (t); 36,0 (t); 70,3 (s); 48,0 (d); 21,6 (t); 42,4 (d); 22,1 (t); 41,2 (t); 46,5 (s); 73,4 (s); 29,5 (q); 30,1 (q); 19,2 (q); 23,7 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	34.5	29.7	100.0	100.0	62.5
BISABOLANO	5.7	20.5	—	—	6.7
CADINANO	4.5	20.1	—	—	6.3
ESQ31	18.2	—	—	—	5.8
OUTROS	12.5	—	—	—	4.0
LONGICICLANO	—	10.2	—	—	2.4
ESTERPURANO	—	9.8	—	—	2.3
CARIOFILANO	—	9.6	—	—	2.3

SUBESQUELETOS: 1[4,11OR] - 100.0%; 1[11OR] - 90.6%

49

Esqueleto EUDESMANO

Phytochemistry, 1997, 44, 459

Laggera pteredonta (Compositae)

RMN ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, C1-C15) : 47,7 (t); 198,4 (s); 125,5 (d); 168,2 (s); 76,2 (s); 35,4 (t); 42,9 (d); 23,0 (t); 76,2 (t); 41,5 (s); 71,8 (s); 23,2 (q); 27,1 (q); 18,2 (q); 28,1 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	15.6	29.0	100.0	90.6	52.5
EREMOFILANO	28.7	—	—	—	9.2
BISABOLANO	10.7	9.8	—	—	5.7
CHAMIGRANO	9.8	10.7	—	—	5.7
CADINANO	—	19.9	—	—	4.8
ESQ31	13.9	—	—	—	4.4
HIMACHALANO	—	10.2	—	—	2.4
ESQ6	—	9.9	—	—	2.4

SUBESQUELETO : 1[11OR] - 90.6%

50 Phytochemistry, 1997, 44, 459

Esqueleto EUDESMANO

Laggera pteredonta (Compositae)

RMN ^{13}C (acetona- d_6 , C1-C15) : 47,2 (t); 67,8 (d); 39,0 (t); 39,4 (d); 147,8 (s); 126,0 (d); 42,0 (d); 27,5 (t); 42,0 (t); 39,4 (s); 146,7 (s); 168,5 (s); 123,1 (t); 28,2 (q); 19,3 (q); OAc - 170,4 (s); 21,2 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	26.7	20.9	100.0	94.0	55.4
EREMOFILANO	37.0	9.6	—	—	14.1
LONGIPINANO	5.2	19.9	—	—	6.4
13-NOR-ELEMANO	3.7	10.1	—	—	3.6
GUAIANO	2.2	9.9	—	—	3.1
BISABOLANO	—	10.3	—	—	2.5
CARIOFILANO	—	9.7	—	—	2.3
CAROTANO	—	9.7	—	—	2.3

SUBESQUELETO: 1[13OXO; 13OR; 11EN] - 94.0%

MACRONO : Acetato - 168,5s; 21,2q (erro médio = 0.350).

51 Phytochemistry, 1997, 44, 459

Esqueleto EUDESMANO

Laggera pteredonta (Compositae)

RMN ^{13}C (acetona- d_6 , C1-C15) : 47,3 (t); 70,8(d); 42,8 (t); 146,5 (s); 49,8 (d); 26,6 (t); 40,4 (d); 30,0 (t); 41,2 (t); 35,9 (s); 146,6 (s); 168,3 (s); 123,7 (t); 24,0 (q); 109,1 (t); OAc - 170,5 (s); 21,2 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	42.5	80.7	100.0	94.0	74.8
EREMOFILANO	14.6	—	—	—	4.7
CARIOFILANO	11.4	—	—	—	3.6
OUTROS	10.2	—	—	—	3.3
4,5-SECO-CARIOFILANO	10.0	—	—	—	3.2
2-10-HIMACHALANO	—	9.7	—	—	2.3
12,13-DINOR-ELEMANO	—	9.6	—	—	2.3
13-NOR-ELEMANO	4.8	—	—	—	1.5

SUBESQUELETO: 1[13OXO; 13OR; 11EN] - 94.0%

MACRONO: Acetato - 168,3s; 21,2q (erro médio = 0.450).

52

Phytochemistry, 1997, 44, 459

Esqueleto EUDESMANO

Laggera pterodonta (Compositae)

RMN ^{13}C (piridina- d_6 , C1-C15) : 79,3 (d); 29,4 (t); 36,7 (t); 72,7 (s); 47,9 (d); 73,1 (d); 51,2 (d); 23,4 (t); 41,4 (t); 41,5 (s); 25,9 (d); 24,5 (q); 25,1 (q); 14,7 (q); 22,6 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	68.2	50.2	100.0	90.6	74.5
BULATANO	—	9.7	—	9.4	5.7
ELEMANO	3.3	9.6	—	—	3.4
CADINANO	2.9	9.7	—	—	3.3
15-NOR-BOURBONANO	—	11.2	—	—	2.7
OUTROS	8.9	—	—	—	2.8
BISABOLANO	—	9.7	—	—	2.3
CAROTANO	1.8	—	—	—	0.6

SUBESQUELETOS: 1[11OR] - 90.6%; 1[4,6OR] - 78.9%; 1[1,4OR] - 58.3% .

