



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

Elton Luz Lopes

ESTUDO FITOQUÍMICO DE
Geoffroea spinosa Jacq. (Leguminosae)

Fortaleza – Ceará
2008

ESTUDO FITOQUÍMICO DE *Geoffroea spinosa* Jacq. (Leguminosae)

Elton Luz Lopes

Trabalho apresentado como pré-requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química Orgânica, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará

Orientador: Prof. Dr. Manoel Andrade Neto
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Mary Anne Sousa Lima

Fortaleza – Ceará
2008

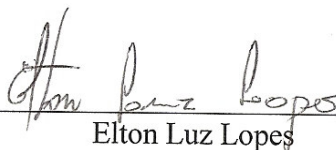
L850e Lopes, Elton Luz
Estudo fitoquímico de *Geoffroea spinosa* JACQ. / Elton Luz Lopes,
2008.
127f; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Andrade Neto
Co-orientadora: Profa. Dra. Mary Anne Sousa Lima
Área de concentração: Química de produtos naturais
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de
Ciências. Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2008.

1. *Geoffroea spinosa* 2. Umarizeira 3. Óleos essenciais 4. Atividade
nematicida I. Andrade Neto, Manoel (orient.) II. Lima, Mary Anne Sousa
(co-orient.) III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-
Graduação em Química Orgânica IV. Título

CDD 547

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



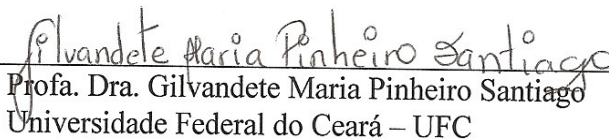
Elton Luz Lopes

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 21/02/2008


EXAMINADORES:



Prof. Dr. Manoel Andrade Neto
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dra. Gilvandete Maria Pinheiro Santiago
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Francisco Geraldo Barbosa
Universidade Estadual do Ceará – UECE

“Nenhum de nós é tão bom e inteligente quanto todos nós...”

(Marilyn Ferguson)

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela vida, pela saúde e pela força para continuar a lutar todos os dias.

Ao Professor Manoel Andrade, pela orientação, apoio, pelo exemplo de ser humano, mas acima de tudo pela amizade e tudo que tem nos ensinado nesses anos de convivência.

À professora Mary Anne Sousa Lima que me “adotou” e desempenhou com tanta dedicação e zelo a tarefa de contribuir para o desenvolvimento desse trabalho.

A todos os professores do Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica que se dedicam para manter a excelência do curso.

A Marillia que tem acompanhado de perto não só esse trabalho, como amiga, colega de laboratório e esposa.

A meu Pai, Elizeu e a minha Mãe, Ana Célia por todos os ensinamentos que eles me deram para que eu me tornasse a pessoa que sou. E aos meus irmãos Helano, Alex, Rennan e Ravena que me proporcionam muitos momentos de alegria e descontração.

A toda a minha família, especialmente os tios que sempre estiveram mais próximos: Sergio, Antonio Célio, Ana Nery, Paulo, Ana Maria, Carlos Alberto e Selma.

A todos os amigos do PRECE (Programa de Educação em Células Cooperativas) que têm uma grande importância na minha vida e que com certeza torcem pelo sucesso de todos que fazem parte dessa “família precista”.

Aos colegas do laboratório, Noberto, Honório, Regivaldo, Glauber, Nirla e Valdey, pela amizade.

Aos colegas de turma: Leandro, Eduardo, Alexandre, Karen, Milena, Ayla, Ceiza e Simone.

Aos funcionários, Lana, Mundinha, Sr. Paulo, e Dona Aldeci .

Aos órgãos financiadores, Capes, CNPq, PRONEX pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FLUXOGRAMAS

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO	21
CAPÍTULO 2	CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS	23
CAPÍTULO 3	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	27
3.1	Constituintes Químicos do táxon <i>Geoffroea</i>	27
CAPÍTULO 4	ESTUDO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE <i>Geoffroea spinosa</i> Jacq.	38
4.1	Estudo dos Compostos Voláteis das Folhas e Flores de <i>G. spinosa</i>	38
4.2	Avaliação da Atividade Nematicida dos óleos Essenciais das Folhas e Flores de <i>G. spinosa</i>	43
CAPÍTULO 5	DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL	56
5.1	Determinação Estrutural de GS-1	56
5.2	Determinação Estrutural de GS-2	60
5.3	Determinação Estrutural de GS-3	65
5.4	Determinação Estrutural de GS-4	75
5.5	Determinação Estrutural de GS-5	80
5.6	Determinação Estrutural de GS-6	85

CAPÍTULO 6	PARTE EXPERIMENTAL	97
6.1	Métodos Cromatográficos	97
6.1.1	Cromatografia de Adsorção	97
6.2	Métodos Espectroscópicos	98
6.2.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H) e de Carbono-13 (RMN ¹³ C)	98
6.2.2	Espectrometria de Massa e CGL/DIC	99
6.3	Estudo dos Constituintes Voláteis de <i>Geoffroea spinosa</i>	100
6.3.1	Material Botânico	100
6.3.2	Métodos de Análise	100
6.3.3	Obtenção dos Constituintes Voláteis das Folhas de <i>G. spinosa</i>	101
6.3.4	Obtenção dos Constituintes Voláteis das Folhas de <i>G. spinosa</i>	101
6.3.5	Atividade Nematicida dos Óleos Essenciais	102
6.4	Estudo dos Constituintes Não Voláteis de <i>Geoffroea spinosa</i>	103
6.4.1	Obtenção do Extrato do Lenho do Caule de <i>G. spinosa</i>	103
6.4.2	Obtenção do Extrato da Casca do Caule de <i>G. spinosa</i>	104
6.4.3	Partição Líquido-Líquido do Extrato Etanólico da Casca do Caule de <i>G. spinosa</i> - (GSCCE)	104
6.4.4	Obtenção dos Extratos do Lenho da Raiz de <i>G. spinosa</i> .	107
6.4.5	Partição Líquido-Líquido do Extrato Etanólico do Lenho da Raiz de <i>G. spinosa</i> - (GSLRE)	107
6.4.6	Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-H	109
6.4.7	Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-H (43-48)	110
6.4.8	Fracionamento Cromatográfico de GSF2-(11-14)	111
6.4.9	Fracionamento Cromatográfico de GSF2 – (18-27)	111
6.4.10	Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-Ac	112

CONCLUSÕES	116
CONSTANTES FÍSICAS E DADOS ESPECTROSCÓPICOS DAS SUBSTÂNCIAS ISOLADAS DE <i>Geoffroea spinosa</i> Jacq.	117
GS -1	117
GS -2	118
GS -3	120
GS -4	121
GS -5	122
GS -6	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CGL/EM	Cromatógrafo Gás-Líquido acoplado a Espectrômetro de Massa
CGL/DIC	Cromatógrafo Gás-Líquido acoplado a Detector por Ionização em Chama
RMN ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1
RMN ¹³C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
COSY	Correlated Spectroscopy
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
HSQC	Heteronuclear Single Quantun Correlation
HMBC	Heteronuclear Multiple Band Correlation
δ	Deslocamento Químico
J	Constante de Acoplamento
T.R.	Tempo de Retenção
I.K.	Índice de Kovats
Da	Daltons
GSLCE	Extrato Etanólico do Lenho do Caule de <i>Geoffroea spinosa</i>
GSCCE	Extrato Etanólico da Casca do Caule de <i>Geoffroea spinosa</i>
GSLRE	Extrato Etanólico do Lenho da Raiz de <i>Geoffroea spinosa</i>
OEGS-FOLHAS	Óleo Essencial das Folhas de <i>Geoffroea spinosa</i>
OEGS-FLORES	Óleo Essencial das Flores de <i>Geoffroea spinosa</i>

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01	Árvore de <i>G. spinosa</i> em habitat natural.	25
FIGURA 02	Foto das folhas com detalhe para inflorescência de <i>G. spinosa</i>	26
FIGURA 03	Esqueletos básicos de flavonóides.	27
FIGURA 04	Cromatograma da análise de OEGS-FOLHAS por CGL/EM ..	41
FIGURA 05	Cromatograma da análise de OEGS-FLORES por CGL/EM .	41
FIGURA 06	Cromatograma da análise de OEGS-FOLHAS por CGL/DIC .	42
FIGURA 07	Cromatograma da análise de OEGS-FLORES por CGL/DIC .	42
FIGURA 08	Espectro de massa do Angelato de hexenila	46
FIGURA 09	Espectro de massa do Tiglato de hexila	46
FIGURA 10	Espectro de massa do Ácido cáprico	46
FIGURA 11	Espectro de massa da <i>beta</i> -(<i>E</i>)-Damascenona	47
FIGURA 12	Espectro de massa do <i>trans</i> -Cariofileno	47
FIGURA 13	Espectro de massa da <i>alfa</i> -(<i>E</i>)-Ionona	47
FIGURA 14	Espectro de massa da Neril acetona	48
FIGURA 15	Espectro de massa da Tridecan-2-ona	48
FIGURA 16	Espectro de massa da <i>beta</i> -(<i>E</i>)-Ionona	48
FIGURA 17	Espectro de massa do <i>alfa</i> -(<i>E,E</i>)-Farneseno	49
FIGURA 18	Espectro de massa do Nerolidol	49
FIGURA 19	Espectro de massa do 3(<i>Z</i>)-Benzoato de hexenila	49

