

4. RESULTADOS

4.1 Avaliação do rendimento dos extratos

A quantidade de material vegetal seco e moído das diferentes partes de cada espécie estudada, bem como as massas dos respectivos extratos brutos, se encontram na Tabela 4.1.

De modo geral, pode-se observar que as folhas fornecem melhor rendimento em todas as extrações efetuadas, porém algumas exceções são observadas. As raízes de *Philodendron* sp. apresentaram maior rendimento em todas as extrações. Nas espécies *X. maximilianii* e *C. bicolor*, o extrato hidroalcoólico do rizoma apresentou mais do dobro do rendimento de extração com relação às folhas.

As massas dos resíduos hexânicos e metanólicos obtidos da partição do extrato hexânico bruto (Tabela 4.2), sugerem a predominância de substâncias apolares, visto que o rendimento do resíduo hexânico é bem maior do que o do resíduo metanólico. Observa-se, porém uma certa discordância no caso de *Philodendron aff loefgrenii* e *Philodendron*. sp, cujas raízes apresentaram maior rendimento no resíduo metanólico.

Quando se analisa as quantidades das frações resultantes da partição dos extratos etanólicos brutos (Tabela 4.3), observa-se a maior porcentagem do resíduo hidroalcoólico, o que indica que os constituintes químicos majoritários das aráceas são de natureza polar.

A análise das massas obtidas após os resíduos hexânicos e clorofórmicos serem submetidos à CC filtrante (Tabela 4.4), indicam que as frações de maior porcentagem são aquelas obtidas com eluição de Hex:AcOEt 9:1 e MeOH 100%.

Tabela 4.1 - Massas do material vegetal de partida e dos extratos brutos das aráceas estudadas.

Espécie	Partes divididas	x ₁ (g)	x ₂ (g)	x ₃ (g)	x ₄ (g)
<i>Ma</i>	Folha	340	1,8 (0,5%)	33,0 (9,7%)	8,1 (2,4%)
	Raiz	299	0,8 (0,3%)	19,5 (6,5%)	5,3 (1,8%)
	Casca da flor	43	1,7 (3,9%)	9,0 (20,9%)	2,7 (6,3%)
	Espata da flor	359	1,5 (0,4%)	43,0 (11,9%)	44,3 (12,3%)
<i>As</i>	Folha	342	1,5 (0,4%)	30,1 (8,8%)	4,9 (1,4%)
	Raiz	417	0,4 (0,1%)	15,1 (3,6%)	3,7 (0,8%)
	Flor	86*	-	3,4 (3,9%)	-
<i>Pa</i>	Folha	295	5,4 (1,8%)	42,7 (14,5%)	5,8 (1,9%)
	Raiz	371	1,8 (0,5%)	22,0 (5,9%)	4,4 (1,2%)
<i>Pc</i>	Folha	123	1,8 (1,5%)	18,1 (14,7%)	2,8 (2,3%)
	Raiz	395	1,1 (0,3%)	34,1 (8,6%)	5,9 (1,5%)
<i>Pl</i>	Folha	51	0,9 (1,8%)	7,6 (14,9%)	2,2 (4,3%)
	Raiz	40	0,2 (0,5%)	4,5 (11,3%)	1,2 (3%)
<i>Psp</i>	Folha	77	1,4 (1,8%)	19,0 (24,7%)	1,8 (2,3%)
	Raiz	398	6,5 (1,6%)	49,0 (12,3%)	5,8 (1,5%)
<i>Xm</i>	Folha	55	0,6 (1,1%)	13,5 (24,5%)	2,7 (4,9%)
	Pecíolo	125	0,3 (0,2%)	10,0 (8%)	8,7 (6,9%)
	Rizoma	120	1,1 (0,9%)	44,1 (38,8%)	14,8 (12,3%)
<i>Cb</i>	Folha	123	0,9 (0,7%)	34,2 (27,8%)	4,7 (3,8%)
	Rizoma	138	0,6 (0,4%)	13,8 (10%)	5,5 (11,7%)
<i>Ps</i>	Folha	393,8	4,6 (1,2%)	44,5 (11,3%)	-

* Peso do material fresco; (x₁) material vegetal de partida; (x₂) extrato hexânico; (x₃) extrato etanólico; (x₄) extrato hidroalcoólico.

Tabela 4.2 - Massas e porcentagens dos resíduos da partição dos extratos hexânicos brutos.

Espécie	Parte dividida	Extrato Hexânico (g)	Resíduo Hexânico (g)	Resíduo Metanólico (g)	Precipitado (g)
<i>Ma</i>	Folha	1,9	0,9 (47%)	0,6 (31,5%)	0,4 (21,1%)
	Raiz	0,8	0,3 (37,5%)	0,3 (37,5%)	0,2 (25%)
	Casca da flor	1,7	1,6 (94,1%)	0,1 (5,8%)	-
	Espata	1,5	0,9 (60%)	0,4 (26,7%)	0,2 (13,3%)
<i>As</i>	Folha	1,5	0,6 (40%)	0,5 (33,3%)	0,4 (26,7%)
	Raiz	0,4	0,2 (50%)	0,1 (25%)	0,1 (25%)
<i>Pa</i>	Folha	5,4	4,7 (87%)	0,6 (11,1%)	0,1 (1,8%)
	Raiz	1,8	0,9 (50%)	0,7 (38,9%)	0,2 (11,1%)
<i>Pc</i>	Folha	1,8	1,2 (66,7%)	0,4 (22,2%)	0,2 (11,1%)
	Raiz	1,1	0,7 (63,6%)	0,3 (27,2%)	0,1 (9,1%)
<i>Pl</i>	Folha	0,9	0,5 (55,6%)	0,4 (44,4%)	-
	Raiz	0,2	0,04 (20%)	0,09 (45%)	0,07 (35%)
<i>Psp</i>	Folha	1,4	0,6 (42,9%)	0,5 (35,7%)	0,3 (21,4%)
	Raiz	6,5	2,0 (30,8%)	2,5 (38,5%)	1,0 (15,4%)
<i>Xm</i>	Folha	0,6	0,4 (66,7%)	0,1 (16,7%)	0,1 (16,7%)
	Pecíolo	0,3	0,09 (30%)	0,2 (66,7%)	0,01 (3,3%)
	Rizoma	1,5	0,5 (33,3%)	0,3 (20%)	0,7 (46,7%)
<i>Cb</i>	Folha	0,9	0,5 (55,5%)	0,3 (33,3%)	0,1 (11,1%)
	Rizoma	0,6	0,2 (33,3%)	0,2 (33,3%)	0,2 (33,3%)
<i>Ps</i>	Folha	4,5	1,0 (22,2%)	0,9 (20%)	2,6 (57,8%)

Tabela 4.3 - Massas dos resíduos da partição do extrato etanólico de cada planta estudada.

Espécie	Partes Dividadas	x ₁ (g)	x ₂ (g)	x ₃ (g)	x ₄ (g)	x ₅ (g)	x ₆ (g)	x ₇ (g)	x ₈ (g)
<i>Ma</i>	Folha	30,6	0,9	8,6 (28,1%)	3,0 (10%)	2,9 (9,7%)	-	10,6 (34,6%)	3,4
	Raiz	18,4	0,8	1,8 (9,8%)	1,6 (8,7%)	1,8 (9,8%)	-	11,4 (61,9%)	0,06
	Casca da flor	8,0	3,5	0,17 (2,1%)	0,6 (7,5%)	1,0 (12,5%)	-	2,5 (31,3%)	-
	Espata da flor	42,0	-	2,2 (5,2%)	3,4 (8,1%)	1,0 (2,4%)	-	40,9 (97,4%)	-
<i>As</i>	Folha	28,0	1,5	10,5 (37,5%)	2,5 (8,9%)	0,6 (2,1%)	-	12,6 (45%)	-
	Raiz	14,1	0,5	1,8 (12,8%)	2,5 (17,7%)	1,4 (9,9%)	0,4	6,0 (42,6%)	1,0
	Flor	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Pa</i>	Folha	40,8	0,3	12,4 (30,4%)	1,7 (4,2%)	0,9 (2,2%)	-	24,9 (61%)	-
	Raiz	21,5	1,6	3,3 (15,3%)	2,5 (11,6%)	1,2 (5,6%)	-	13,9 (64,7%)	0,2
<i>Pc</i>	Folha	17,0	-	3,9 (22,9%)	2,0 (11,8%)	1,4 (8,2%)	-	7,4 (43,5%)	1,5
	Raiz	33,1	0,7	4,5 (13,6%)	5,3 (16%)	5,7 (17,2%)	-	15,7 (47,4%)	-
<i>Pl</i>	Folha	7,6	-	1,6 (21%)	1,5 (19,7%)	1,0 (13,2%)	-	3,6 (47,4%)	-
	Raiz	4,5	-	0,17 (3,7%)	0,4 (8,8%)	0,4 (8,8%)	-	3,5 (77%)	-
<i>Psp</i>	Folha	16,9	2,2	1,6 (9,5%)	2,4 (14,2%)	2,0 (11,8%)	-	5,8 (34,3%)	1,0
	Raiz	47,9	-	4,2 (8,8%)	12,7 (26,5%)	2,4 (5%)	-	-	1,8
<i>Xm</i>	Folha	9,3	0,7	1,0 (10,7%)	1,3 (13,9%)	1,9 (20,4%)	-	4,3 (46,2%)	-
	Pecíolo	43,7	-	0,9 (2%)	9,2 (21%)	1,1 (2,5%)	-	31,6 (72,3%)	-
	Rizoma	12,4	-	0,8 (6,4%)	0,4 (3,2%)	0,7 (5,6%)	-	9,1 (73,4%)	-
<i>Cb</i>	Folha	32,0	-	2,3 (7,2%)	3,3 (10,3%)	4,0 (12,5%)	-	19,2 (60%)	-
	Rizoma	12,0	-	1,4 (11,7%)	2,3 (19,2%)	0,7 (5,8%)	-	7,2 (60%)	-
<i>Ps</i>	Folha	44,28	0,9	8,4 (18,9%)	3,4 (7,6%)	1,4 (3,2%)	-	-	-

(x₁) extrato etanólico bruto; (x₂) cristais; (x₃) resíduo hexânico; (x₄) resíduo clorofórmico; (x₅) resíduo acetato de etila; (x₆) cristais; (x₇) resíduo hidroalcoólico; (x₈) cristais.