53

Phytochemistry, 1997, 44, 459

Esqueleto EUDESMANO

Laggera pteridonta (Compositae)

RMN ^{13}C (acetona- d_6 , C1-C15) : 43,5 (t); 21,0 (t); 44,3 (t); 71,6 (s); 52,0 (d); 21,5 (t); 48,4 (d); 68,6 (d); 52,0 (t); 35,2 (s); 73,9 (s); 25,8 (q); 30,1 (q); 23,3 (q); 23,8 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
EUDESMANO	64.1	50.8	100.0	100.0	76.7
LONGIPINANO	—	20.5	—	—	4.9
BISABOLANO	4.9	9.3	—	—	3.8
LACTARANO	2.5	9.6	—	—	3.1
CADINANO	1.6	9.8	—	—	2.8
ELEMANO	4.9	—	—	—	1.6
14-NOR-EUDESMANO	4.7	—	—	—	1.5
GUAIANO	4.5	—	—	—	1.4

SUBESQUELETOS: 1[4,11OR] - 100%; 1[11OR] - 90.6%; 1[4OR] - 55.8%.

54

Esqueleto BISABOLANO

Phytochemistry, 1997, 44, 1519

Santalum austrocaledonicum (Santalaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1 – C15) : 133,9 (s); 118,4 (d); 35,0 (t); 72,2 (s); 30,4 (t); 27,0 (t); 41,6 (d); 31,2 (t); 26,1 (t); 128,4 (d); 134,6 (s); 21,3 (q); 61,3 (t); 23,3 (q); 13,7 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
BISABOLANO	57.9	19.7	100.0	50.0	49.3
CADINANO	18.1	51.3	—	50.0	36.1
FARNESANO	15.8	—	—	—	5.1
ESQ51B	—	9.7	—	—	2.3
ACORANO	—	9.6	—	—	2.3
14-NOR-EREMOFILANO	—	9.6	—	—	2.3
OUTROS	2.7	—	—	—	0.9
GERMACRANO	2.1	—	—	—	0.7

SUBESQUELETOS : 129[7,11OXI] - 100.0%; 10[1OH,4EN] - 100.0%

55 Phytochemistry, 1997, 44, 1519Esqueleto BISABOLANO *Santalum austrocaledonicum* (Santalaceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 133,9 (s); 120,7 (d); 26,1 (t); 43,7 (d); 24,1 (t); 31,1 (t); 74,6 (s); 39,4 (t); 21,9 (t); 128,7 (d); 134,5 (s); 21,6 (q); 61,5 (t); 23,5 (q); 23,9 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
BISABOLANO	63.1	80.5	100.0	100.0	83.5
CADINANO	11.5	19.5	—	—	8.4
FARNESANO	12.7	—	—	—	4.1
15(->1)-EUEDESMANO	3.7	—	—	—	1.2
EUEDESMANO	3.0	—	—	—	1.0
ESQ18	1.9	—	—	—	0.6
GERMACRANO	1.7	—	—	—	0.5
OUTROS	1.3	—	—	—	0.4

SUBESQUELETO : 129[7,11OXI] - 100.0%

56 Phytochemistry, 1997, 44, 1287*Chrysanthemum morifolium* (Compositae)

Esqueleto GERMACRANO

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 24,8 (t); 29,7(t); 76,0 (d); 145,2 (s); 30,4 (t); 31,2 (t); 40,6 (d); 34,4 (t); 78,4 (d); 145,3 (s); 148,1 (s); 110,5 (t); 19,4 (q); 116,9 (t); 116,6 (t); OAc - 170,2 (s); 169,6 (s); 21,3 (q); 21,3 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
GERMACRANO	52.5	10.1	—	100.0	55.2
GUALANO	22.5	—	—	—	7.2
CADINANO	3.3	19.7	—	—	5.8
BISABOLANO	—	12.7	25.0	—	5.0
ESQ26	10.8	—	—	—	3.5
COPAANO	—	9.6	—	—	2.3
TREMULANO	—	9.6	—	—	2.3
DRIMANO	—	9.6	—	—	2.3

SUBESQUELETO: 105[4(15), 10(14)EN] - 100.0%

MACRONO: Acetatos - 170,2 s; 169,6 s; 21,3 q; 21,3 q.