FIGURA 20	Espectro de massa da <i>alfa</i> -Damascona	50
FIGURA 21	Espectro de massa do Óxido de Cariofileno	50
FIGURA 22	Espectro de massa do Ácido Láurico	50
FIGURA 23	Espectro de massa do <i>beta</i> -Gurjuneno	51
FIGURA 24	Espectro de massa da Butirofenona	51
FIGURA 25	Espectro de massa do Ácido tridecanóico	51
FIGURA 26	Espectro de massa da 6,10,14 trimetil-2-Pentadecanona	52
FIGURA 27	Espectro de massa do Ácido mirístico	52
FIGURA 28	Espectro de massa do Farnesil acetona	52
FIGURA 29	Espectro de massa do Isofitol	53
FIGURA 30	Espectro de massa do Ácido palmítico	53
FIGURA 31	Espectro de massa do Palmitato de etila	53
FIGURA 32	Espectro de massa do Geranil linalol	54
FIGURA 33	Espectro de massa do Fitol	54
FIGURA 34	Espectro de massa do 1,1-diprop-2-enoxi Hexadecano	54
FIGURA 35	Espectro de massa do n-Tricosano	55
FIGURA 36	Espectro de massa do n-Hexatriacontano	55
FIGURA 37	Espectro de RMN ^1H (300 MHz, D_2O) de GS-1	58
FIGURA 38	Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, D_2O) de GS-1	58
FIGURA 39	Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (75 MHz, D_2O) de GS-1 ..	59
FIGURA 40	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-2	63
FIGURA 41	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-2	63
FIGURA 42	Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-2	64

FIGURA 43	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de GS-3	69
FIGURA 44	Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de GS-3	69
FIGURA 45	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de GS-3	70
FIGURA 46	Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de GS-3	70
FIGURA 47	Expansões do espectro de HSQC de GS-3	71
FIGURA 48	Expansão do espectro de HSQC de GS-3	72
FIGURA 49	Espectro de HMBC de GS-3	73
FIGURA 50	Expansões do espectro de HMBC de GS-3	74
FIGURA 51	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de GS-4	78
FIGURA 52	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de GS-4	79
FIGURA 53	Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de GS-4	79
FIGURA 54	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de GS-5	83
FIGURA 55	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de GS-5	83
FIGURA 56	Espectro de RMN ^{13}C – DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de GS-5	84
FIGURA 57	Espectro de RMN ^1H (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-6	90
FIGURA 58	Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-6	91
FIGURA 59	Espectro de RMN ^{13}C-DEPT 135° (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-6	91
FIGURA 60	Espectro de Correlação Heteronuclear ^1H - ^{13}C (HSQC) de GS-6	92
FIGURA 61	Espectro de Correlação Heteronuclear a Longa Distância ^1H - ^{13}C (HMBC) de GS-6	92
FIGURA 62	Expansões do Espectro de HMBC de GS-6	93
FIGURA 63	Expansão do Espectro de HMBC de GS-6	94

FIGURA 64	Espectro de Correlação Espectroscópica Homonuclear ^1H - ^1H (COSY) de GS-6	95
FIGURA 65	Espectro de Massa de GS-6	96

LISTA DE TABELAS

TABELA 01	Constituintes Químicos do gênero <i>Geoffroea</i>	29
TABELA 02	Composição Química do Óleo Essencial das Folhas e das Flores de <i>Geoffroea spinosa</i> Jacq.	40
TABELA 03	Atividade Nematicida dos Óleos Essenciais das Folhas (OEGS-FOLHAS) e Flores (OEGS-FLORES) de <i>Geoffroea spinosa</i> Jacq.	44
TABELA 04	Dados de Atividade Nematicida dos Óleos Essenciais de <i>G. spinosa</i> , <i>Petiveria alliaceae</i> , <i>Pilocarpus microphyllus</i> : Linha V e Xingu, <i>P. oligocephala</i> , e <i>P. apodocephala</i>	45
TABELA 05	Deslocamentos de carbono-13 de GS-1 (75 MHz, D ₂ O) e sacarose [BEHNKE, 1995] (75 MHz, D ₂ O)	57
TABELA 06	Dados de RMN ¹³ C (C ₅ D ₅ N, 125 MHz) de GS-2 e da literatura [ALAM, <i>et al.</i> , 1996 (150 MHz)] [VOUTQUENNE, <i>et al.</i> , 1999 (CDCl ₃ , 75 MHz)]	62
TABELA 07	Dados de RMN ¹³ C (CDCl ₃ , 125 MHz) de GS-3 e da literatura [AL-HAZIMI, <i>et al.</i> , 1987] (CDCl ₃ , 25 MHz)	68
TABELA 08	Dados de RMN ¹³ C (125Hz, CDCl ₃) de GS-4 e da literatura [MACARI, <i>et al.</i> , 1990 (20 MHz, CDCl ₃)] [MOREIRA, 2001 (75 MHz, CDCl ₃)]	77

TABELA 09	Dados de RMN ¹³ C (CDCl ₃ , 125 MHz) de GS-5 e do lupeol [AHMAD, 1994] (CDCl ₃ , 100 MHz)	82
TABELA 10	Dados de RMN ¹ H (500 MHz, C ₅ D ₅ N) e RMN ¹³ C (125 MHz, C ₅ D ₅ N) de GS – 6 e da literatura [LIU <i>et al.</i> , 2004] (75 MHz- CDCl ₃)	89
TABELA 11	Partição líquido-líquido de GSCCE	104
TABELA 12	Fracionamento Cromatográfico de GSCCE-Ac	105
TABELA 13	Frações resultantes de GSCCE-Ac	105
TABELA 14	Partição Líquido-Líquido do Extrato Etanólico GSLRE .	107
TABELA 15	Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-H	109
TABELA 16	Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-H (43-48)	108
TABELA 17	Frações resultantes de GSLRE-H (43-48)	110
TABELA 18	Fracionamento Cromatográfico de GSF2 (11-14)	111
TABELA 19	Fracionamento Cromatográfico de GSF2 (18-27)	112
TABELA 20	Frações resultantes de GSF2 (18-27)	112
TABELA 21	Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-Ac	113
TABELA 22	Frações resultantes de GSLRE-Ac	113

LISTA DE FLUXOGRAMAS

FLUXOGRAMA 01	Obtenção do Extrato Etanólico do Lenho do Caule (GSLCE)	103
FLUXOGRAMA 02	Fracionamento do Extrato Etanólico da Casca do Caule (GSCCE)	106
FLUXOGRAMA 03	Fracionamento do Extrato Etanólico do Lenho da Raiz (GSLRE)	108
FLUXOGRAMA 04	Isolamento de GS-2, GS-3, GS-4 e GS-6	115

RESUMO

O presente trabalho descreve a identificação de constituintes voláteis das folhas e flores e o isolamento de constituintes fixos das cascas e lenho do caule e lenho da raiz de *Geoffroea spinosa* Jacq. Esta espécie, que ocorre nas margens de rios do Nordeste brasileiro, produz frutos que são utilizados como alimento, e suas folhas, na forma de chá, combatem diarreia e distúrbios menstruais. Apesar desta espécie ser de considerável importância para o povo nordestino, nenhum relato na literatura sobre seu estudo fitoquímico foi até agora publicado. Os ácidos láurico (66,54%), cáprico (15,39%) e mirístico (13,11%), foram os constituintes majoritários no óleo essencial das suas flores, enquanto nas folhas o ácido palmítico (24,93%), e os diterpenos geranyl linalol (14,97%) e fitol (17,86%) foram predominantes. A avaliação da atividade biológica do óleo essencial das flores de *G. spinosa* demonstrou uma significativa atividade nematicida contra *Meloidogyne incognita*, mas ao contrário, o material volátil de suas folhas foi inativo contra esse mesmo nematóide. Dos extratos etanólicos das cascas do caule e do lenho do caule foram isolados o triterpeno lupeol e o dissacarídeo sacarose, respectivamente. O estudo do extrato etanólico do lenho da raiz resultou no isolamento da mistura dos esteróides β -sitosterol e estigmasterol e dos seus respectivos glicosídeos, além de um triterpeno de esqueleto oleanano, o ácido 3- β -acetoxiolean-12-en-28-óico, e uma lactona macrocíclica denominada 3-hidroxi-1,5-dioxaciclohentriacontan-6-ona inédita na literatura. A determinação estrutural dos metabólitos isolados foi realizada através da utilização de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1 e Carbono-13 (RMN ^1H e ^{13}C uni e bidimensionais). Os óleos essenciais foram analisados por CGL/MS e a identificação dos constituintes foi inicialmente realizada, utilizando uma biblioteca de pesquisa com índice de retenção como rotina de pré-seleção, seguida por confirmação visual de padrões publicados na literatura.

ABSTRACT

This work describes the identification of volatile constituents from leaves and flowers of *Geoffroea spinosa* Jacq. and the isolation of non-volatile constituents of its stem bark, stem wood, and root wood. This specie occurs on the riversides in Northeast Brazil and produces fruits which can be used as food. Its flowers are usually used in the form of tea to heal diarrhea and menstrual disorders. In spite of *G. spinosa* to be very important to the Northeastern people, as far as we know, any paper about its phytochemistry study was up to now published. The Lauric (66,54%), capric (15,39%) and miristic (13,11%) acids were the major compounds in the essential oils of its flowers, while its leaves presented palmitic acid (24,93%) and the diterpenes geranyl linanool (14,97%) and phytol (17,86%) in higher concentration. The evaluation of the biological activity from the flowers of *G. spinosa* presented a significant nematicidal activity against the *Meloidogyne incognita*, but in the opposite, the volatile material of its leaves was inactive against the same nematode. The chromatographic analyses of the ethanolic extracts of the stem bark and stem wood allowed the isolation of lupeol and sucrose, respectively and the study of ethanolic extract of the root bark resulted the isolation of a mixture of β -sitosterol, stigmasterol and their glycosides in addition of the oleanan triterpene, the 3- β -acetoxiolean-12-en-28-oic acid, and a lactone called 3-hydroxy-1,5-dioxaciclohentriacontan-6-one. The last one never had been describe in the literature. The structural determination of the isolated metabolites, was performed by using Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen-1 and Carbon-13 (^{13}C and ^1H NMR - uni and two-dimensional). The oils were analyzed by GCL/MS and the identification of the components was initially done by using a MS library search with retention indices as a pre-selection routine followed by visual confirmation to reported standard MS data obtained from literature.