Tabela 4.4 - Massas das frações obtidas após a CC filtrante dos resíduos hexânicos e clorofórmicos da partição do extrato etanólico das plantas estudadas.

Espécie	Parte	Hex (A) mg	Hex:AcOEt 9:1 (B) mg	Hex:AcOEt 8:2 (C) mg	CHCl:AcOEt 1:1 (D) mg	MeOH (E) mg
<i>Ma</i>	Folha	18,2	791,8	220,8	178,8	935,3
	Raiz	4,4	702,8	72,3	227,0	945,1
	Casca da flor	4,0	1,73	171,8	66,7	393,8
	Espata da flor	3,0	536,9	33,7	297,1	1181,0
<i>As</i>	Folha	145,0	404,5	460,9	153,4	913,5
	Raiz	7,8	116,5	113,2	171,9	315,2
<i>Pa</i>	Folha	154,8	806,4	220,1	217,8	894,0
	Raiz	5,4	694,7	91,9	280,1	753,8
<i>Pc</i>	Folha	27,1	678,3	164,4	161,69	1086,2
	Raiz	6,5	919,4	166,5	689,4	898,1
<i>Pl</i>	Folha	12,5	496,3	49,2	165,1	1391,3
	Raiz	-	80,1	16,5	62,6	399,7
<i>Psp</i>	Folha	21,8	712,4	148,2	346,8	192,2
	Raiz	1,3	624,6	260,6	644,7	543,8
<i>Xm</i>	Folha	10,9	743,3	179,8	181,3	843,4
	Pecíolo	5,1	455,1	49,3	254,3	1966,8
	Rizoma	2,3	131,8	39,1	152,7	890,1
<i>Cb</i>	Folha	6,0	835,6	140,4	189,8	906,0
	Rizoma	2,5	492,1	39,1	270,3	1194,9
<i>Ps</i>	Folha	11,3	479,5	253,9	154,9	1089,6

4.2 Identificação e determinação estrutural das substâncias puras e em mistura isoladas das espécies estudadas

A identificação ou determinação estrutural das substâncias isoladas foi baseada nos dados de RMN unidimensionais.

A mistura de ácidos graxos presente nas folhas e raízes foi analisada por cromatografia gasosa acoplado a espectrômetro de massas. Os cromatogramas obtidos mostram a proporção relativa da composição química, enquanto que os espectros de massa apresentam o peso molecular do ácido graxo proposto.

4.2.1 Ácidos Graxos

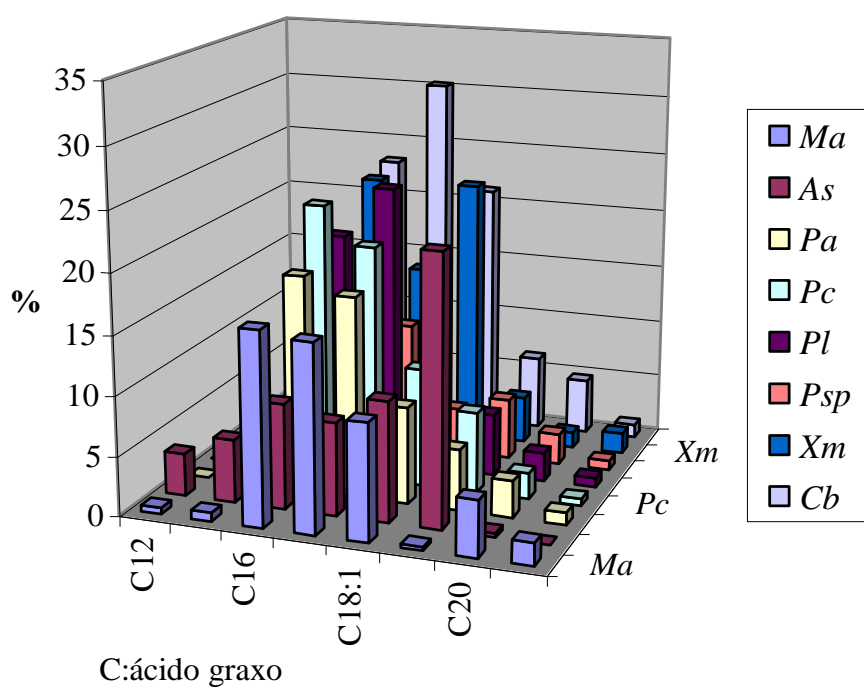
Os ácidos graxos ocorrem na natureza como substâncias livres e esterificadas. A maior parte dos ácidos graxos naturais encontra-se esterificada com glicerol (1,2,3-trihidroxiopropanol), formando triglicerídeos ou triacilglicerídeos.

Os ácidos graxos diferem um do outro basicamente pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e posição de duplas ligações. As ligação duplas de ácidos graxos insaturados estão localizadas na cadeia de forma não conjugada (sistema 1,4-diênico), freqüentemente separadas por grupos metilênicos. As duas unidades da molécula encontram-se freqüentemente num dos lados da ligação dupla, assumindo configuração espacial do tipo *cis* = Z. Entretanto, a configuração *cis* pode ser convertida no isômero *trans* = E no processo da rancificação autoxidativa. Nos ácidos graxos saturados a ausência de ligações duplas na cadeia de grupo acila, contribui para que os óleos que contêm quantidades apreciáveis desta unidade de ácidos graxos saturados sejam mais estáveis diante do processo degradativo da rancificação autoxidativa (MORETTO e FETT, 1998).

Na Tabela 4.5 é possível observar os tipos de ácidos graxos presentes nas folhas das espécies estudadas, juntamente com suas respectivas porcentagens. A Tabela 4.6 mostra os tipos e as proporções dos ácidos graxos presentes nas raízes.

Tabela 4.5 – Ácidos graxos presentes nas folhas das espécies estudadas.

Espécie	%							
	C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 18:2	C 18:1	C 18:0	C 20:0	C 22:0
<i>Ma</i>	0,53	0,71	16,2	15,7	9,80	0,33	4,72	1,89
<i>As</i>	tr	0,37	22,5	10,1	7,83	8,86	5,32	3,59
<i>Dl</i>	tr	tr	41,6	0,14	2,88	14,3	1,76	1,24
<i>Pa</i>	tr	tr	18,2	16,9	8,17	5,16	3,09	1,03
<i>Pc</i>	tr	tr	23,0	19,9	9,99	6,83	2,20	0,58
<i>Pl</i>	tr	tr	19,4	23,8	12,3	5,23	2,42	0,81
<i>Psp</i>	tr	tr	12,2	10,8	3,83	5,16	2,62	0,79
<i>Xm</i>	-	0,48	22,4	14,7	22,5	3,99	1,33	1,78
<i>Cb</i>	tr	tr	23,1	30,2	21,1	6,28	4,67	1,12

**Figura 11.** Variação dos ácidos graxos nas folhas das aráceas em estudo.

O ácido palmítico é predominante nas folhas das espécies estudadas, exceto em *X. maximilianii* e *C. bicolor*, nas quais a proporção de ácido palmítico e de ácido oléico é muito

próxima. Observa-se também que em *P. aff loefgrenii* o ácido linoléico é de maior percentagem com relação ao ácido palmítico.

Tabela 4.6 - Ácidos graxos presentes nas raízes das espécies estudadas.