57 Phytochemistry, 1997, 44, 1473

Esqueleto PROTOILUDANO

Armillaria tabescens (Fungo)

RMN ^{13}C (acetona- d_6 , C1-C15): 64,5 (t); 135,6 (t); 132,6 (t); 77,7 (s); 77,0 (d); 33,7 (t); 39,7 (s); 22,1 (q); 44,8 (d); 37,6 (t); 44,5 (s); 43,5 (t); 39,8 (d); 72,4 (t); 27,1 (q); Orselinato - 172,0 (s); 105,5 (s); 166,1 (s); 101,6 (d); 163,7 (s); 112,5 (d); 144,6 (s); 24,3 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
PROTOILUDANO	44.7	32.7	100.0	100.0	66.2
TRIFARANO	23.1	—	—	—	7.4
EUDESMANO	5.8	10.6	—	—	4.4
ESQ1	—	9.8	—	—	2.4
CHAMIGRANO	—	9.8	—	—	2.4
PREZIZANO	—	9.6	—	—	2.3
NARDOSINANO	—	9.2	—	—	2.2
CARIOFILANO	—	9.2	—	—	2.2

SUBESQUELETO: 117[4,5OR] - 100%; 117[1OR] - 100.0%.

MACRONO: Orselinato - 172,0 s; 105,5 s; 166,1 s; 101,6 d; 163,7 s; 112,5 d; 144,6 s; 24,3 q.

58 Phytochemistry, 1997, 45, 1633

Esqueleto CAROTANO

Pluchea dioscoridis (Asteraceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 48,2 (s); 80,3 (d); 41,6 (t); 85,6 (s); 54,6 (d); 70,5 (d); 40,6 (d); 133,6 (s); 124,6 (d); 35,0 (t); 37,0 (d); 18,2 (q); 17,7 (q); 20,1 (q); 25,8 (q); p-Ani - 166,6 (s); 122,6 (s); 113,7 (d); 131,6 (d); 163,5 (s); 55,3 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CAROTANO	90.7	100.0	—	50.0	71.0
EUDESMANO	4.5	—	75.0	50.0	25.4
OUTROS	2.8	—	—	—	9.9
GUALANO	2.0	—	—	—	9.6
MONOCICLOFARNESANO	—	—	16.7	—	1.3
11,12,13NOR-EUDESMANO	—	—	8.3	—	0.7

SUBESQUELETOS: 79[5,10OR; 2EN] - 100.0%; 1[1,9OR; 5,11OXI] - 100.0%

MACRONO : p-Anisato - 166,6 s; 122,6 s; 113,7 d; 131,6 d; 163,5 s; 55,3 q.

59

Phytochemistry, 1997, 45, 1633

Esqueleto CAROTANO

Pluchea dioscoridis (Asteraceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 50,7 (s); 219,0 (s); 44,1 (t); 80,3 (s); 55,5 (d); 69,9 (d); 41,3 (t); 133,6 (s); 123,3 (d); 35,6 (t); 36,5 (d); 18,7 (q); 17,8 (q); 19,3 (q); 26,9 (q); **p-Anis** - 167,2 (s); 122,3 (s); 113,9 (d); 131,8 (d); 163,8 (s); 56,3 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CAROTANO	87.5	100.0	—	50.0	70.0
EUDESMANO	3.9	—	75.0	50.0	25.2
MONOCICLOFARNESANO	1.6	—	16.7	—	1.8
OUTROS	3.1	—	—	—	1.0
VETISPIRANO	2.3	—	—	—	0.7
BOTRIANO	1.6	—	—	—	0.5
11,12,13-TRINOR-EUDESMANO	—	—	8.3	—	0.7

SUBESQUELETO: 79[5,10OR; 2EN] - 100.0%; 79[8OXO; 2EN] - 100.0%; 1[1,9,OR; 5,11OXT] - 100.0%.

MACRONO : p-Anisato - 167,6 s; 127,0 s; 140,3 d; 15,9 q; 20,5 q.

60

Phytochemistry, 1997, 45, 1633

Esqueleto CAROTANO

Pluchea dioscoridis (Asteraceae)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , C1-C15): 41,2 (s); 48,8 (t); 205,3 (s); 144,0 (s); 174,6 (s); 21,1 (t); 40,4 (t); 85,5 (s); 207,2 (s); 42,8 (t); 25,3 (d); 20,1 (q); 20,5 (q); 30,1 (q); 21,4 (q); Ang - 167,6 (s); 127,0 (s); 140,3 (d); 15,9 (q); 20,5 (q).

SUBESTRUTURAS PROPOSTAS PELO SISCONST:

PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)

ESQUELETO	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
CAROTANO	100.0	24.8	—	100.0	74.0
EUDESMANO	—	28.5	75.0	—	12.8
BOTRIANO	—	9.8	—	—	2.4
CADINANO	—	9.5	—	—	2.3
EREMOFILANO	—	9.2	—	—	2.2
3,4SECO-13(->9)DRIMANO	—	9.1	—	—	2.2
TREMULANO	—	9.0	—	—	2.1

SUBESQUELETO: 79[2OXO; 6(10)EN] - 100.0%; 79[6(10)EN] - 100.0%.

MACRONO : Angelato - 167,6 s; 127,0 s; 140,3 d; 15,9 q; 20,5 q.

TESTES REALIZADOS COM MISTURAS DE SESQUITERPENOS

MISTURA 1

COMPONENTES DA MISTURA : Espatulenol e Alismol.