1. INTRODUÇÃO

Geoffroea spp, também chamado de *Geoffraea*, é um táxon genérico pertencente à família Leguminosae, composto por apenas cinco espécies pouco exploradas do ponto de vista fitoquímico.

Uma das espécies estudadas é *Geoffroea decorticans*, encontrada na Argentina, Paraguai, Peru, Bolívia, Chile e Uruguai. Estudos realizados mostram que suas sementes podem ser utilizadas como fonte natural de ácidos graxos insaturados essenciais principalmente ácido oléico e linoléico, pois sua composição química é similar aos óleos de girassol e amendoim [MAESTRI, 2001]. O estudo fitoquímico das flores de *G. decorticans* resultou no isolamento de vários compostos, principalmente flavonóides [SILVA, 2004].

A espécie *Geoffroea spinosa* Jacq. (Leguminosae), conhecida popularmente como “umari”, “mari” ou “marizeira” é comum nas várzeas e margens de rios dos estados do nordeste brasileiro. O nome *umari* vem de *y-mory*, que na língua indígena quer dizer árvore que verte água, alusivo ao fenômeno desta planta de verter tanta água pelos brotos, no princípio da estação pluvial, que chega a molhar a terra [PIO CORRÊA, 1984].

G. spinosa é uma árvore grande, frondosa, que possui pequenos espinhos no caule e ramos. Possui frutos com uma espécie de amêndoa que, apesar de serem um pouco amargos, são utilizados na alimentação de muitos nordestinos, depois de cozidos ou em forma de mingaus, principalmente nos períodos de secas [BRAGA, 1976]. As folhas dessa planta são utilizadas como forragem para o gado e o chá é utilizado como emenagogo e antidiarréico [MATOS, 1997]. Dos frutos se retira uma massa (mesocarpo) usada como peitoral e vermífuga. A atividade antimicrobiana do extrato etanólico dos seus galhos e folhas também foi confirmado [SALVAT, 2004].

Este trabalho teve como objetivo o isolamento e caracterização de metabólitos secundários não voláteis e a identificação dos compostos voláteis presentes nas folhas e flores da espécie *Geoffroea spinosa* Jacq., bem como a realização de testes de atividade nematicida dos óleos essenciais.

2. CONSIDERAÇÕES BOTÂNICAS

Leguminosae (Fabaceae) é a terceira maior família das Angiospermas, com mais de 18.000 espécies distribuídas em aproximadamente 650 gêneros de ampla distribuição geográfica. [DOYLE, 1997]

As espécies dessa família se apresentam como árvores e arbustos de folhas simples ou compostas, pinadas ou bipinadas e estipuladas, inflorescências panículadas, racemosas ou espigas, e flores irregulares, normalmente com 5 sépalas e 5 pétalas unidas na base, com 10 estames, livres ou unidos basalmente. Uma característica típica dessa família é apresentar o fruto do tipo legume, também conhecido como vagem. Quase todas as espécies da família apresentam uma característica ecológica de extrema importância, que se caracteriza pela simbiose de suas raízes com bactérias do gênero *Rhizobium* e semelhantes, que fixam o nitrogênio da atmosfera, [DOYLE, 1998].

Leguminosae é subdividida em 3 subfamílias distintas: Faboideae (ou Papilionoideae), Caesalpinioideae (ou Caesalpinaceae) e Mimosoideae (ou Mimosaceae), cuja variação nos nomes se deve à coexistência atual de mais de um sistema de classificação [FARIA, 2003].

Faboideae (ou Papilionoideae) - É constituída por 430 gêneros e aproximadamente 12.600 espécies de ampla distribuição pelo mundo. É considerada a subfamília mais evoluída dentre as leguminosas, e também a de maior importância econômica. Dentre alguns exemplos mais representativos da família, podemos citar:

- soja (*Glycine max*)
- ervilha (*Pisum sativum*)
- feijão (*Phaseolus vulgaris*)
- alfafa (*Medicago sativa*)

Caesalpinioideae (Caesalpinaceae) É constituída por 152 gêneros e aproximadamente 2.700 espécies distribuídas nas regiões tropicais e subtropicais. Dentre as espécies mais conhecidas no Brasil podemos citar:

- Tamarindo (*Tamarindus indica*)
- Pau-ferro (*Caesalpinia ferrea*)
- Pau-brasil (*Caesalpinia echinata*)
- Sibipiruna (*Caesalpinia peltophoroides*)

Mimosoideae (Mimosaceae) - É constituída por 60 gêneros e aproximadamente 2.500 espécies de ampla distribuição geográfica. Alguns exemplos mais representativos da família incluem:

- Faveiro (*Albizia lebbbeck*)
- Angico-rajado (*Pithecellobium incuriale*)
- Bracatinga (*Mimosa scabrella*)
- Dormideira (*Mimosa pudica*)
- Ingá-do-brejo (*Inga uruguensis*)

O táxon *Geoffroea* spp, também chamado de *Geoffraea*, pertencente à subfamília Papilionoideae e ocorre em toda a América do Sul. É um táxon relativamente pequeno e constituído de apenas cinco espécies: *G. estriata*, *G. inermis*, *G. superba*, *G. decorticans* e *G. spinosa*. [KILLEEN, 1993]

Geoffroea spinosa Jacq. (Figura 01, p. 23) é descrita por Pio Corrêa como uma árvore grande, frondosa, com caule e ramos cheios de pequenos espinhos; folhas alternas, imparipinadas, com 5 a 9 folíolos oblongos (Figura 02, p. 24); flores amarelas, cheirosas, em cachos axilares; fruto ovóide, verde amarelado, com mesocarpo carnoso e sementes fusiformes – naviculares [PIO CORRÊA, 1984].



Figura 01: Árvore de *G. spinosa* em habitat natural.



Figura 02: Foto das folhas com detalhe para inflorescência de *G. spinosa*.

3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

3.1 Constituintes Químicos do táxon *Geoffroea*

Levantamento bibliográfico realizado na base de dados Scifinder Scholar sobre as espécies do táxon *Geoffroea* revelou não existir na literatura nenhum relato de estudo químico da espécie *Geoffroea spinosa* Jacq. Apenas as espécies *G. estriata* e *G. decorticans* apresentaram trabalhos relacionados à sua composição química.

A espécie *G. decorticans* apresentou principalmente flavonóides. Foram isolados 29, apresentando como esqueletos básicos: flavonas, flavonóis, flavanonas, di-hidroflavonóis e isoflavanonas (Figura 03). Dessa espécie também foram identificados alguns esteróides, ácidos graxos e álcoois, além de um alcalóide (Tabela 01, p. 27).

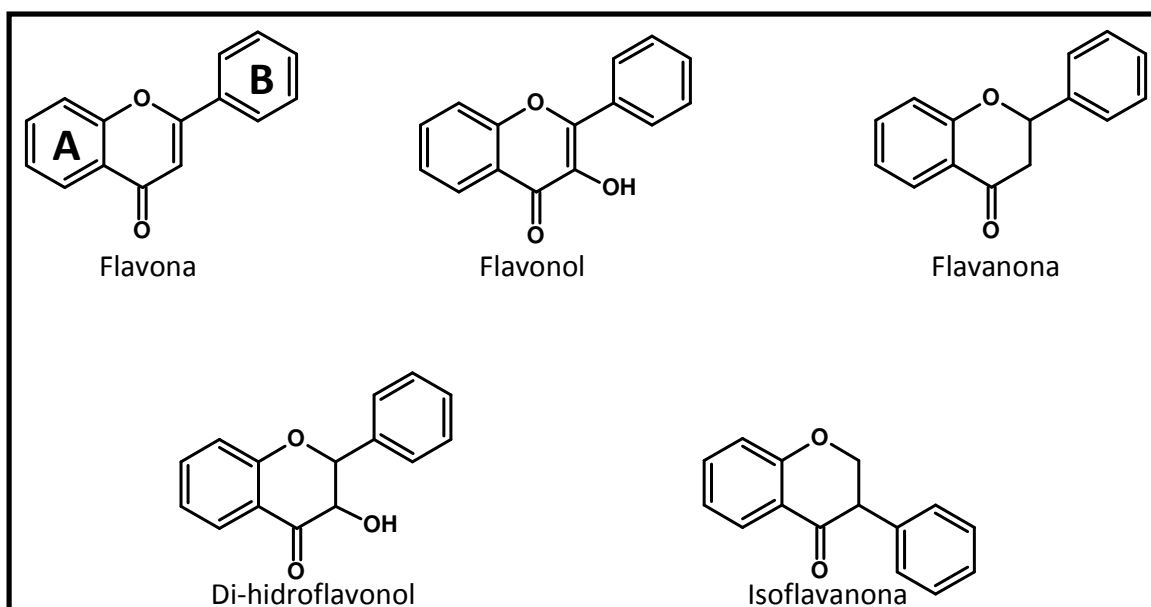


Figura 03: Esqueletos básicos de flavonóides.