Espécie	%							
	C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 18:2	C 18:1	C 18:0	C 20:0	C 22:0
<i>Ma</i>	0,36	0,85	39,1	15,4	12,5	12,4	1,80	1,60
<i>As</i>	tr	1,54	42,2	14,7	8,82	9,20	1,69	1,45
<i>Pa</i>	1,18	0,74	39,7	15,7	5,32	11,2	0,71	0,77
<i>Pc</i>	0,60	0,67	59,9	7,19	-	15,5	1,18	0,70
<i>Pl</i>	tr	0,57	48,8	2,32	7,38	3,35	1,69	tr
<i>Psp</i>	tr	0,78	39,1	22,2	tr	17,8	2,19	0,98
<i>Xm</i>	0,58	1,51	50,4	14,6	2,38	5,08	1,11	1,72
<i>Cb</i>	-	0,52	52,4	2,91	14,2	8,31	1,47	2,05

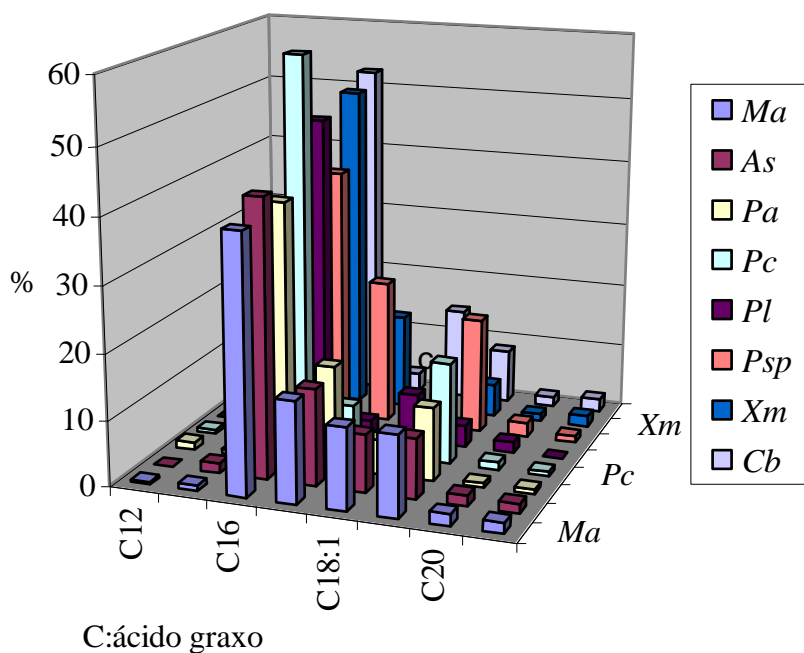


Figura 12. Variação dos ácidos graxos das raízes das aráceas em estudo.

A presença do ácido palmítico é majoritária nas raízes de todas as espécies de aráceas em estudo.

4.2.2 Substância I

Foram isolados 10,5 mg de uma substância oleosa de coloração alaranjada que por comparação de seus dados de RMN de H^1 e de ^{13}C com os dados encontrados na literatura foi identificada como sendo o α -tocoferol.

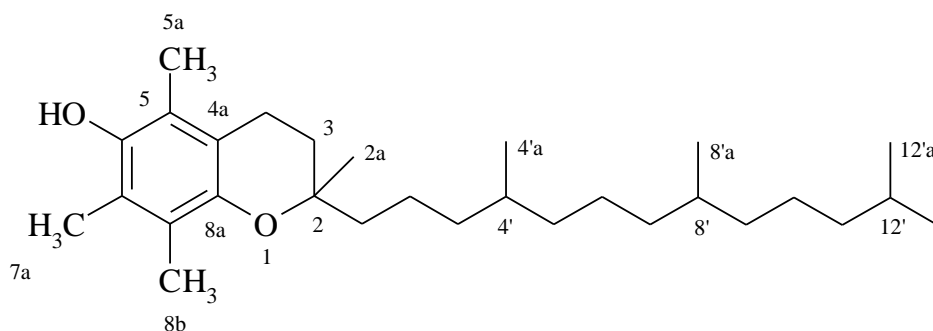


Figura 13. Estrutura molecular do α -tocoferol.

O α -tocoferol é um composto natural muito comum nas plantas e é o mais poderoso dos tocoferóis, sendo considerado a própria vitamina E.

O espectro de RMN de 1H da substância **I** apresenta um singlete em δ 4,2, correspondente à hidroxila fenólica, um duplo dubleto em δ 2,6 ($J = 6,9$ Hz), atribuído aos hidrogênios ligados ao C4 (CH_2). O singlete em δ 2,12 representa as duas metilas que estão em posição orto à hidroxila aromática (5a e 7a) e o singlete em δ 2,17 corresponde a metila 8b. O multiplete em δ 1,79 representa o hidrogênio ligado ao carbono 12'. As metilas 4a, 8a, 12a e 13 encontra-se na região entre δ 0,8 – 0,9. A comparação dos sinais de RMN de ^{13}C dessa substância com os dados do α -tocoferol (MATSUO e URANO, 1976) pode ser vista na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) da substância **I** e do α -tocoferol.

Carbono	δ (ppm)	
	α -tocoferol	I
2	74,3	74,5
2a	23,8	23,8
3	31,6	31,5
4	20,8	20,7
4a	117,0	117,4
5	118,5	118,4

Cont. **Tabela 4.7** – Dados de RMN de ^{13}C da substância **I** e do α -tocoferol (CDCl_3).

Carbono	δ (ppm)	
	α -tocoferol	I
5a	11,2	11,3
6	144,4	144,5
7	121,0	120,9
7a	12,1	12,2
8	122,3	122,6
8a	145,4	145,5
8b	11,8	11,8
1'	39,8	39,8
2'	21,0	21,0
3'	37,5	31,5
4'	32,7	32,8
4'a	19,7	19,7
5'	37,7	37,4
6'	24,5	24,4
7'	37,5	37,4
8'	32,7	32,7
8'a	19,7	19,6
9'	37,5	37,3
10'	24,8	24,9
11'	39,4	39,4
12'	28,0	27,9
12'a	22,6	22,7
13'	22,6	22,6

4.2.3 Substância II

A substância **II** (8,2 mg) se apresentou como um sólido branco, cujo espectro de RMN de ^1H apresentou sinais característicos de um composto terpenoídico, tais como um duplete em δ 4,18 ($J = 7,2$ Hz, 1H), que evidencia a presença de um grupo metilênico alílico ligado a um grupo hidroxílico, um multiplete em δ 1,55 atribuído ao hidrogênio 15 e sinais na região entre 0,9 – 0,8 ppm, típicos das metilas 7a, 11a, 15a e 16.

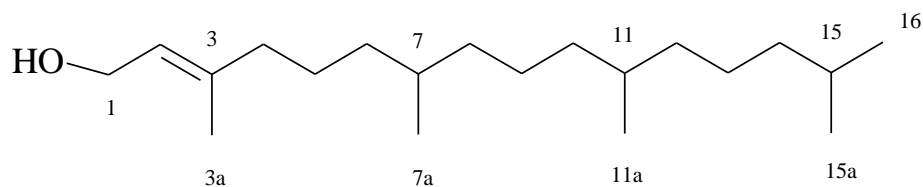


Figura 14. Estrutura molecular do fitol.

A identificação da molécula foi possibilitada através da análise do espectro de RMN de ^{13}C , onde é observado um sinal de carbono quaternário em δ 140,4 e um grupo metínico em δ 123,0, referente a uma ligação dupla. O sinal em δ 59,4 é característico de grupo metilênico carbinólico vizinho à ligação dupla. A comparação desses dados com os sinais característicos do fitol disponíveis na literatura (BREITMAIER e VOELTER, 1978), permitiu verificar que se tratavam do mesmo composto (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 - Dados de RMN ^{13}C (75,0 MHz, CDCl_3) da substância **II** e do fitol (BREITMAIER e VOELTER, 1978).

Carbono	δ (ppm)	
	fitol	II
1	59,4	59,4
2	139,9	140,4
3	123,4	123,0
3a	16,7	16,2
4	39,9	39,9
5	25,3	25,1
6	36,8	36,7
7	32,8	32,7
7a	19,8	19,7
8	37,5	37,3
9	24,7	24,5
10	37,6	37,4
11	32,9	32,8
11a	19,8	19,7
12	37,4	37,3
13	24,9	24,8
14	39,5	39,4
15	28,0	27,9
15a	22,6	22,6
16	22,7	22,7

4.2.4 Substâncias III e IV

O espectro de RMN de ^1H das substâncias **III** e **IV** apresenta algumas absorções características de esteróides, tais como um duplo-duplo-duplo-dublete em δ 3,52 ($J = 9,5; 4,8; 11,2$ e $4,6$ Hz), atribuído ao H-3, e um tripleto largo em δ 5,3, que indica a presença de um hidrogênio olefínico (H-6). Os sinais em δ 5,07 e 5,16 indicam a presença dos hidrogênios ligados aos carbonos 22 e 23.

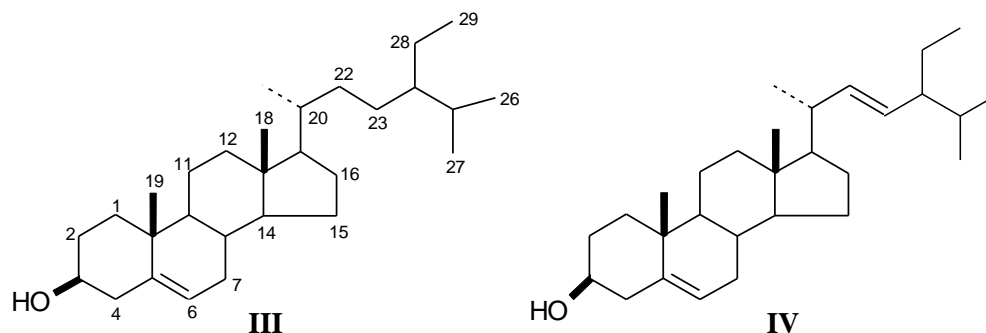


Figura 15. Estrutura molecular do sitosterol (**III**) e estigmasterol (**IV**).