Ocorrência botânica: *Xylopiá emarginata*

RMN ^{13}C : 53.4 d, 24.7 t, 41.7 t, 81.0 s, 53.0 d, 29.9 d, 27.4 d, 26.7 t, 38.8 t, 153.4 s, 20.2 s, 28.6 q, 16.3 q, 26.0 q, 106.2 t, 47.3 d, 24.8 t, 30.0 t, 81.0 s, 55.0 d, 121.3 d, 149.8 s, 37.1 t, 40.2 t, 153.9 s, 37.4 d, 21.3 q, 21.5 q, 24.1 q, 106.5 t.

ESTRUTURAS FORNECIDAS PELO SISCONST e C13MACH :

Espatulenol

Alismol

MISTURA 2

COMPONENTES DA MISTURA : α -Guaieno, α -Bulneseno, α -Patchouleno e Seicheleno (J. Essent. Oil Res., 1997, 9, 321).

Ocorrência botânica : *Pogostemon cablin* (Lamiaceae).

RMN ^{13}C : 61.7, 145.5, 43.6, 40.0, 35.5, 162.5, 142.0, 128.8, 152.2, 140.6, 138.7, 152.1 (s), 26.3, 38.2, 33.8, 34.2, 119.3, 26.8, 31.9, 28.0, 26.7, 26.8, 37.5, 103.6, 30.4, 33.2, 32.9, 32.0, 33.8, 108.1, 36.3, 31.3, 33.4, 31.2, 34.0, 108.0 (t), 34.8, 59.8, 47.3, 37.9, 45.1, 30.1, 38.9, 46.3, 50.9, 46.6, 46.7, 33.9 (d), 21.3, 21.1, 15.7, 25.0, 20.8, 18.8, 20.9, 22.2, 15.4, 20.4, 18.6, 19.8 (q).

ESTRUTURAS FORNECIDAS PELO SISCONST e C13MACH :

α -pachouleno α -guaieno α -bulneseno

seicheleno

MISTURA 3

COMPONENTES DA MISTURA : α -Eudesmol, β -Eudesmol, λ -Eudesmol, Carissona, Guaiol, Bulnesol, Elemol (Magn. Res. Chem., 1995, 233).

Ocorrência botânica : Neocallitropsis Pancheri

RMN ^{13}C : 37.8, 22.9, 24.3, 22.4, 40.1, 41.9, 23.5, 36.9, 25.0, 22.4, 41.1, 105.3, 42.3, 19.2, 33.2, 26.4, 23.3, 40.3, 37.3, 33.8, 28.8, 22.6, 42.0, 35.4, 31.0, 27.9, 27.4, 33.8, 30.3, 33.1, 28.8, 27.8, 34.9, 109.9, 112.1, 28.5, 22.6, 39.9 (t), 120.9, 46.6, 49.9, 49.8, 49.4, 50.6, 49.7, 46.3, 49.6, 33.8, 39.0, 46.3, 54.1, 150.3, 52.8, 49.4 (d), 135.1, 32.1, 73.0, 150.9, 35.8, 72.7, 124.5, 134.9, 34.5, 72.9, 199.2, 128.8, 163.0, 35.9, 72.4, 140.0, 139.0, 73.5, 141.6, 128.9, 73.8, 147.9, 39.7, 72.7 (s), 27.4, 26.7, 21.1, 15.5, 27.1, 27.1, 16.3, 27.2, 26.9, 19.3, 24.7, 27.5, 26.7, 10.9, 22.5, 26.1, 27.4, 19.9, 19.8, 27.3, 27.1, 15.4, 22.3, 27.2, 27.1, 24.8, 16.6 (q).

ESTRUTURAS FORNECIDAS PELO SISCONST e C13MACH :

α -Eudesmol β -Eudesmol λ -Eudesmol

Carissona

Guaiol

Bulnesol

Elemol

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Analisando-se os resultados dos testes anteriormente apresentados, verificamos pelos valores de probabilidade global fornecidos pelo pacote dos programas de previsão de esqueletos, que o esqueleto correto foi indicado como primeira opção em 86,7% dos casos e, se considerarmos até a quarta opção, o sistema apresentou um acerto de 96,7%. Nos casos em que a probabilidade global para o esqueleto apresentou um valor baixo, menor do que 40%, deve-se levar em consideração não apenas o seu valor absoluto, mas também o seu valor relativo, comparado às probabilidades de outros esqueletos, que normalmente são muito menores.

O programa SISCONST apresentou um índice de acerto de 83,3%, considerando-se o esqueleto correto como primeira opção e um acerto de 95,0%, quando levada em conta a segunda opção. Comparado com o programa C13MACH, que acertou 73,0% dos testes, o SISCONST apresentou-se mais eficiente. Isto deve-se ao fato de que o programa SISCONST seleciona para a determinação dos esqueletos mais prováveis apenas os sesquiterpenos que contenham no mínimo sete átomos de carbonos interligados, com os deslocamentos químicos e as multiplicidades requeridas pelo usuário. Já o programa C13MACH realiza apenas um confronto entre os deslocamentos químicos do espectro-problema e os dados espectrais presentes no banco de dados, sem a restrição de interligação entre os átomos que apresentam aqueles deslocamentos.