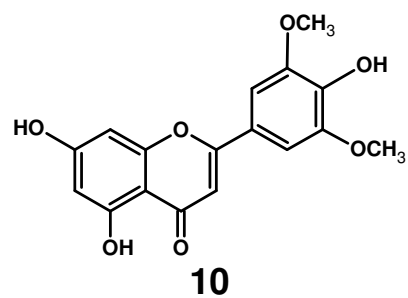
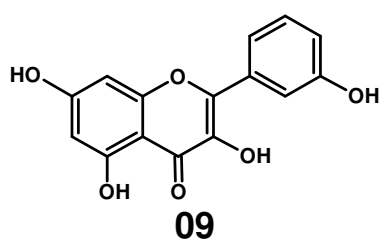
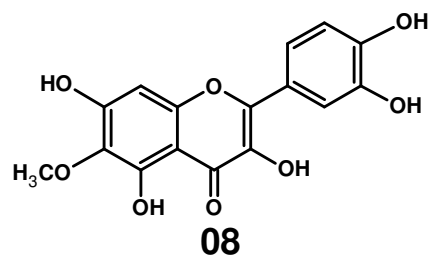
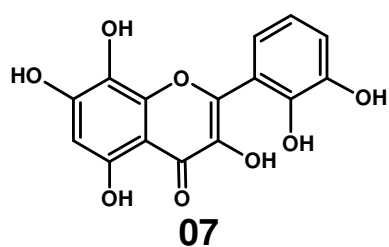
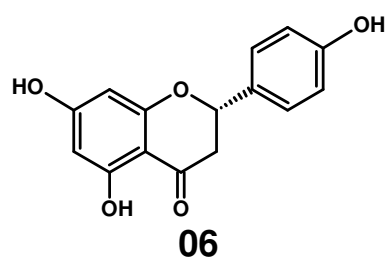
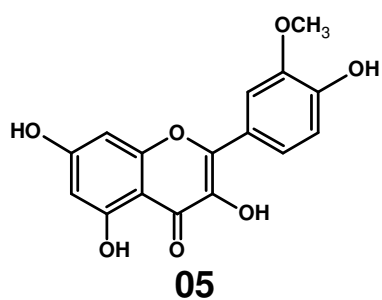
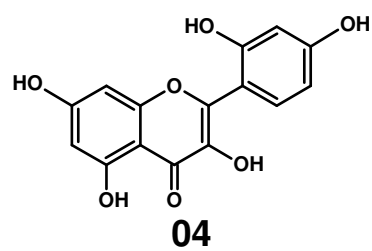
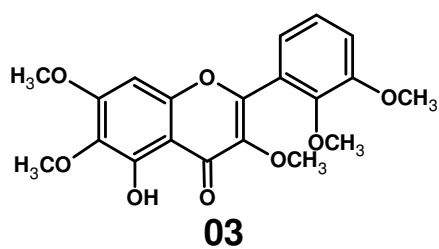
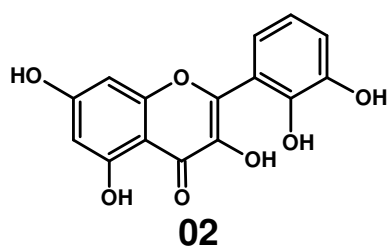
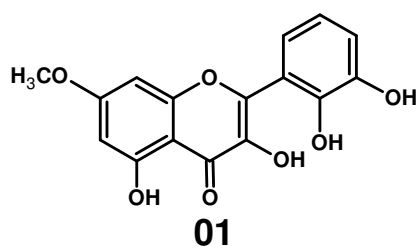
Os flavonóides representam um dos mais importantes grupos de produtos naturais fenólicos, são pigmentos vegetais de ampla distribuição na natureza. A biossíntese desses compostos segue duas rotas separadas: a rota do ácido chiquímico, que gera a fenilalanina, o precursor do ácido cinâmico, responsável pelo anel **B** e a ponte de três carbonos; e a rota do acetato, via ácido malônico que leva a formação do anel **A** [SIMÕES, 1999]. São relatadas atividades como: analgésico [THIRUGNANASAMBANTHAN *et al.*, 1990], sedativo [MARDER & PALADINI, 2002], anti-inflamatório [PATHAK *et al.*, 1991]., além de antioxidante, para esses compostos. A atividade antioxidante dos flavonóides está relacionada a habilidade de reduzir a formação de radicais livres. Os flavonóides também são considerados drogas promissoras no tratamento da doença de Alzheimer [KIM *et al.*, 2002].

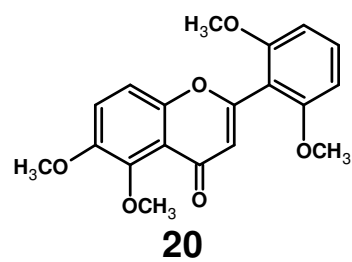
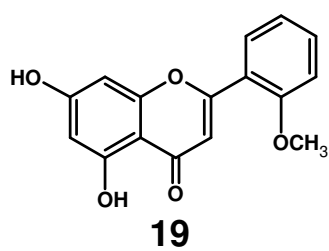
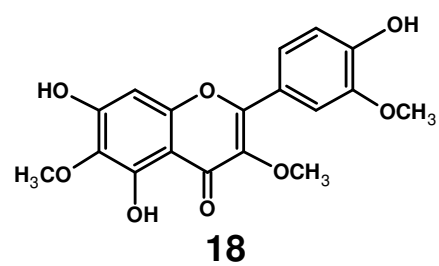
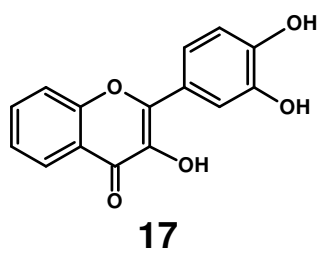
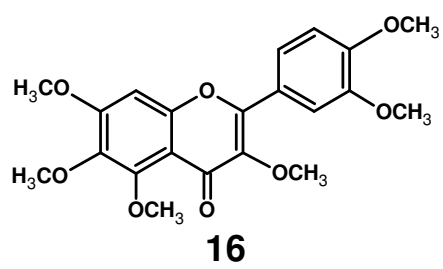
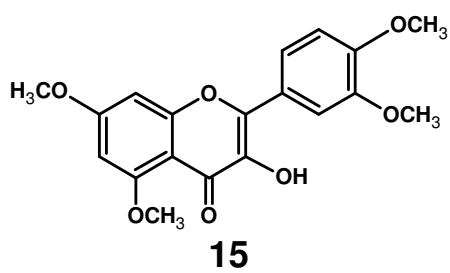
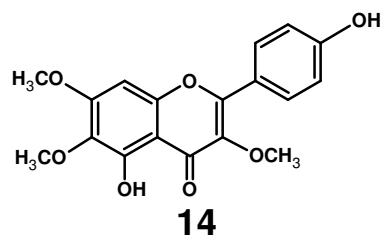
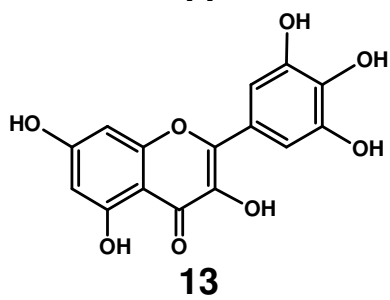
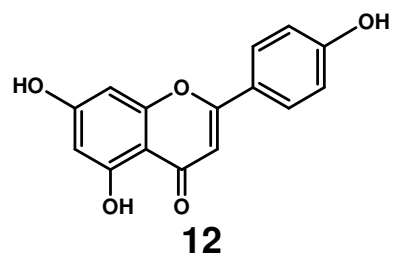
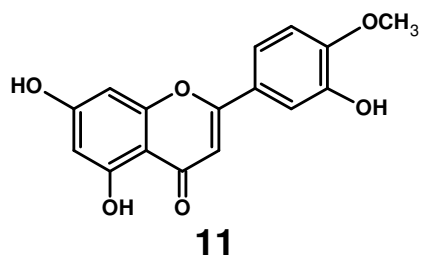
Estudos realizados com os frutos de *G. striata* levaram a separação e identificação de carotenóides (Tabela 01). Os carotenóides pertencem a uma classe de pigmentos naturais muito encontrados em vegetais e frutos, são responsáveis pela cor amarela-avermelhada de muitos alimentos, por isso são utilizados como aditivo alimentar. Também estão relacionados a funções fisiológicas importantes, uma das mais conhecidas é como precursor da vitamina A [ROSSO, 2007]. Estudos têm demonstrado que há uma estreita relação entre a ingestão de vegetais e frutos contendo carotenóides e a prevenção de doenças crônicas como câncer, inflamação, doenças cardiovasculares, catarata, entre outras [KRINSKY, 2003; COYNE, 2005; VAN DEN BERG, 2000; FRASER, 2005; STAHL, 2005].