No espectro de RMN de ^{13}C é possível observar diversos sinais de carbonos alifáticos (região entre δ 12 e 57) e um sinal de carbono carbinólico em δ 72. Os sinais que permitem uma proposição estrutural absorvem em δ 141, 138,5, 129,6 e 121,9, sendo que os sinais em δ 141 e 121,9 apresentam maior intensidade do que o restante. A comparação desses dados com os dados referentes ao sitosterol e ao estigmasterol disponíveis na literatura (HOLLAND et al., 1978) permite deduzir que a mistura isolada é constituída por esses dois esteróides, muito freqüente em espécies vegetais.

Tabela 4.9 - Dados de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) (HOLLAND et al., 1978).

Carbono	δ (ppm)			
	Sitosterol	III	Estigmasterol	IV
1	37,3	37,6	37,4	37,6
2	31,8	31,9	31,7	31,9
3	71,9	70,1	71,8	72,1
4	42,4	42,6	42,4	42,6
5	140,9	141,0	140,9	141,0
6	121,8	121,9	121,7	121,9
7	32,0	32,1	31,9	31,9
8	32,0	31,9	31,9	31,9
9	50,3	50,4	50,3	50,4

Cont. **Tabela 4.9** - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) (HOLLAND et al., 1978).

Carbono	δ (ppm)			
	Sitosterol	III	Estigmasterol	IV
10	36,6	36,8	36,6	36,8
11	21,1	21,2	21,2	21,2
12	39,9	39,9	39,8	39,9
13	42,4	42,6	42,4	42,6
14	56,8	57,1	57,0	57,2
15	24,3	24,5	24,4	24,5
16	28,2	28,5	28,9	29,1
17	56,2	56,4	56,0	56,4
18	11,9	12,2	12,2	12,2
19	19,4	19,3	19,4	19,3
20	36,2	36,4	40,5	40,6
21	19,1	19,2	21,1	21,2
22	34,0	34,3	138,4	138,5
23	29,3	29,5	129,4	129,6
24	50,3	51,3	51,3	51,3
25	26,2	26,5	31,9	31,9
26	18,8	19,0	19,0	19,0
27	19,8	19,6	21,1	21,2
28	23,1	23,4	25,4	25,6
29	11,9	12,1	12,0	12,1

4.2.5 Substância V

O espectro de RMN de ^1H da substância **V** apresenta um singlete em δ 9,9, o que é característico de aldeído, dois dubletos na região aromática, um em δ 7,8 e outro em 6,9 ($J = 9$ Hz), sugerindo que o anel aromático está substituído em posição para.

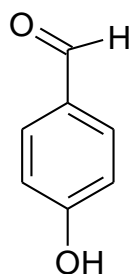


Figura 16. Estrutura molecular do p-hidroxibenzaldeído.

O espectro de RMN de ^{13}C apresenta um sinal em δ 190,8, característico de carbonila de aldeído, e um sinal em δ 161,3, típico de carbono α a carbonila. Comparando esses sinais com os dados reportados na literatura (SILVA, 1997) pode-se sugerir que a substância **V**

corresponde ao p-hidroxibenzaldeído. A Tabela 4.10 mostra a comparação dos dados de RMN de ^{13}C .

Tabela 4.10 - Dados de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância **V** e do p-hidroxibenzaldeído (SILVA, 1997).

Carbono	δ (ppm)	
	p-hidroxibenzaldeído	V
1	130,0	129,3
2,6	131,8	132,4
3,5	115,6	115,9
4	163,1	161,3
C=O	190,4	190,8

4.2.6 Substâncias VI e VII

As substâncias **VI** e **VII** foram isoladas em mistura. O espectro de RMN de ^1H dessa mistura apresenta as seguintes absorções, um duplo-duplo-duplo-dublete em δ 3,52 (1H-3, $J = 9,5; 4,8; 11,2$ e $4,6$ Hz), e um singleto em δ 5,3, o qual indica a presença de um hidrogênio olefínico em C6. Os sinais em δ 5,07 e 5,16 indicam a presença dos hidrogênios ligados em C22 e C23.

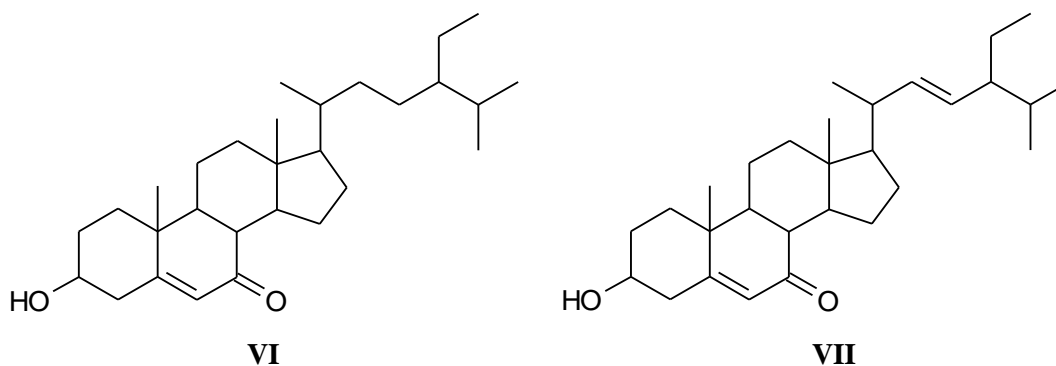


Figura 17. Estrutura molecular de 3 β -hidróxi-coleste-5-en-7-ona (**VI**) e 3 β -hidróxi-coleste-5,22-dien-7-ona (**VII**).

O espectro de RMN de ^{13}C apresenta diversos sinais de carbonos alifáticos (entre δ 12 e 55), um sinal em δ 70, típico de carbono carbinólico, e um sinal em δ 202,3, atribuído à carbonila. Os sinais que permitem uma proposição estrutural absorvem em δ 165,1, 138,1, 129,6 e 126,1, sendo que os sinais em δ 165,1 e 126,1 são mais intensos que os sinais

restantes. A busca na literatura (KOVGANKO et al., 1999) e comparação dos dados observados no espectro permite deduzir que a mistura é constituída de 3 β -hidroxi-colest-5-en-7-ona e 3 β -hidroxi-colest-5,22-dien-7-ona.

Tabela 4.11 - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias **VI** e **VII** e da 3 β -hidroxi-colest-5-en-7-ona (KOVGANKO et al., 1999).

Carbono	δ (ppm)		
	3 β -hidroxi-colest-5-en-7-ona	VI	VII
1	36,4	36,4	36,4
2	31,2	31,2	31,2
3	70,4	70,6	70,6
4	41,9	41,8	41,8
5	165,3	165,1	165,1
6	126,1	126,1	126,1
7	202,2	202,3	202,3
8	45,4	45,4	45,4
9	50,0	49,9	49,9
10	38,4	38,3	38,3
11	21,2	21,2	21,2
12	38,8	38,7	38,7
13	43,1	43,1	43,1
14	50,0	49,9	49,9
15	23,1	23,1	23,1
16	28,5	28,5	28,5
17	54,8	54,8	54,8
18	12,0	11,9	11,9
19	17,3	17,3	17,3
20	36,1	36,1	40,5
21	19,0	19,1	19,8
22	34,0	33,9	138,1
23	26,3	26,3	129,6
24	45,9	45,4	45,9
25	29,2	29,2	31,9
26	19,8	19,1	19,8
27	19,0	18,9	19,1
28	23,1	23,1	23,1
29	12,0	11,9	12,2

4.2.7 Substância VIII

O espectro de RMN de ^1H da substância **VIII** apresenta um dubleto em δ 6,7 (2H, $J = 9$ Hz) e outro em δ 7,8 (2H, $J = 9$ Hz), correspondentes a 4 hidrogênios de um anel aromático dissustituído. Seu espectro de RMN de ^{13}C apresenta sinais de carbonos quaternários em δ

170, pertencente a um carbono carbonílico, em δ 122,7, típico de carbono *ipso*, e em δ 163,4, correspondente a um carbono ligado a um grupo hidroxila. A comparação desses sinais com os dados descritos na literatura para o ácido p-hidroxibenzóico (SCOTT, 1972), permite sugerir que a substância **VIII** corresponde a este composto.

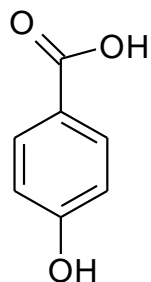


Figura 18. Estrutura molecular do ácido p-hidroxibenzóico.

Tabela 4.12 - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD) da substância **VIII** e do ácido p-hidroxibenzóico (SCOTT, 1972).

Carbono	$\delta(\text{ppm})$	
	ácido p-hidróxibenzóico	VIII
1	121,9	122,7
2	132,7	133,0
3	115,8	116,0
4	162,5	163,3
5	115,8	116,0
6	132,7	133,0
C=O	169,0	170,1

4.2.8 Substância IX

A substância **IX** (25 mg) se apresentou como um óleo transparente, cujo espectro de RMN de ^1H mostrou sinais característicos de um composto alifático, tais como um dubleto em δ 4,58 ($J = 7,2$ Hz, 1H), que evidencia a presença de um grupo metilênico alílico ligado a um grupo hidroxílico, e um singleto largo na região entre 1,2 - 1,5 ppm, que é típico das unidades metilênicas da cadeia dos carbonos 3' até 11'.