Em geral, observa-se que o programa SISCONST erra na previsão de esqueleto quando o número de substâncias presentes no banco, referentes ao tipo de esqueleto da substância analisada, é muito pequeno. A não ser que, apesar de estar pouco representado na base de dados, aquele tipo de esqueleto apresente sinais de RMN ^{13}C muito característicos, ou a substância em questão tenha um espectro semelhante àqueles presentes no banco de dados. Como exemplo, podemos citar os esqueletos α -santalano e β -santalano (testes 12 e 13), cujos números de substâncias presentes no banco de dados são, respectivamente, 11 e 1. Nos testes de número 11 e 38, o SISCONST não fornece o esqueleto correto entre os mais prováveis. O número de substâncias do esqueleto acorano presentes no banco é igual a 4 e pouco oxidadas. Já no caso do teste 38, o esqueleto 2-9-cariofilano ainda não está presente no banco de dados.

Analisando as subestruturas propostas pelo SISCONST, observamos que em vários testes, a sobreposição ou a união de algumas subestruturas pode conduzir a uma subestrutura maior ou até mesmo à estrutura completa da substância, como por

exemplo, nos testes 43, 48, 52, 55 e 58. Dentre as 128 subestruturas apresentadas nos testes, 81,3% são compatíveis com as estruturas propostas na literatura. Muitas vezes, as subestruturas propostas são parecidas, pois um mesmo sinal do espectro de RMN ^{13}C analisado pode ser atribuído a diferentes átomos em diferentes subestruturas.

O programa SISCONST também pode auxiliar na tarefa de atribuição dos sinais de RMN ^{13}C . Nos testes realizados, dentre os sinais atribuídos pelo programa, 81,5% foram atribuídos corretamente, de acordo com a literatura.

O programa SISOCBOT que realiza a análise dos dados botânicos, apresentou um índice de acerto de 43%, o que é até bastante significativo, tendo em vista que o levantamento das ocorrências botânicas de sesquiterpenos não fazia parte do objetivo deste trabalho. Apenas foram levantados os dados botânicos dos sesquiterpenos cujos espectros de RMN ^{13}C constavam na literatura. Portanto, o número de ocorrências botânicas presentes no banco é muito pequeno, comparado ao número de ocorrências existentes. Quando a substância analisada pertence a uma família não presente no banco de dados, o programa não fornece nenhuma previsão de esqueleto, porém, caso o gênero seja desconhecido ou não esteja presente no banco, a pesquisa poderá ser feita, utilizando-se o nome da família. Nestes casos, no entanto, o resultado é menos confiável. O SISOCBOT, destaca-se, então, como mais uma ferramenta, somado aos programas SISCONST, C13MACH e REGRAS, para a previsão do tipo de esqueleto de sesquiterpenos.

O programa REGRAS, baseado nas faixas características de deslocamentos químicos de esqueletos ou subesqueletos (tabela 15) e no padrão dos tipos de carbonos para cada esqueleto desfuncionalizado (tabela 12), apresentou um índice de acerto semelhante ao do programa SISCONST, embora forneça valores de probabilidade geralmente em torno de 100%. Este programa indicou o subesqueleto correto em 68% dos casos analisados. Em alguns casos, apresenta mais de um subesqueleto, devido ao fato da substância apresentar deslocamentos químicos característicos de ambos, por exemplo, no teste 43, a substância-teste tem o esqueleto cariofilano e apresenta os grupos funcionais característicos dos dois subesqueletos, o 8(14)-en-cariofilano e o 4,5-epóxi-cariofilano.

Nos casos em que não há regras para o esqueleto ou subesqueleto, o programa REGRAS pode indicar quais são os esqueletos possíveis de acordo com o número de sinais do espectro de RMN ^{13}C e o número de carbonos quaternários, metínicos, metilênicos e metílicos do esqueleto desfuncionalizado. Por exemplo, a substância do teste 17, apresenta 14 átomos de carbono, sendo 1 quaternário, 5 CH, 5CH₂ e 3 CH₃. Com estas características, existe apenas um único esqueleto possível para tal substância, que é o 15-Nor-iludano. O grupo glicosila presente na substância foi

identificado pelo programa MACRONO, sendo os seus deslocamentos químicos retirados do espectro antes da análise pelos programas de previsão de esqueleto.