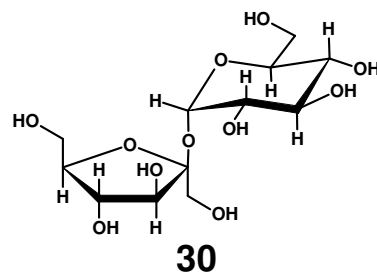
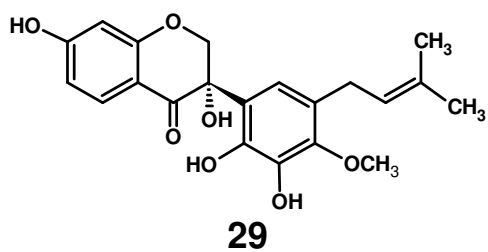
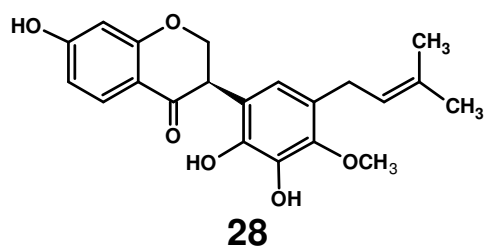
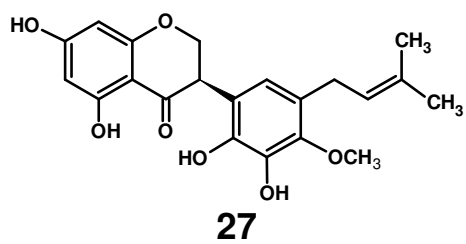
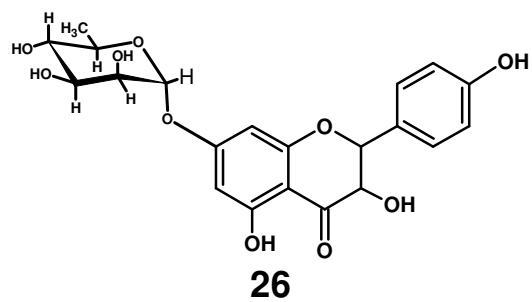
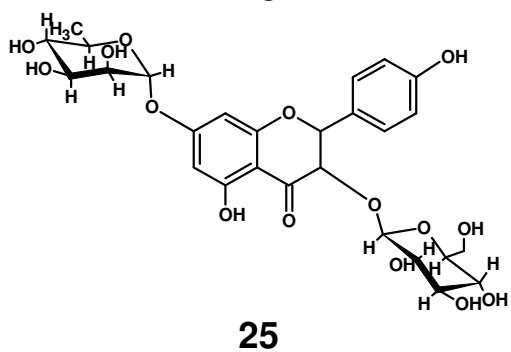
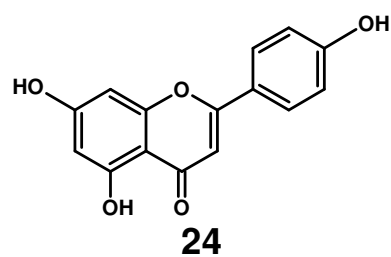
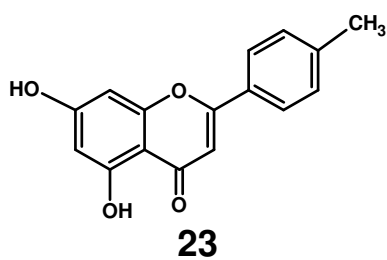
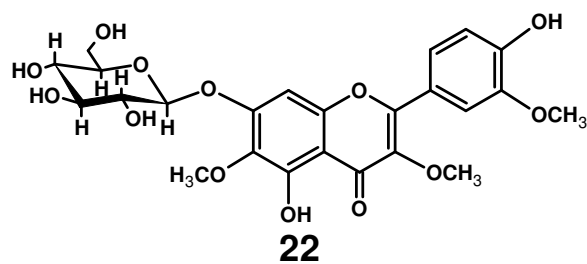
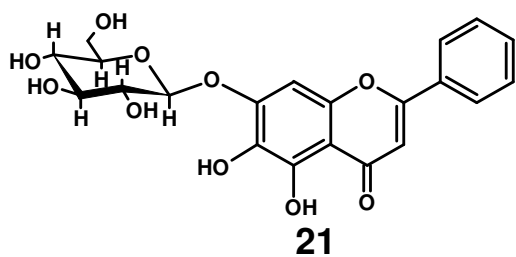
Tabela 01: Constituintes Químicos do gênero *Geoffroea*.

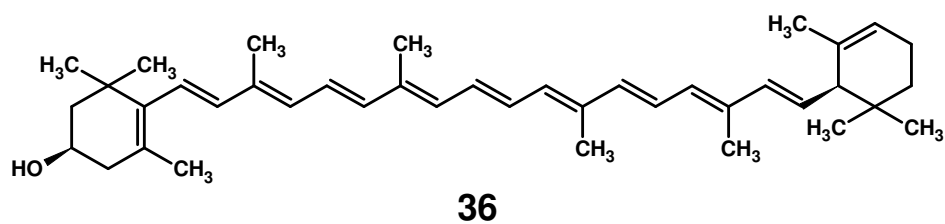
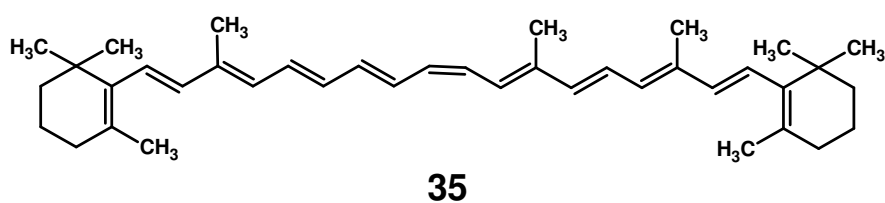
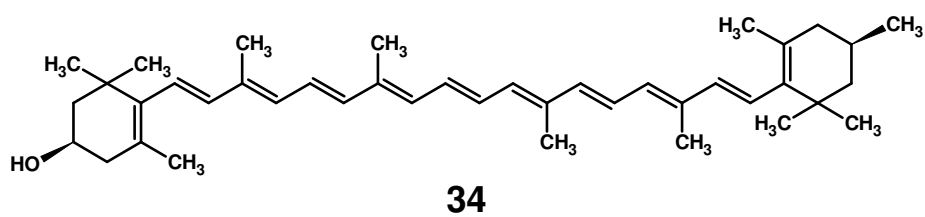
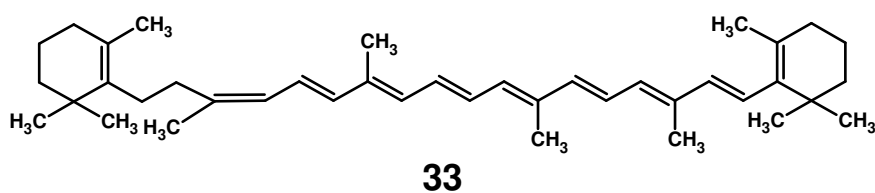
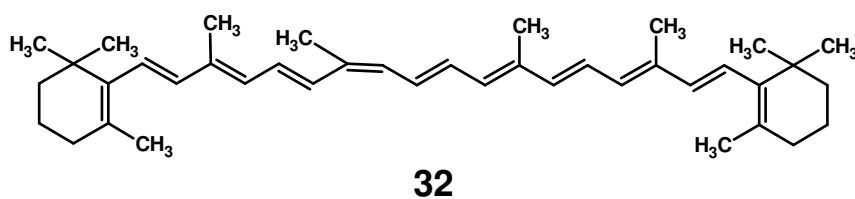
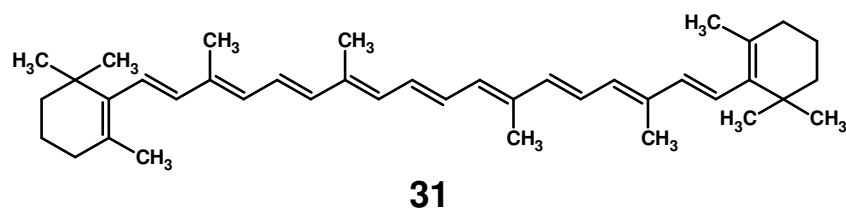
COMPOSTO	ESPÉCIE	REFERÊNCIA
Rhamnetina (01)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Quercetina (02)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Artemetina (03)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Morina (04)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Isorhamnetina (05)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Naringenina (06)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
8-Hidroiquercetina (07)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Patuletina (08)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Robigenina (09)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Tricina (10)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Diosmetina (11)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Versulina (12)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Miricetina (13)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Penduletina (14)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
3',4',5,7-tetrametil eter Quercetina (15)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Hexametilquercetagetina (16)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
3,3',4'-Trihidroxiflavona (17)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Jaceidina (18)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
5,7-Dihidroxi-2'-metoxiflavona (19)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Zapotina (20)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Baicalina (21)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Jaceina (22)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
5,7-dihidroxi-4'-metilflavona (23)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Apigenina (24)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Vincetoxicosídeo A (25)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
Vincetoxicosídeo B (26)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 1999, 2004]
(3R)-5,7,2',3'-Tetrahidroxi-4'-metoxi-5'-prenilisoflavanona (27)	<i>G. decorticans</i>	[VILA, 1998]
(3R)-7,2',3'-Trihidroxi-4'-metoxi-5'-prenilisoflavanona (28)	<i>G. decorticans</i>	[VILA, 1998]
(3S)-3,7,2',3'-Tetrahidroxi-4'-metoxi-5'-prenilisoflavanona (29)	<i>G. decorticans</i>	[VILA, 1998]
Sacarose (30)	<i>G. decorticans</i>	[BECKER, 1983]
β -Caroteno (31)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
13-cis- β -Caroteno (32)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
9-cis- β -Caroteno (33)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
5,8-epoxi-5,8-dihidro- β -Caroteno (34)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
15-cis- β -Caroteno (35)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
α -Caroten-3-ol (36)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
Fitoflueno (37)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
Fitoeno (38)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
5,6-epoxi- β -Caroten-3-ol (39)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
β -Caroten-3-ol (40)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
Luteina (41)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]