A identificação dessa substância foi possibilitada através da análise do espectro de RMN de ^{13}C , onde são observados os sinais em 173,9 ppm, referente a carbono carbonílico de

éster, em 142,5 ppm, de carbono quaternário, e 118,3 ppm, referente a um grupo metínico de ligação dupla. O sinal em δ 61,3 é característico de grupo metilênico vizinho à ligação dupla, enquanto que os sinais intensos entre 29,17 e 29,9 ppm indicam que o composto possui uma cadeia alifática. A comparação desses dados com os sinais característicos do fitil disponíveis na literatura (PEREIRA et al., 2002), permitiu verificar que se tratavam do mesmo composto (Tabela 4.13).

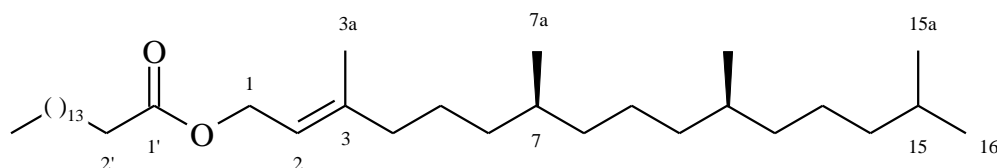


Figura 19. Estrutura molecular do fitil.

Tabela 4.13 - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância **IX** e do fitil (PEREIRA et al., 2002).

Carbono	δ (ppm)	
	Fitil	IX
1	61,3	61,2
2	118,4	118,3
3	142,8	142,5
3a	16,8	16,4
4	40,1	39,9
5	24,9	24,8
6	36,9	36,7
7	32,9	32,8
7a	19,9	19,7
8	37,6	37,4
9	25,2	25,1
10	37,6	37,5
11	32,9	32,8
11a	19,9	19,7
12	37,6	37,5
13	24,7	24,8
14	39,7	39,9
15	28,2	27,9
15a	22,9	22,7
16	22,9	22,7
C=O	174,1	174,9
1'	34,6	34,4
16'	14,3	14,1

As ceras epicuticulares encontram-se na superfície dos órgãos aéreos das plantas e são usualmente compostos por misturas de longas cadeias alifáticas de *n*-alcanos, ésteres, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos.

Ceras são importantes por que repelem água e controlam o balanço de gás entre a planta e o meio ambiente, outra possível função é de proteger as células da epiderme contra feridas e inibição de fungos ou ataques de insetos.

4.2.9 Substância X

O espectro de RMN de ^1H da substância **X** apresentou absorções características de sitosterol, como por exemplo, um dubleto largo em δ 5,37, indicativo da presença do hidrogênio olefínico ligado a C6, um singlete em δ 0,7 e outro em δ 1,03, indicativos das metilas ligadas aos carbonos 18 e 19, respectivamente, um dubleto em δ 0,873 ($J = 6,6$ Hz), correspondentes às metilas dos carbonos 26 e 27, e um dubleto em δ 0,922 ($J = 6,6$ Hz) atribuído à metila do carbono 21. Observa-se ainda, um singlete largo em 1,26 ppm, típico de hidrogênios metilênicos de uma cadeia de ácido graxo.

A estrutura do sitosterol é confirmada pelo espectro de RMN de ^{13}C através dos sinais na região entre 12 e 57 ppm, característicos de carbonos alifáticos, e ainda dos sinais em δ 74,0, do carbono carbinólico, e em δ 139,7 e 122,6, típicos de carbonos olefínicos atribuídos aos carbonos 5 e 6, respectivamente, do sitosterol.

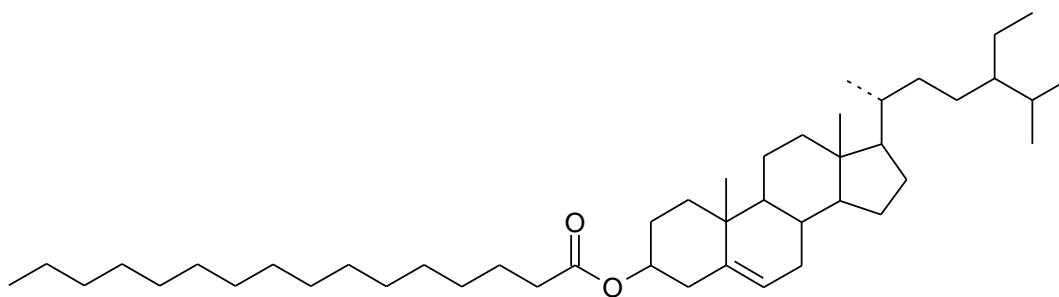


Figura 20. Estrutura molecular do palmitato de sitosterol.

A presença de uma cadeia de carbonos metilênicos na substância **X** é ainda confirmada pelo sinal intenso em 29,7 ppm no espectro de RMN de ^{13}C . A observação de um sinal em δ

170,5, típico de carbonila de éster, permite sugerir que o sitosterol está esterificado com o ácido palmítico, uma vez que este é o ácido majoritário nas aráceas estudadas.

A Tabela 4.14 apresenta a comparação dos sinais de RMN de ^{13}C da substância **X** com os dados disponíveis na literatura para o sitosterol acetilado (HOLLAND et al., 1978).

Tabela 4.14 - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância **X** e do sitosterol acetilado (HOLLAND et al., 1978).

Carbono	δ (ppm)	
	Sitosterol acetilado	X
1	37,1	37,4
2	31,8	31,9
3	74,1	74,0
4	38,2	38,2
5	139,8	139,7
6	122,7	122,6
7	32,0	31,9
8	32,0	31,9
9	50,2	50,1
10	36,6	36,6
11	21,0	21,1
12	39,8	39,8
13	42,3	-
14	56,7	56,7
15	24,3	24,4
16	28,3	-
17	56,1	56,7
18	11,9	12,2
19	19,3	19,3
20	36,2	36,2
21	19,1	19,3
22	34,0	-
23	29,3	29,4
24	50,0	50,1
25	26,2	26,2
26	18,8	18,8
27	19,8	19,7
28	23,1	23,1
29	11,9	11,9
1'	170,5	170,5
2'	-	31,91
3'	-	24,9
4' - 13'	-	29,6 - 29,9

Cont. **Tabela 4.14** - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância **X** e do sitosterol acetilado (HOLLAND et al., 1978).

Carbono	δ (ppm)	
	Sitosterol acetilado	X
14'	-	31,91
15'	-	22,69
16'	-	14,07

4.2.10 Substâncias XI e XII

O espectro de RMN de ^1H das substâncias **XI** e **XII** apresentou um singlete em 5,73 ppm, que foi atribuído ao hidrogênio ligado a C4, dois duplo-dubletos em δ 5,15 e 5,02 ($J = 14,7$ e $8,1$; $15,3$ e $8,7$ Hz), que correspondem aos hidrogênios de C22 e C23, respectivamente. Observam-se ainda dois singletos em 1,04 ppm e 0,72 ppm, atribuídos aos hidrogênios das metilas 19 e 18. A metila 21 ocorre como um dubleto em 0,92 ppm ($J = 6,6$ Hz), as metilas 26 e 27 fornecem um dubleto em 0,84 ppm ($J = 6,3$ Hz).

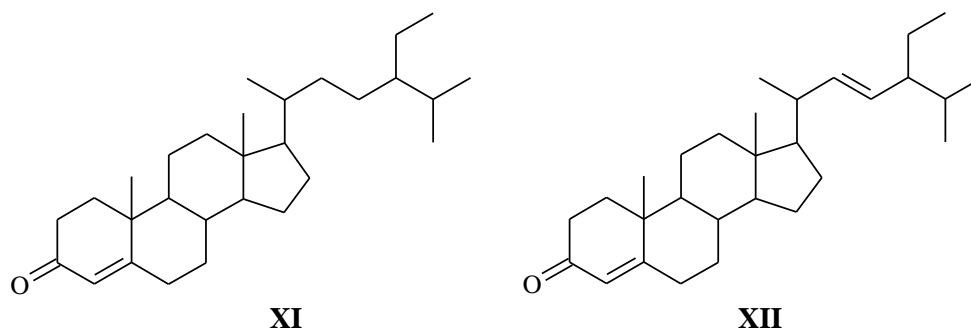


Figura 21. Estrutura molecular das substâncias **XI** e **XII**.

No espectro de RMN de ^{13}C observam sinais em 199,7 ppm, típico de carbonila, que foi associado a C3. Os sinais em 123,7 e 171,7 ppm são correspondentes à dupla ligação conjugada à carbonila, e foram atribuídos aos carbonos 4 e 5, respectivamente. Os sinais em 138,1 e 129,5 ppm correspondem à dupla ligação entre os carbonos 22 e 23 respectivamente.

Observa-se que o espectro de RMN de ^{13}C não apresenta sinal de carbono carbinólico, comum nos esteróides. Os dados deste espectro foram comparados com os da literatura

(BLUNT e STOTHES, 1977) até o carbono 17, os demais carbonos foram comparados com os do estigmasterol.

Tabela 4.15 - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias **XI** e **XII**.