Os resultados de alguns dos testes com o programa REGRAS revelaram um erro cometido pelo programa durante a análise das faixas de deslocamentos químicos de ^{13}C . No teste 11, por exemplo, o programa forneceu uma probabilidade de 50,0% para o esqueleto α -santalano e 50,0% para o subesqueleto 2(4)-en-protoiludano. No entanto, as faixas de deslocamentos químicos obtidas para o subesqueleto 2(4)-en-protoiludano apresentam dois singletos na região de 52,2-34,7 e 47,5-38,5 δ ; enquanto o espectro questionado tem apenas um único singlete em 44,9 δ que pode ser associado a ambas as faixas. Sendo assim, o programa deveria ter fornecido apenas o esqueleto α -santalano, pois os deslocamentos químicos do espectro analisado, que são característicos deste esqueleto (38,4d; 44,9s; 27,4s), estão correlacionados com as faixas de deslocamentos obtidas para o mesmo, 40,0-37,0d; 48,0-44,0s e 29,0-25,0s, segundo uma relação unívoca. Deste modo, será necessária uma modificação no programa para que ele não associe um mesmo deslocamento químico do espectro analisado a diferentes faixas de deslocamentos químicos obtidas para um determinado esqueleto. O mesmo tipo de erro também ocorreu na análise das substâncias dos testes 32, 33 e 40.

O programa MACRONO foi utilizado em 26 testes, identificando com sucesso 97% dos grupos substituintes, entre eles, glicosila, isobutirila, p-anisoila, orselinoila, acetila, angeloila, 2-metilbutirila e metóxila. Em certos casos, observamos que o programa atribuiu ao substituinte um ou dois sinais do espectro que pertenciam, de acordo com a literatura, a carbonos do esqueleto da substância. Isto deve-se ao fato de que aqueles deslocamentos estavam mais próximos dos deslocamentos do macronó presente no banco de dados. Nos testes aqui apresentados isto não prejudicou a previsão de esqueleto ou a obtenção de subestruturas, mas sim a atribuição dos sinais do espectro questionado. Em outros casos, porém isto pode determinar um erro na análise posteriormente realizada pelos programas SISCONST, C13MACH e REGRAS. Para evitar este tipo de erro e também a proposta de outros macronós que não correspondam àqueles presentes na substância analisada, mas que podem aparecer nos resultados, devido à necessidade de se aumentar o gradiente na pesquisa do macronó, pretende-se armazenar dados de deslocamentos químicos dos diversos macronós em vários solventes, de modo que a pesquisa possa ser realizada de acordo com o solvente no qual foi obtido o espectro de ^{13}C da amostra. Muitas vezes, o efeito do solvente pode conduzir a uma grande diferença entre os deslocamentos químicos do

macronó presente no banco de dados e aqueles do macronó da substância analisada em outro solvente, atingindo valores de 6 δ , como é o caso dos açúcares.

Os testes realizados para análise de misturas de sesquiterpenos, utilizando-se os programas SISCONST e C13MACH, também apresentaram resultados muito bons e animadores, pois foi possível a identificação dos componentes de três frações de diferentes óleos essenciais, contendo um número de 2, 4 e 7 sesquiterpenos. Porém, os programas que podem fazer este tipo de análise permitem a entrada de um número máximo de apenas 60 deslocamentos químicos com as respectivas multiplicidades. Para o teste com a mistura de sete sesquiterpenos, foram retirados os sinais de algumas metilas e outros que eram muito próximos e tinham a mesma multiplicidade. À medida que o programa identificava um dos componentes, os sinais atribuídos a ele eram retirados e aqueles deslocamentos inicialmente descartados eram incluídos ao espectro para nova análise. Este processo foi repetido até a identificação de todos os componentes da amostra, porém não é nada prático e torna-se inviável para uma mistura com número de compostos maior do que sete, podendo conduzir também a falsos resultados, dependendo da combinação que foi feita para os sessenta primeiros sinais a serem analisados. Portanto, deverão ser realizadas modificações nos programas SISCONST e C13MACH, de modo que eles permitam a entrada de um número de deslocamentos químicos superior a 150, para que se possam analisar misturas de pelo menos dez componentes.

6. CONCLUSÃO

O SISTEMAT é um sistema especialista que foi criado com o objetivo principal de auxiliar os espectroscopistas no processo de determinação estrutural, especificamente, de produtos naturais. Este sistema ainda se encontra em fase de desenvolvimento e aperfeiçoamento, não sendo realizada, até o momento, a geração automática de estruturas completas, pois o programa gerador desenvolvido requer algumas modificações para o seu bom funcionamento. No entanto, os programas aplicativos que compõem o SISTEMAT tem sido consideravelmente testados para a previsão do tipo de esqueleto, com compostos tais como diterpóides, triterpenóides, monoterpenóides e sesquiterpenos lactonizados, apresentando bons resultados.

As análises realizadas neste trabalho também mostram um bom desempenho dos programas do SISTEMAT para a previsão do tipo de esqueleto de sesquiterpenos, com um acerto médio de 84%. Isto já demonstra o papel fundamental que este sistema pode desempenhar, no sentido de aumentar a capacidade de interpretação espectral dos pesquisadores, tendo em vista que a caracterização do tipo de esqueleto de um produto natural desconhecido é um ponto-chave na determinação estrutural destes compostos.