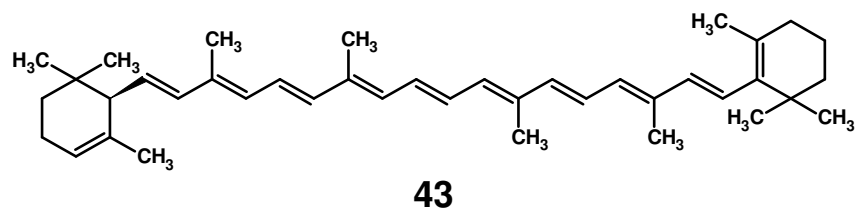
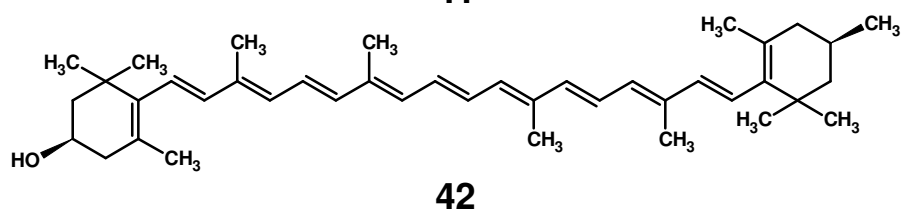
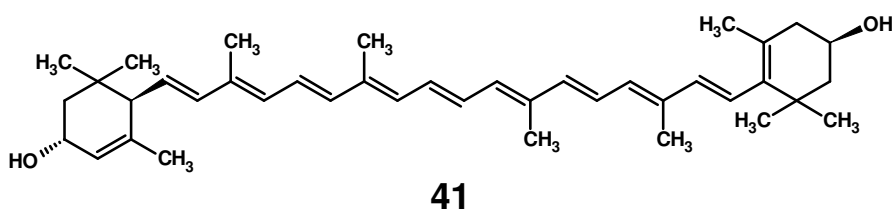
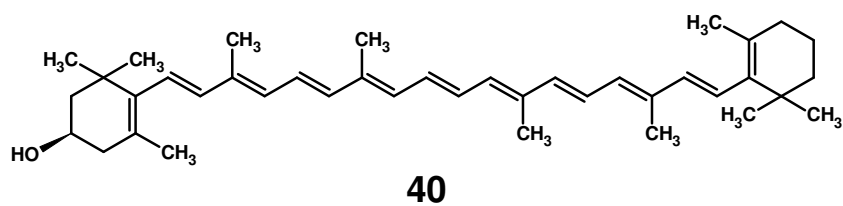
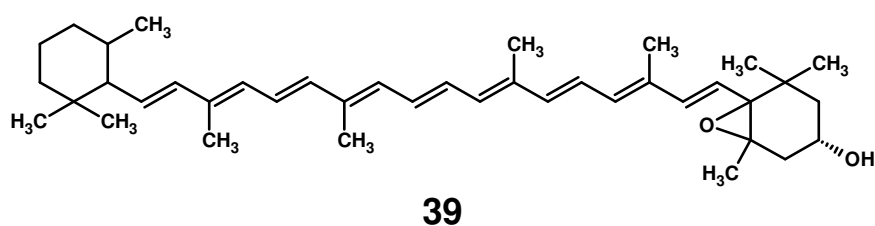
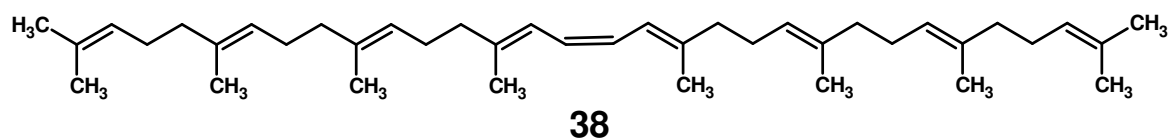
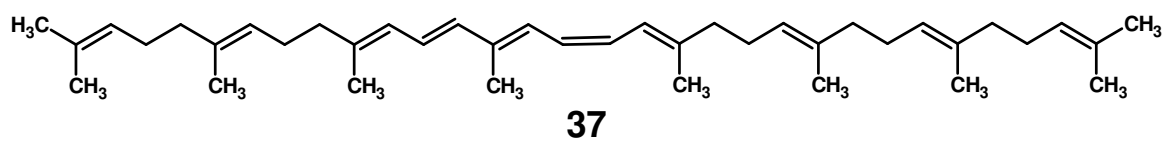
β -Caroten-33'-diol (42)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
α -Caroteno (43)	<i>G. estriata</i>	[ROSSO, 2007]
Eicosan-1-ol (44)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 2004]
Pentacosan-1-ol (45)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 2004]
Dotriacontan-2-ol (46)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 2004]
Ácido mirístico 14:0 (47)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2001,2002]
Ácido palmítico 16:0 (48)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2001,2002]
Ácido esteárico 18:0 (49)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2001,2002]
Ácido oléico 18:1 (50)	<i>G. decorticans</i>	[BECKER, 1983; LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2001,2002]
Ácido linoleico 18:2 (51)	<i>G. decorticans</i>	[MAESTRI, 2001,2002]
Ácido linolênico 18:3 (52)	<i>G. decorticans</i>	[BECKER, 1983; MAESTRI, 2001,2002]
Ácido araquídico 20:0 (53)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2001,2002]
Ácido gondóico 20:1 (54)	<i>G. decorticans</i>	[MAESTRI, 2001,2002]
Ácido behênico 22:0 (55)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2001,2002]
Ácido lignocérico 24:0 (56)	<i>G. decorticans</i>	[MAESTRI, 2001,2002]
Colesterol (57)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2002]
Campesterol (58)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2002]
Estigmasterol (59)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2002]
β -sitosterol (60)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2002]
Δ -5 Avenasterol (61)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2002]
Estigmast-5,7,22-trien-3-ol (62)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2002]
Δ -7 Avenasterol (63)	<i>G. decorticans</i>	[LAMARQUE, 2000; MAESTRI, 2002]
Lupeol (64)	<i>G. decorticans</i>	[VILA, 1998]
Lupenona (65)	<i>G. decorticans</i>	[VILA, 1998]
Baicalina (66)	<i>G. decorticans</i>	[SILVA, 2004]

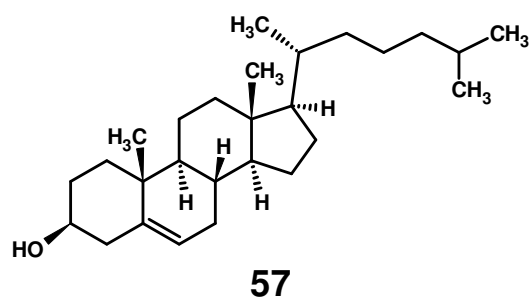
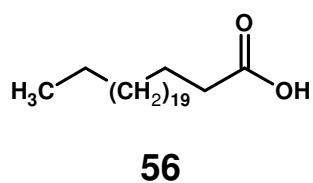
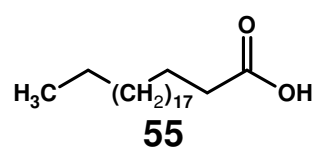
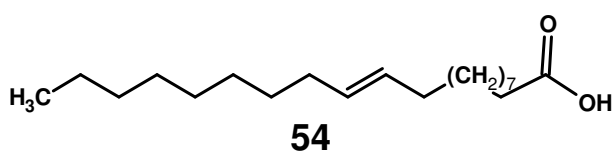
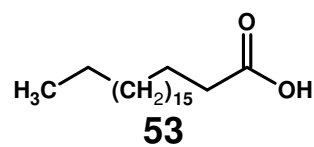
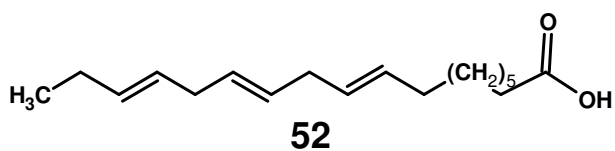
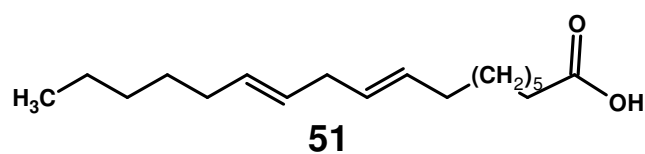
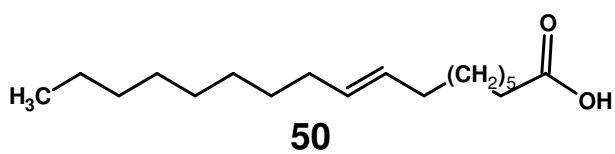
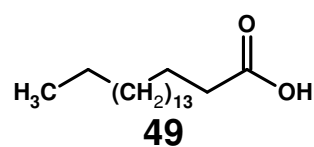
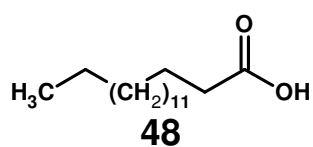
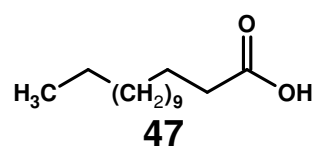
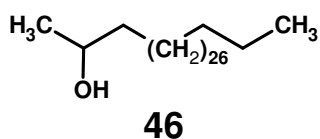
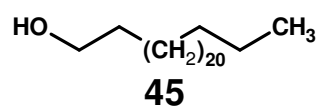
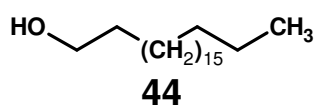