Carbono	δ (ppm)		
	3-ona-4-en-coleste	XI	XII
1	35,7	38,6	38,6
2	33,9	33,9	33,9
3	198,9	199,7	199,7
4	123,6	123,7	123,7
5	171,0	171,8	1771,8
6	32,9	32,9	32,9
7	32,1	32,03	32,03
8	35,7	35,6	35,6
9	53,8	53,8	53,8
10	38,6	35,6	35,6
11	21,0	21,0	21,0
12	39,4	39,6	39,6
13	42,4	42,4	42,4
14	55,9	55,9	55,9
15	24,1	24,2	24,2
16	28,1	28,2	28,2
17	56,1	55,9	55,9
18	12,0	11,9	11,9
19	17,4	19,7	19,7
20	35,7	35,6	40,5
21	18,7	19,0	21,0
22	36,1	33,9	138,1
23	23,8	29,3	129,5
24	39,6	51,2	51,2
25	27,9	26,1	31,9
26	22,5	18,7	19,0
27	22,8	19,8	21,0
28	-	23,1	25,4
29	-	11,9	11,9

4.2.11 Substância XIII

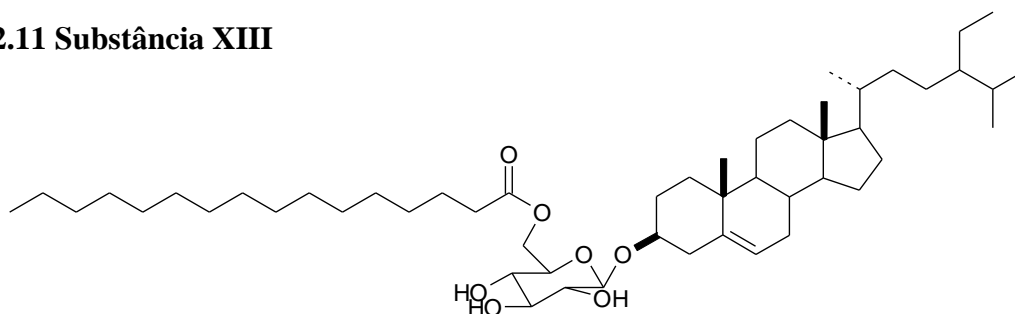


Figura 22. Estrutura molecular da substância **XIII**.

Sitosterol acilglicosilado tem sido isolado tanto de animais (tecido epitelial de cobra e frango), quanto de espécies vegetais. A substância **XIII** se apresentou como um sólido amorfo, em cujo espectro de RMN de ^1H observou-se um pico largo em 1,26 ppm, típico dos grupos metilênicos da cadeia alifática de ácido graxo saturado.

O espectro de RMN de ^{13}C desta molécula apresenta uma carbonila em 174,2 ppm, que corresponde a uma carbonila de éster, e os sinais em δ 140,38 e 122,05, correspondentes aos carbonos 5 e 6 do esteróide sitosterol. Observa-se ainda um sinal em 101,2 ppm, típico de carbono anomérico da glicose, o que é confirmado pelos sinais em 70,46, 73,49, 73,91 e 63,57 ppm, que correspondem aos carbonos da unidade glicosídica. O sinal referente ao C3' do açúcar se sobrepõem ao do solvente. Na tabela a seguir é feita a comparação dos dados observados para a substância **XIII** com os dados disponíveis na literatura para o sitosterol acilglicosilado (PEI-WU et al., 1988).

Tabela 4.16 - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância **XIII** e do sitosterol acilglicosilado (PEI-WU et al., 1988).

Carbono	δ (ppm)	
	Sitosterol acilglicosilado	XIII
1	39,0	38,9
2	32,0	31,9
3	79,86	79,66
4	39,68	39,81
5	140,48	140,38
6	122,08	122,05
7	32,0	31,92
8	32,14	31,92
9	36,76	36,72
10	50,25	50,19
11	-	21,03
12	39,68	39,81
13	42,41	42,36
14	56,67	56,8
15	25,09	24,98
16	29,25	29,68
17	56,31	56,21
18	12,02	11,97
19	19,44	19,35
20	36,75	36,72
21	19,10	19,05
22	-	34,28
23	29,25	29,36
24	50,25	50,9
25	-	26,24

Cont. **Tabela 4.16** - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância **XIII** e do sitosterol acilglicosilado (PEI-WU et al., 1988).

Carbono	δ (ppm)	
	Sitosterol acilglicosilado	XIII
26	18,86	18,79
27	29,25	29,22
28	22,75	22,67
29	23,15	23,11
1'	101,4	101,25
2'	73,42	73,49
3'	76,44	sobreposição
4'	70,59	70,46
5'	73,76	73,91
6'	63,77	63,57
1''	174,15	174,24
2''	32,14	31,92
3''	25,09	24,99
4'' – 13''	29,25 – 30,02	28,32 – 29,68
14''	32,04	31,92
15''	22,75	22,67
16''	14,16	14,06

4.2.12 Substâncias XIV e XV

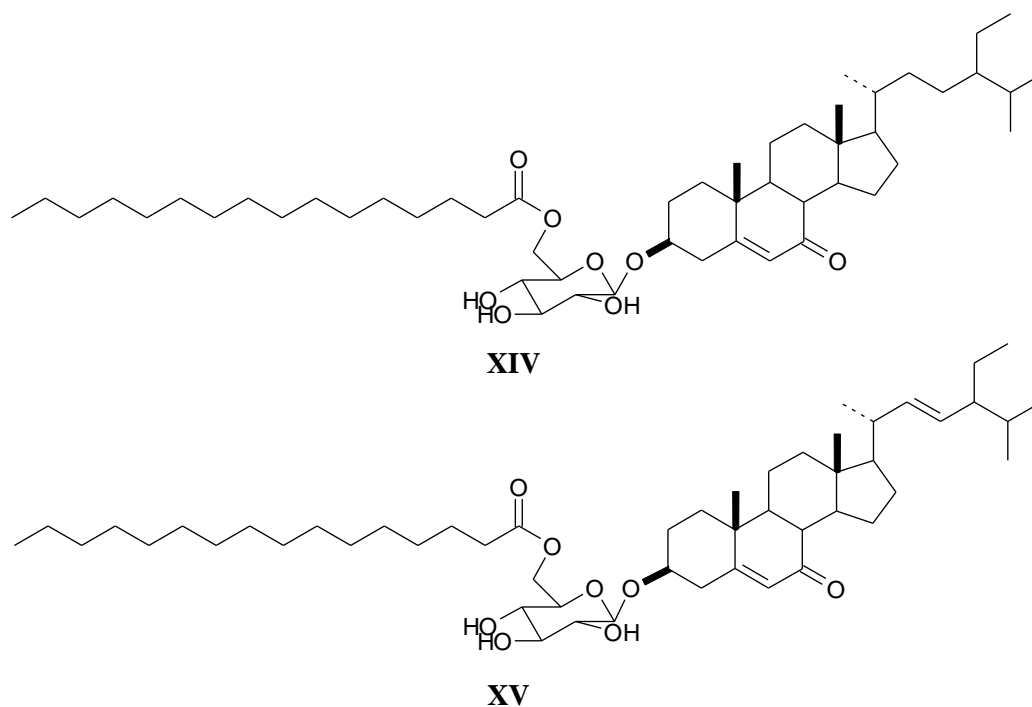


Figura 23. Estrutura molecular das substâncias **XIV** e **XV**.

Foram isolados 20,7 mg da mistura das substâncias **XIV** e **XV**. A identificação foi proposta com base nos dados de RMN. No espectro de RMN de ^1H é observado um singlete em 5,7 ppm, que corresponde ao hidrogênio de C6, um singlete largo muito intenso em δ 1,26, referentes aos hidrogênios metilênicos de uma cadeia alifática, e dois duplo dubleto em δ 5,10 ppm, correspondente aos hidrogênios ligados aos carbonos 22 e 23 do anel B de **XV**. Ainda neste espectro são observados singletos em 0,68 e 1,02 ppm, atribuídos respectivamente às metilas 18 e 19, e um dubleto em δ 0,83 ($J = 6,3$ Hz) que correspondem às metilas 26 e 27.

O espectro de RMN de ^{13}C mostra sinais em δ 202,18, que pode ser atribuído ao carbono carbonílico na posição 3, e em 164,9 e 126, 2 ppm, típicos de carbonos olefínicos que estão conjugados à carbonila. Os sinais em 138,1 e 129,5 ppm correspondem aos carbonos da dupla ligação entre C22 e C23. A presença da unidade de açúcar é confirmada pelo sinal em 101,59 ppm, do carbono anomérico da glicose. O sinal em δ 78,42 corresponde ao carbono carbinólico 3 do esteróide, enquanto que o sinal em 174,29 ppm corresponde carbono 1'' do ácido graxo esterificado ligado ao oxigênio do carbono 6 da glicose.

A identificação estrutural de **XIV** e **XV** é proposta com base nos dados de RMN de ^{13}C reportados na literatura para a aglicona 3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona (KOVGANKO et al., 1999).

Tabela 4.17 - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias **XIV** e **XV** e da aglicona 3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona (KOVGANKO et al., 1999).