O programa SISCONST, juntamente com os esqueletos mais prováveis para uma dada substância, fornece também grandes subestruturas com sinais de ^{13}C atribuídos, cuja sobreposição ou união, muitas vezes pode conduzir à estrutura completa de um composto ou pelo menos a estruturas maiores relevantes para o estabelecimento de uma proposta estrutural.

No SISTEMAT, além das informações espectrais de RMN ^{13}C , também são utilizados dados botânicos como mais uma ferramenta para previsão do tipo de esqueleto do composto isolado, pois observa-se que algumas famílias tendem a produzir metabólitos secundários com um determinado tipo de esqueleto.

As informações obtidas a partir dos programas aplicativos, tais como os prováveis tipos de esqueletos para um composto analisado, as grandes subestruturas, o percentual de reconhecimento de subesqueletos e os prováveis grupos substituintes presentes na estrutura, serão utilizadas como grandes restrições pelo programa gerador de estrutura, de modo a se obter um número menor de propostas estruturais e uma redução do tempo de análise computacional. Nenhum outro sistema inicia o processo de geração de estrutura a partir do provável esqueleto da substância.

Os testes realizados com os programas SISCONST e C13MACH para a identificação de sesquiterpenos em misturas, como por exemplo, óleos essenciais,

apresentaram ótimos resultados, sendo necessária apenas uma modificação nesses programas para que eles permitam a entrada de um grande número de deslocamentos químicos e multiplicidades.

Algumas das modificações necessárias em outros programas já foram discutidas anteriormente no item discussão dos resultados. Outros programas devem ser desenvolvidos como, por exemplo, um programa que obtenha automaticamente as faixas de deslocamentos químicos característicos para esqueletos ou subesqueletos. O programa deveria ser capaz de escolher os átomos cujas faixas de deslocamentos químicos devem ser analisadas, o que hoje está sendo feito pelos químicos, e determiná-las para posterior verificação do percentual de reconhecimento, confrontando estas faixas com dados de RMN¹³C de todos os compostos do banco de dados. Este programa é muito importante para o SISTEMAT, pois, à medida que aumenta o número de compostos no banco de dados, as faixas características de deslocamentos químicos precisam ser revistas e atualizadas, tendo em vista que, podem ter sido ampliadas ou terem sofrido alterações nos seus percentuais de reconhecimento. Além disso, novas regras heurísticas podem ser obtidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E. Rich, "Inteligência Artificial" ; São Paulo, McGraw-Hill, (1988).
2. S. M. Weiss, C. A. Kulikowski, "Guia Prático Para Projetar Sistemas Especialistas" ; Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, (1988).
3. H. M. Cartwright, "Applications of Artificial Intelligence in Chemistry" ; New York, Oxford University Press Inc., (1993).
4. Z. Hippe, "Artificial Intelligence in Chemistry - Structure elucidation and simulation of organic reactions" ; Warszawa, Polish Scientific Publishers, (1991).
5. E. H. Shortliffe, "Computer-based medical consultations: MYCIN." ; New York, Elsevier, (1976).
6. R. O. Duda, P. E. Hart, K. Konolige, R. Reboh, "A Computer based consultant for mineral exploration" ; Technical Report, SRI International, (1979).
7. T. D. Salatin, Jorgensen, W. L. Jorgensen, "Computer assisted mechanistic evaluation of organic reactions. 1. Overview"; J. Org. Chem., **45**, 2043 (1980).
8. N. A. B. Gray, "Computer-assisted structure elucidation"; New York, John Willey & Sons, (1986).
9. R. Attias, "DARC Substructure Search System: A New Approach to Chemical Information"; J. Chem. Inf. Comp. Sc., **23**, 102 (1983).
10. W. Bremser, M. Grzonka, "SpecInfo - A Multidimensional Spectroscopic Interpretation System"; Mikrochim. Acta, **II**, 483 (1991).
11. R. K. Lindsay, B. G. Buchanan, E. A. Fergenbaum, J. Lederberg, "Applications of Artificial Intelligence for Organic Chemistry: the DENDRAL project"; New York, McGraw-Hill, (1980).