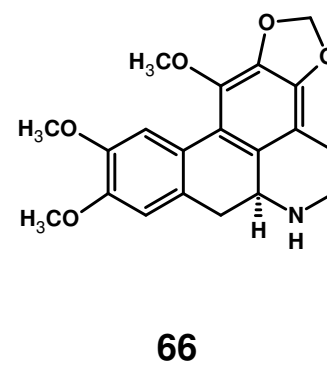
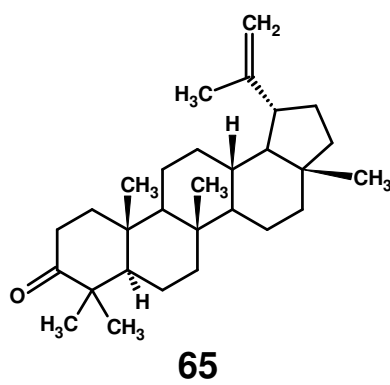
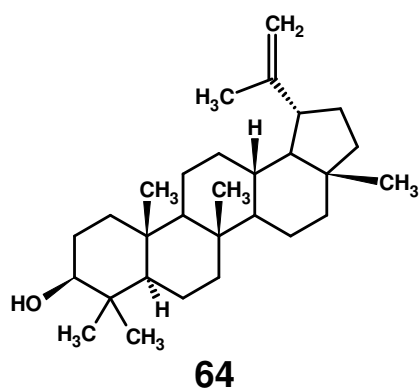
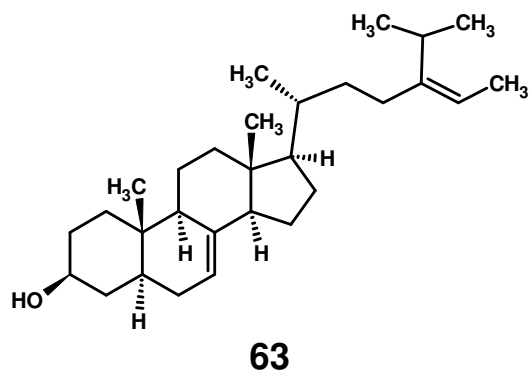
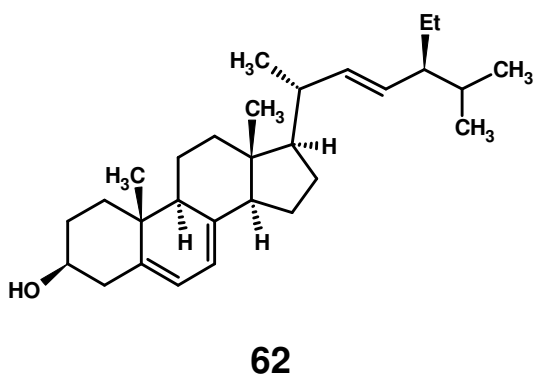
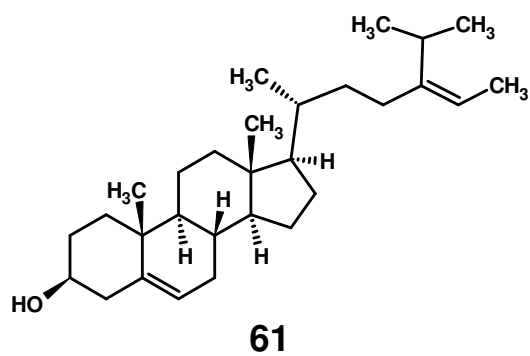
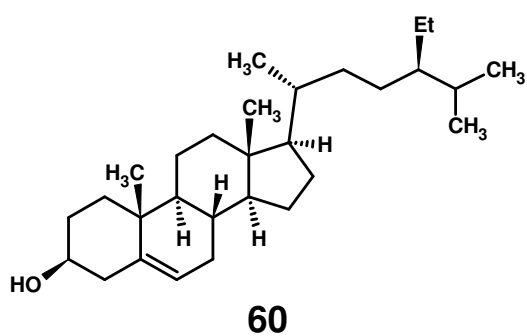
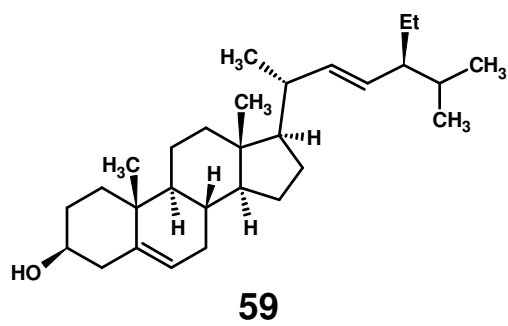
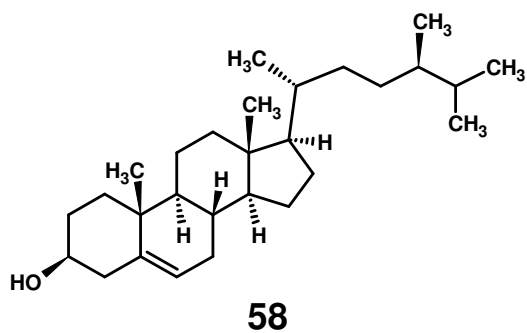












4. ESTUDO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE *Geoffroea spinosa* Jacq.

4.1 Estudo dos Compostos Voláteis das Folhas e Flores de *G. spinosa*

Apesar de pesquisa realizada em banco de dados da literatura, não apresentar relatos de estudo de compostos voláteis de nenhuma espécie de *Geoffroea*, realizou-se um estudo dos constituintes químicos voláteis extraídos das folhas e das flores de *G. spinosa*, coletadas no distrito de Canafístula, Apuiarés-Ceará.

O material vegetal foi submetido à extração através do processo de hidrodestilação, utilizando um doseador do tipo Cleavenger modificado por Gottlieb [GOTTLIEB, 1960]. A análise dos óleos foi realizada em equipamento de Cromatografia Gás-Líquido acoplado a um Espectrômetro de Massa (CGL/EM) (Figuras 04 e 05 p. 39). A caracterização estrutural dos constituintes voláteis foi realizada através da determinação dos índices de Kovats simulados, pesquisa na espectroteca e comparação com dados da literatura [ADAMS, 2001; SCIFINDER, 2008]. A determinação dos índices de Kovats foi realizada através de regressão linear do gráfico construído com os tempos de retenção e índices de Kovats tabelados para alguns dos picos observados nos cromatogramas.

A quantificação dos constituintes químicos voláteis de *G. spinosa* foi realizada em equipamento de Cromatografia Gás- Líquido Acoplado a Detector por Ionização em Chama (CGL /DIC) (Figuras 06 e 07 p. 40).

Verifica-se uma variação significativa nos rendimentos calculados a partir do material fresco. O óleo essencial das folhas e flores de *G. spinosa* apresentaram um rendimento de 0,0016 % e 0,11%, respectivamente.

O óleo das folhas (OEGS-FOLHAS), apresentou 25 picos (figura 04, p. 39), dos quais 24 constituintes químicos foram identificados. Os constituintes majoritários de

OEGS-FOLHAS foram caracterizados como o ácido palmítico (23) (24,93%) e dois diterpenos oxigenados, geranil linalol (25) (14,97%) e fitol (26) (17,86%).

Foram identificados 06 constituintes de um total de 10, do óleo das flores (OEGS-FLORES), figura 05 (p. 39). A constituição química do óleo das flores é basicamente de ácidos graxos, com exceção da cetona alifática tridecan-2-ona (8). Os constituintes majoritários são os ácidos láurico (15) (66,54%), cáprico (3) (15,39%) e mirístico (20) (13,11%).

A composição química dos óleos essenciais encontra-se descrita na tabela 02 (p. 38) e seus respectivos espectros de massa nas figuras 08-36 (p. 44-53).

Tabela 02: Composição Química do Óleo Essencial das Folhas e Flores de *Geoffroea spinosa* Jacq.

CONSTITUINTES		I.K.	OEGS-FOLHAS(%)	OEGS-FLORES (%)
1	Angelato de hexenila (67)	1291	4,13	-
2	Tiglato de hexila (68)	1299	0,51	-
3	Ácido cáprico 10:0 (69)	1303	-	15,39
4	<i>beta</i> -(<i>E</i>)-Damascenona (70)	1368	1,36	-
5	<i>trans</i> -Cariofileno (71)	1419	0,92	-
6	<i>alfa</i> -(<i>E</i>)-Ionona (72)	1422	0,89	-
7	Neril acetona (73)	1451	1,58	-
8	Tridecan-2-ona (74)	1481	-	1,62
9	<i>beta</i> -(<i>E</i>)-Ionona (75)	1493	3,39	-
10	<i>alfa</i> -(<i>E,E</i>)-Farneseno (76)	1521	0,95	-
11	Nerolidol (77)	1584	1,47	-
12	3(<i>Z</i>)-Benzoato de hexenila (78)	1590	3,44	-
13	<i>alfa</i> -Damascona (79)	1603	8,82	-
14	Oxido de Cariofileno (80)	1610	0,43	-
15	Ácido láurico 12:0 (81)	1616	-	66,54
16	<i>beta</i> -Gurjuneno (82)	1674	1,69	-
17	Butirofenona (83)	1687	1,20	-
18	Ácido tridecanóico (84)	1727	-	0,36
19	6,10,14 trimetil-2-Pentadecanona (85)	1845	2,39	-
20	Ácido mirístico 14:0 (47)	1861	-	13,11
21	Farnesil acetona (86)	1878	0,68	-
22	Isofitol (87)	1890	3,87	-
23	Ácido palmítico 16:0 (48)	1897	24,93	1,07
24	Palmitato de etila (88)	1906	0,47	-
25	Geranil linalol (89)	1919	14,97	-
26	Fitol (90)	1943	17,86	-
27	1,1-diprop-2-enoxi hexadecano (91)	1950	0,61	-
28	n-Tricosano (92)	1988	0,83	-
29	n-Hexatriacontano (93)	2198	0,03	-
TOTAL IDENTIFICADO			97,39	98,09