Carbono	δ (ppm)		
	3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona	XIV	XV
1	36,4	36,3	36,3
2	31,2	31,3	31,3
3	70,4	78,4	78,4
4	41,9	-	-
5	165,3	164,9	164,9
6	126,1	126,2	126,2
7	202,2	202,2	202,2
8	45,4	45,4	45,4
9	50,0	49,92	49,92
10	38,4	38,4	38,4
11	21,2	21,2	21,2
12	28,8	38,7	38,7
13	43,1	43,1	43,1
14	50,0	49,9	49,9
15	23,1	23,04	23,04
16	28,5	28,5	28,5

Cont. **Tabela 4.17** - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias **XIV** e **XV** e da aglicona 3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona (KOVGANKO et al., 1999).

Carbono	δ (ppm)		
	3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona	XIV	XV
17	54,8	54,83	54,83
18	12,0	11,94	11,94
19	17,3	17,3	17,3
20	36,1	36,1	40,27
21	19,0	19,02	21,04
22	34,0	33,95	138,06
23	26,3	26,22	129,54
24	45,9	45,8	51,23
25	29,2	29,3	31,9
26	19,8	19,78	19,78
27	19,0	19,02	21,45
28	23,1	23,04	25,4
29	12,0	11,94	11,94
1'	-	101,59	101,59
2'	-	73,41	73,41
3'	-	76,11	76,11
4'	-	70,32	70,32
5'	-	73,94	73,94
6'	-	63,53	63,53
1''	-	174,29	174,29
2''	-	34,24	34,24
3''	-	24,99	24,99
4'' – 13''	-	29,11 – 29,78	29,11 – 29,78
14''	-	31,92	31,92
15''	-	22,68	22,68
16''	-	14,1	14,1

4.2.13 Substância XVI

No espectro de RMN de ^1H de **XVI** (12,6 mg) observa-se um singlete em 5,3 ppm, que foi atribuído ao hidrogênio ligado a C6. Dados mais informativos foram observados no seu espectro de RMN de ^{13}C , que apresenta sinais característicos de um esteróide: 204 ppm, referente à carbonila na posição 7, a qual se encontra conjugada à dupla ligação entre C5 e C6, cujos sinais absorvem em 164,7 e 129,7 ppm, respectivamente. O sinal em 84,1 ppm foi atribuído ao carbono carbinólico em C8, enquanto que o sinal em 78,2 ppm é atribuído ao carbono carbinólico de C3.

Os sinais que sugerem a presença de uma unidade de glicose na estrutura absorvem em 100,6 ppm, correspondente ao carbono anomérico do açúcar, juntamente com os sinais em δ

73,4, 74,0, 70,2, 73,5 e 63,3. Sinais em 31,9 e 24,9 ppm são correspondentes aos carbonos α e β da carbonila da cadeia do ácido graxo, enquanto que o sinal em 14,1 ppm é típico da metila de final de cadeia alifática. A absorção em 22,7 ppm corresponde ao carbono metilênico em α a metila de final de cadeia. A substância **XVI** foi identificada como sendo o 3 β ,8-dihidroxi-coleste-5-en-7-ona acil glicosilado.

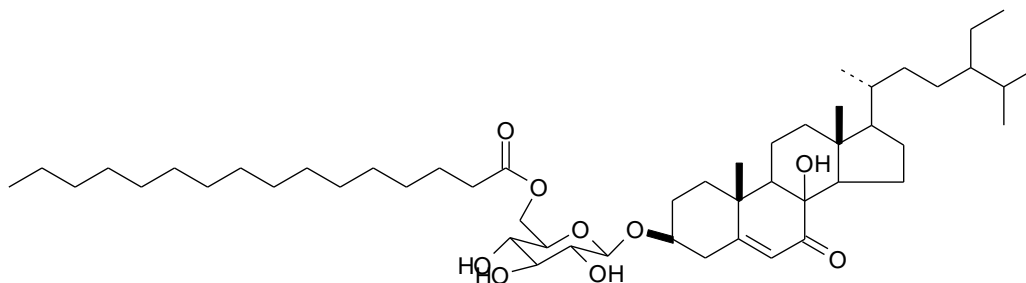


Figura 24. Estrutura molecular proposta para a substância **XVI**.

Tabela 4.18 - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância **XVI**.

Carbono	δ (ppm)
	XVI
1	35,9
2	31,9
3	78,2
4	41,6
5	164,7
6	129,7
7	204,9
8	84,1
9	-
10	38,8
11	21,5
12	38,8
13	43,1
14	56,2
15	23,1
16	29,2
17	55,7
18	11,9
19	19,0
20	35,9
21	19,0
22	34,2
23	26,2
24	51,2
25	29,2

Cont. **Tabela 4.18** - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância **XVI**.

Carbono	δ (ppm)
	XVI
26	19,0
27	18,8
28	23,1
29	12,2
1'	100,6
2'	73,4
3'	74,0
4'	70,2
5'	73,5
6'	63,3
1''	174,4
2''	31,9
3''	24,9
4'' – 13''	29,2 – 29,7
14''	31,9
15''	22,7
16''	14,09

4.2.14 Substâncias XVII e XVIII

Foram isolados 76,1 mg da mistura de sitosterol glicosilado (**XVII**) e estigmasterol glicosilado (**XVIII**), ambos muito comuns em plantas. O espectro de RMN de ^1H dessa mistura apresenta sinais característicos dos anéis esteroidais, um singlete em δ 5,34, atribuído ao hidrogênio de C6, um singlete em δ 0,66 e outro em δ 0,93, que correspondem às metilas 18 e 19, respectivamente. A presença de uma unidade de açúcar é sugerida pela observação de um dubleto em δ 5,035 ($J = 7,5$ Hz), que é característico de hidrogênio anomérico com configuração β .

Os sinais observados no espectro de RMN de ^{13}C dessa mistura condizem com a proposição dos esteróides glicosilados. São observados sinais na região alifática (entre 56,81 e 11,8 ppm), um sinal de carbono carbinólico, em 78,35 ppm, sinais da dupla ligação presente no anel B (C5 e C6) em 140,81 e 121,81 ppm. Os sinais típicos do estigmasterol são observados em 138,74 e 129,37 ppm (C22 e 23, respectivamente). O sinal em 20,5 ppm é característico de carbono anomérico, a unidade glicosídica foi sugerida pela presença dos sinais em δ 78,26 e 62,5, que segundo a literatura (KAZUKO et al.,1996) são típicos de glicose

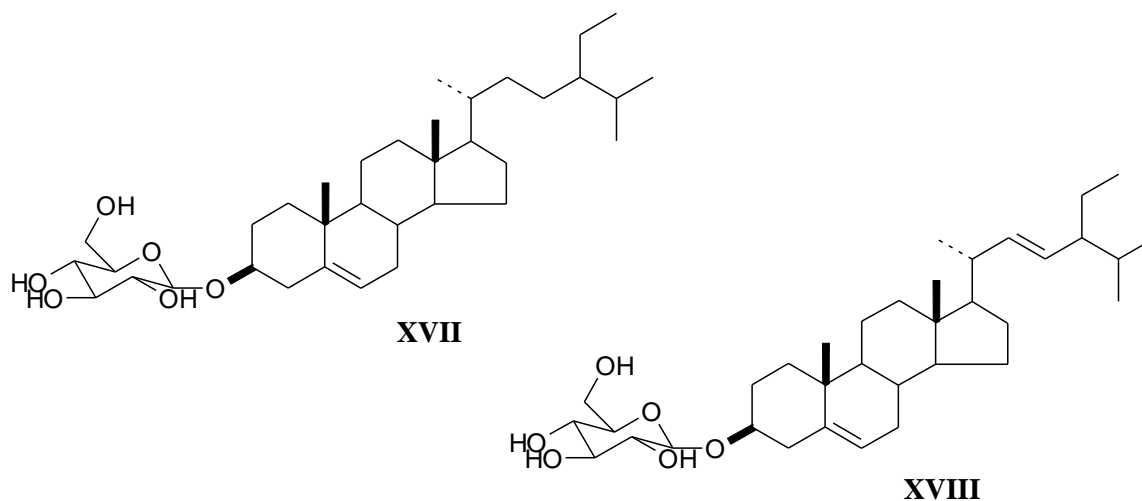


Figura 25. Estrutura molecular das substâncias **XVII** e **XVIII**.

Tabela 4.19 - Dados de RMN de ^{13}C (50 MHz, $\text{C}_5\text{D}_6\text{N}$) das substâncias **XVII** e **XVIII** e de $3\beta\text{-O-}\beta\text{-D-}$ glicopiranositosterol (KAZUKO et al.,1996).

Carbono	δ (ppm)		
	$3\beta\text{-O-}\beta\text{-D-}$ glicopiranositosterol	XVII	XVIII
1	37,2	37,35	37,5
2	29,9	30,12	30,12
3	78,2	78,35	78,38
4	39,0	39,2	39,2
5	140,6	140,81	140,8
6	121,6	121,81	121,81
7	31,9	32,06	32,06
8	31,8	31,9	31,9
9	50,0	50,22	50,22
10	36,6	36,81	36,81
11	21,0	21,35	21,35
12	39,6	39,83	39,83
13	42,2	42,2	42,4
14	56,5	56,71	56,81
15	24,2	24,4	24,4
16	28,2	28,42	28,42
17	55,9	55,96	55,96
18	11,7	11,86	11,86
19	19,1	19,09	19,09
20	36,1	36,27	40,68
21	18,9	18,89	21,17
22	33,9	34,09	138,74
23	26,1	26,25	129,37
24	45,7	45,92	51,30
25	29,2	29,22	31,94
26	18,7	18,89	19,09

Cont. **Tabela 4.19** - Dados de RMN de ^{13}C (50 MHz, $\text{C}_5\text{D}_6\text{N}$) das substâncias **XVII** e **XVIII** e de $3\beta\text{-O-}\beta\text{-D}$ -glicopiranositosterol (KAZUKO et al., 1996).