12. C. Djerassi, D. H. Smith, C. W. Crandell, N. A. B. Gray, J. G. Nourse, M. R. Lindley, "The DENDRAL Project: computational aids to natural products structure elucidation"; Pure and Appl. Chem., **54**, 2425 (1982).
13. I. Kubo, Y. M. Lee, M. Pettei, F. Pilkiewicz, K. Nakanishi, "Potent army worm antifeedants from the east african warburgia plants"; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1013 (1976).
14. R. Neudert, M. Penk, "Enhanced Structure Elucidation"; J. Chem. Inf. Comput. Sci., **36**, 244 (1996).
15. W. Bremser, "HOSE- A novel substructure code"; Analytica Chimica Acta, **103**, 355 (1978).
16. M. Will, W. Fachinger, J. R. Richert, "Fully Automated Structure Elucidation - A Spectroscopist's Dream Comes True"; J. Chem. Inf. Comput. Sci., **36**, 221 (1996).
17. M. J. Pestchanker, M. S. Ascheri, O. S. Giordano; Phytochemistry, **24**(7), 1622 (1985).
18. T. Konoshima; M. Takasaki, M. Kozuka, M. Haruna, K. Ito, J. R. Estes, K. Lee, "Constituents of Rosaceous Plants. I. Structures of New Triterpenoids from *Cowania mexicana*"; Chem. Pharm. Bull., **41**(9), 1612 (1993).
19. J. P. Gastmans, M. Furlan, M. N. Lopes, J. H. G. Borges, V. P. Emerenciano, "A Inteligência Artificial Aplicada à Química de Produtos Naturais. O programa SISTEMAT. Parte I - Bases Teóricas"; Quím. Nova, **13**(1), 10 (1990).
20. J. P. Gastmans, M. Furlan, M. N. Lopes, J. H. G. Borges, V. P. Emerenciano, "A Inteligência Artificial Aplicada à Química de Produtos Naturais. O programa SISTEMAT. Parte II - Organização do Programa e Aplicativos"; Quím. Nova, **13**(2), 75 (1990).
21. J. P. Gastmans, M. N. Lopes, M. Furlan, V. P. Emerenciano; Comput. and Chem., **14**, 75 (1990).

22. J. P. Gastmans, J. C. Zurita, J. Sahão, V. P. Emerenciano; Anal. Chem. Acta, **217**, 85 (1989).
23. D. L. G. Fromanteau, J. P. Gastmans, S. A. Vestri, V. P. Emerenciano, J. H. G. Borges; Comput. and Chem., **17**, 369 (1993).
24. S. A. V. Alvarenga, "Criação de um Sistema Especialista em diterpenóides com base em RMN ^{13}C e dados botânicos". Tese de doutorado, IQ-USP, São Paulo (1993).
25. P. A. T. Macari, "Desenvolvimento de Novas Técnicas de Inteligência Artificial para a Identificação de Esqueletos de Triterpenos". Tese de doutorado, IQ-USP, São Paulo (1994).
26. V. P. Emerenciano, G. V. Rodrigues, J. P. Gastmans, "Um método de codificação semi-automático assistido por computador para o SISTEMAT", Quím. Nova, **15**, 431 (1993).
27. M. J. P. Ferreira, V. P. Emerenciano, G. A. R. Lima, P. Romoff, P. A. T. Macari, G. V. Rodrigues, " ^{13}C NMR Spectroscopy of Monoterpenoids"; Progress in Nuclear Magnetic Resonance, no prelo.
28. G. V. Rodrigues, "Um Sistema Especialista para Determinação Estrutural de Sesquiterpenos Lactonizados - um enfoque multi-espectral aliado a dados botânicos". Tese de doutorado, IQ-USP, São Paulo (1996).
29. V. P. Emerenciano, A. C. Bussolini, G. V. Rodrigues, "A pattern recognition method on ^{13}C NMR spectroscopy of sesquiterpenes skeletal types"; Spectroscopy, **11**, 95 (1993).
30. A. P. Lins, M. Furlan, J. P. Gastmans e V. P. Emerenciano, "Aplicações de Técnicas de Inteligência Artificial em Química Orgânica. Estudo, por Computador, de RMN ^{13}C de Esteróides"; An. Acad. bras. Ci., **63**(2), 141 (1991).
31. V. P. Emerenciano, L. D. Melo, G. V. Rodrigues, J. P. Gastmans, "Application of Artificial Intelligence in Organic Chemistry. Part XIX. Pattern recognition and

structural determination of flavonoids using ^{13}C -NMR spectra"; Spectroscopy, **13**, 181(1997).

32. J. H. G. Borges, "Design e Implementação de um Gerador Estrutural Automático para o Projeto SISTEMAT". Tese de doutorado, IQ-USP, São Paulo (1998).

33. M. Carabedian, I. Dagane, J. E. Dubois, "Elucidation by progressive intersection of ordered substructures from carbon-13 nuclear magnetic resonance", Anal. Chem., **60**, 2186 (1988).

34. D. L. G. Fromanteau, J. P. Gastmans, S. A. Vestri, V. P. Emerenciano, J. H. G. Borges, "A constraints generator in structural determination by microcomputer"; Computers Chem., **17**(4), 369 (1993).

35. J. A. Marco, J. F. Sanz-Cervera, M. D. Morante, V. G. Lliso, Joan V. Xirau, J. Jakupovic, Phytochemistry, **41**(3), 837 (1996).

36. W. Bremser, M. Klier, E. Meyer; Org. Magn. Res., **7**, 97 (1975).

37. J. P. Gastmans, V. P. Emerenciano, Computer and Chemistry, **12**, 285 (1988).

38. G. V. Rodrigues, I. P. A. Campos, V. P. Emerenciano, "Applications of artificial intelligence to structure determination of organic compounds. XX. Determination of groups attached to the skeleton of natural products using ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy", Spectroscopy, **13**, 191 (1997).