Carbono	δ (ppm)		
	$3\beta\text{-O-}\beta\text{-D}$ - glicopiranositosterol	XVII	XVIII
27	19,7	21,17	21,35
28	23,1	23,27	24,4
29	11,9	11,86	12,04
1'	102,2	102,45	102,45
2'	75,0	75,2	75,2
3'	77,0	77,99	77,9
4'	71,3	71,55	71,55
5'	78,1	78,35	78,47
6'	62,5	62,71	62,71

4.2.15 Substâncias XIX

O espectro de RMN de ^1H da substância **XIX** apresentou absorções características de um esteróide, como por exemplo, um singlete em δ 5,7, indicativo da presença do hidrogênio olefínico ligado a C6, um singlete em δ 0,7, que expressa a metila do carbono 8. Observa-se ainda, um singlete largo em 1,26 ppm, típico de hidrogênios metilênicos de uma cadeia de ácido graxo.

A estrutura da substância **XIX** é confirmada por comparação dos dados reportados na literatura para a aglicona 3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona (KOVGANKO et al., 1999). Neste espectro observa-se um sinal em 202,02 ppm, característico da carbonila de C7. Outro sinal em 173,12 ppm, característico do éster do ácido graxo. Os valores em 163,95 e 126,67 ppm são característicos da ligação dupla conjugada à carbonila (C5 e C6, respectivamente). Apresenta também o sinal em 71,91 ppm, típicos de carbono carbinólico (C3).

A presença de uma cadeia de carbonos metilênicos na substância **XIX** é ainda confirmada pelo sinal intenso em 29,7 ppm no espectro de RMN de ^{13}C . A observação do sinal 173,12, típico de carbonila de éster, permite sugerir que o esteróide está esterificado com o ácido palmítico, uma vez que este é o ácido majoritário nas aráceas estudadas.

A Tabela 4.20 apresenta a comparação dos sinais de ^{13}C da substância **XIX** com os dados disponíveis na literatura para a aglicona acima citada (KOVGANKO et al., 1999).

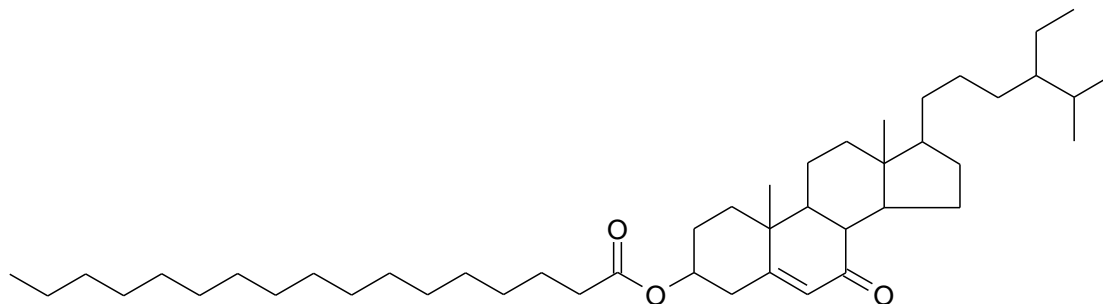


Figura 26. Estrutura molecular da substância **XIX**.

Tabela 4.20 - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância **XIX** e da aglicona 3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona (KOVGANKO et al., 1999).

Carbono	δ (ppm)	
	3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona	XIX
1	36,4	36,1
2	31,2	31,9
3	70,4	71,9
4	41,9	-
5	165,3	163,9
6	126,1	126,7
7	202,2	202,02
8	45,4	45,4
9	50,0	49,93
10	38,4	38,3
11	21,2	21,15
12	38,8	38,65
13	43,1	43,1
14	50,0	49,94
15	23,1	23,01
16	28,5	29,1
17	54,8	54,66
18	12,0	11,95
19	17,3	17,25
20	36,1	36,08
21	19,0	19,02
22	34,0	34,54
23	26,3	26,3
24	45,9	45,80
25	29,2	29,35
26	19,8	19,78
27	19,0	19,02
28	23,1	23,03
29	12,0	11,96
1'	-	173,12

Tabela 4.20 - Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância **XIX** e da aglicona 3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona (KOVGANKO et al., 1999).

Carbono	δ (ppm)	
	3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona	XIX
2'	-	31,92
3'	-	24,97
4' – 13'	-	29,0 – 29,69
14'	-	31,92
15'	-	22,68
16'	-	14,11

4.3 Discussão dos resultados

Os compostos isolados neste trabalho se encontram relacionados abaixo:

I - α -Tocoferol

II - Fitol.

III e **IV** - Mistura de sitosterol e estigmasterol

V - p-Metóxi-benzaldeído

VI e **VII** - Mistura de 3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona e 3β -hidroxi-colest-5,22-dien-7-ona

VIII - Ácido p-hidroxibenzóico

IX - Alcanoato de fitila

X - Palmitato de sitosterol

XI e **XII** - Mistura de 3-oxo-colest-4-en e 3-oxo-colest-4,22-dien

XIII - Sitosterol acil glicosilado

XIV e **XV** - Mistura de 3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona e 3β -hidroxi-colest-5,22-dien-7-ona acil glicosilado

XVI - $3\beta,8$ -Dihidroxi-colest-5-en-7-ona acil glicosilado

XVII e **XVIII** - Mistura de sitosterol e estigmasterol glicosilado

XIX - Palmitato de 3β -hidroxi-colest-5-en-7-ona

A Tabela 4.21 mostra a ocorrência dos metabólitos isolados nas diferentes partes vegetais das aráceas estudadas.

De acordo com o descrito na literatura (MAYO et al., 1997), as aráceas apresentam cristais de oxalato. Nas aráceas trabalhadas esses cristais foram detectados nas folhas e raízes de *M. adamsonii*, *A. sellowianum*, *P. appendiculatum* e *Philodendron* sp, enquanto que nas espécies *P. cordatum*, *X. maximilianii* e *P. stratiotes* tais cristais se apresentaram somente nas folhas.

A análise das subfrações apolares por RMN indicou a predominância de triglicerídeos, porém o fracionamento cromatográfico dessas subfrações conduziu ao isolamento de outros compostos, tais como o alcanoato de fitila presente nas folhas e raízes, o fitol, detectado nas folhas, o palmitato de sitosterol presente nas raízes e o palmitato de 3 β -hidróxi-colest-5-en-7-ona nos rizomas.

A análise por RMN das subfrações de polaridade mediana revelou a ocorrência majoritária da mistura constituída de sitosterol e estigmasterol. Esta mistura está presente em todas as espécies estudadas, variando somente a proporção dos esteróides na mistura.

Na subfração polar foi observada a presença predominante das misturas de esteróides acil glicosilados, sitosterol e estigmasterol glicosilados, cerebrosídeos, glicolípídeos e glicose em todas as espécies.

Como pode ser observado na Tabela 4.21, a mistura de sitosterol e estigmasterol, bem como o sitosterol acil glicosilado foram ou detectados em folhas e raízes/rizomas de todas as espécies analisadas. Observa-se ainda a ocorrência de alcanoato de fitila nas folhas de todas as espécies estudadas e fitol nas folhas de *Caladium bicolor*. A ocorrência de fitol e seus derivados é bastante difundida em folhas de várias espécies vegetais.

O palmitato de sitosterol foi isolado somente nas raízes de *Anthurium sellowianum*, enquanto que o palmitato de hidróxi-colestenona foi encontrado nos rizomas de *Xanthosoma maximilianii* e *Caladium bicolor*.

Tabela 4.21 - Metabólitos secundários identificados nas aráceas estudadas.

Espécie	Órgão vegetal	Compostos													
		I	II	III e IV	V	VI e VII	VIII	IX	X	XI e XII	XIII	XIV e XV	XVI	XVII e XVIII	XIX
<i>Ma</i>	folhas		X	X				X			X				
	raízes			X						X	X				
<i>As</i>	folhas	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	
	raízes			*		*		*	*	*	*		*	*	
<i>Pa</i>	folhas		X	X		X		X			X				
	raízes			X							X				
<i>Pc</i>	folhas		X	X				X			X				
	raízes			X						X	X				
<i>Pl</i>	folhas		X	X				X			X				
	raízes			X						X	X				
<i>Psp</i>	folhas		X	X				X			X				
	raízes			X							X				
<i>Xm</i>	folhas	*	*	*	*	*		*			*				
	rizoma			*		*		*	*		*				*
<i>Cb</i>	folhas			*	*	*		*	*		*				
	rizoma			*				*			*				*
<i>Ps</i>	folhas		X					X			X				

Legenda: (*) substâncias isoladas e identificadas; (X) substâncias detectadas por RMN.