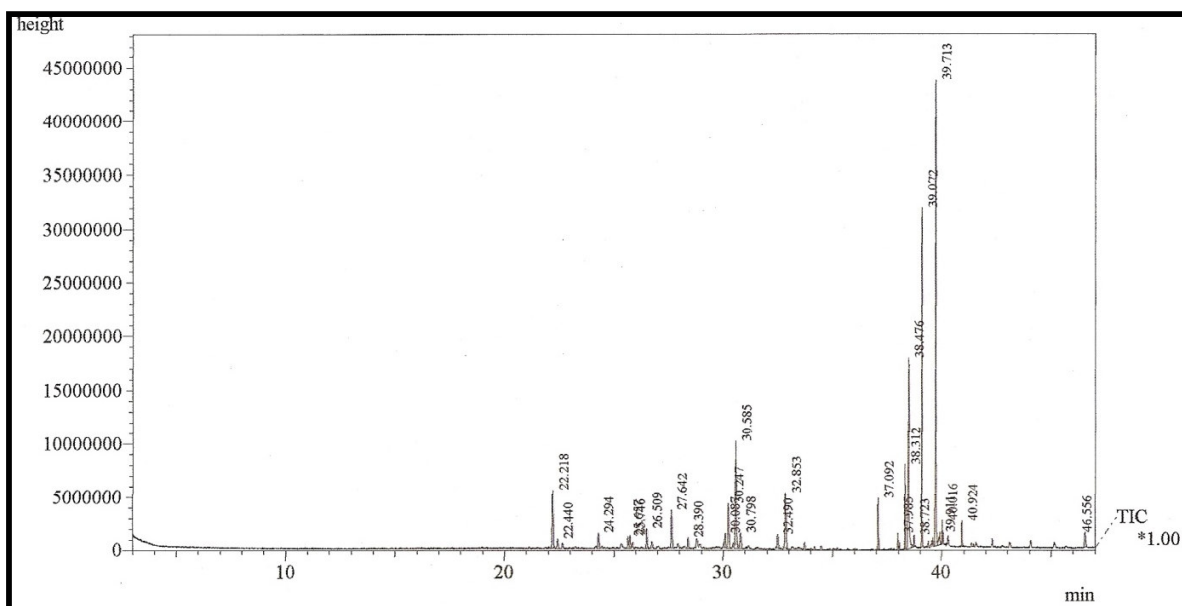


Figura 04: Cromatograma da análise de OEGS-FOLHAS por CGL/EM

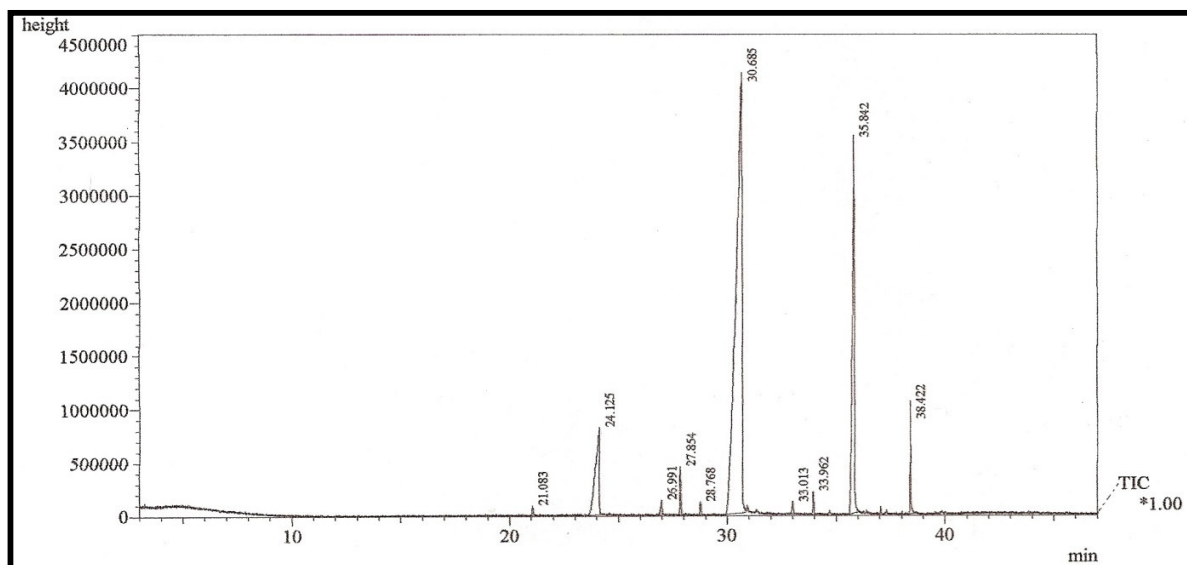


Figura 05: Cromatograma da análise de OEGS-FLORES por CGL/EM

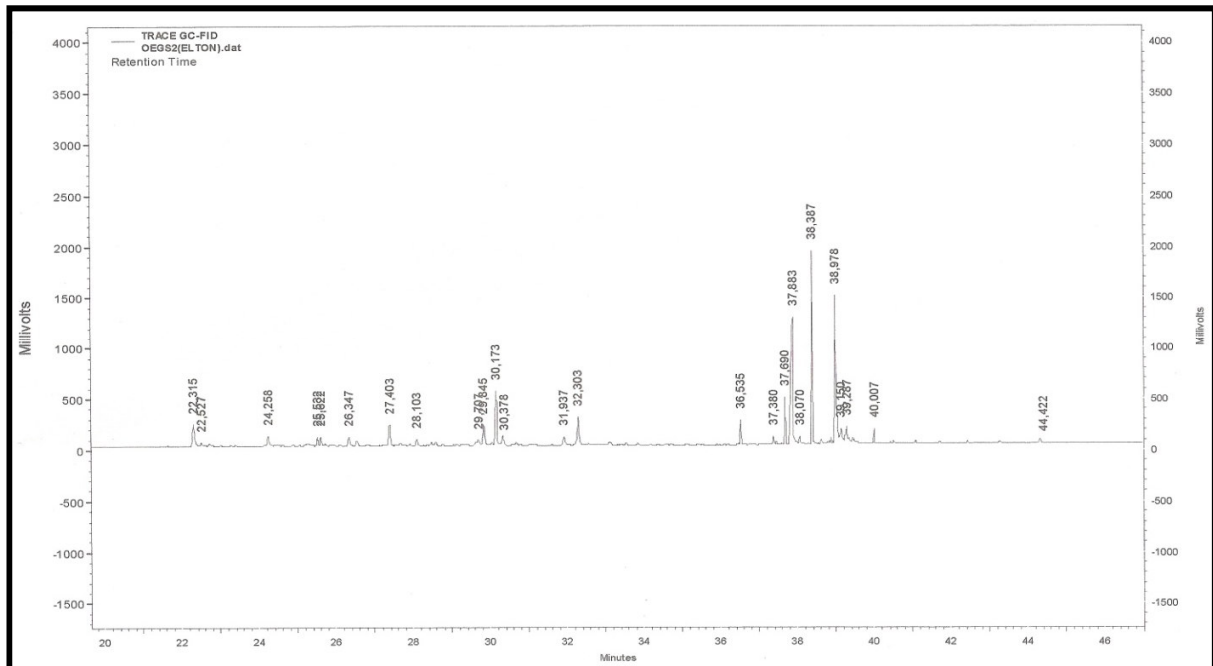


Figura 06: Cromatograma da análise de OEGS-FOLHAS por CGL/DIC

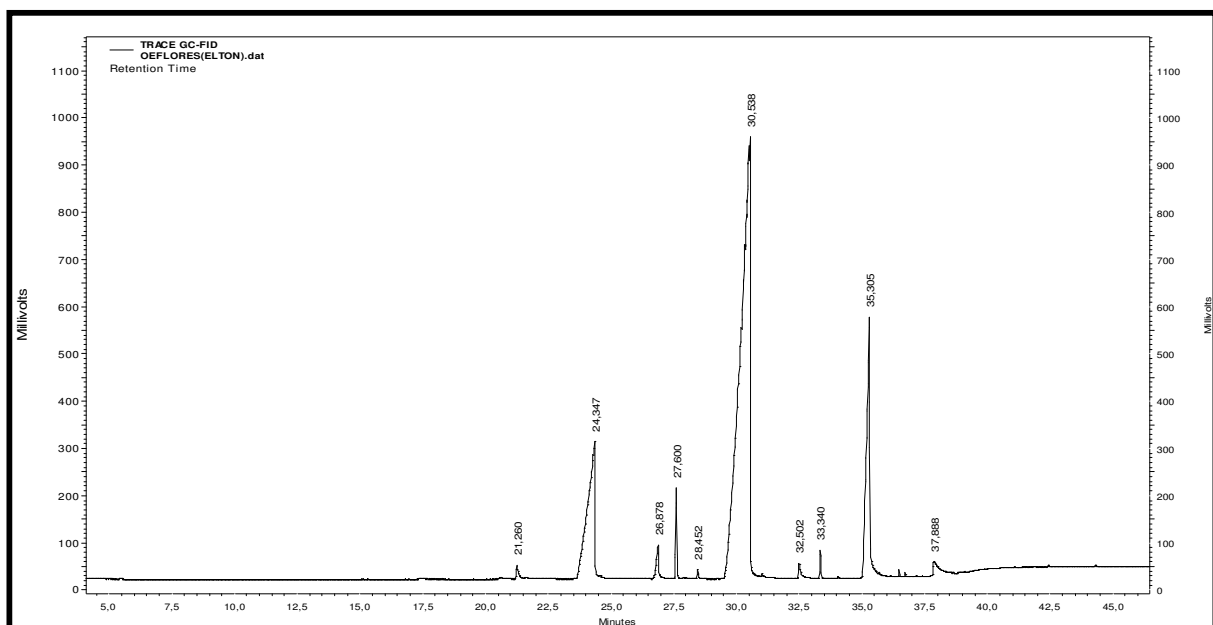


Figura 07: Cromatograma da análise de OEGS-FLORES por CGL/DIC

4.2. Avaliação da Atividade Nematicida dos óleos Essenciais das Folhas e Flores de *G. spinosa*

Os nematóides são organismos alongados e afilados em ambas as extremidades, apresentando um dos grupos de animais mais numerosos da terra. Estima-se que existam cerca de 500.000 espécies de nematóides podendo ser encontrados desde regiões extremamente frias até no deserto [GONÇALVES, 2003; LORDELLO, 1992].

Tais organismos podem ser classificados em três grupos: parasitas de animais; de vida livre habitando tanto o solo como águas doces e salgadas; e parasitas de plantas, conhecidos como fitonematóides [TSAI, *et al.*, 1991]. Os fitonematóides, especialmente do gênero *Meloidogyne* estão associados a várias doenças nas plantas causando enormes perdas na agricultura [LORDELLO, 1992]. Segundo Vieira, 1983, *M. incógnita* é um dos patógenos mais importantes para a cultura do feijoeiro. As plantas de feijoeiro infectadas por esse nematóide podem ter sua produção reduzida de 50% a 90% [MULLIN *et al.*, 1991]

O controle de fitonematóides é uma tarefa difícil, o método convencional de combate é o controle químico, onde são empregadas substâncias que apresentam toxicidade aos mamíferos e estão associadas à fitotoxicidade e a efeitos residuais, apresentando um custo elevado, tanto do ponto de vista econômico quanto de poluição do meio ambiente [ROMERO, 2005].

A utilização de agentes de controle biológico no combate a essa praga tem sido estudada e existem relatos na literatura da ação de fungos e bactérias no combate a nematóides [NAVES, 2004; ALI, 2002], além da utilização de extratos e substâncias isoladas de plantas que apresentam atividade nematicida. Tem sido investigada também a ação nematicida de óleos essenciais e de seus constituintes [BEZERRA, 2006].

Os testes de atividade nematicida foram realizados *in vitro* com juvenis no segundo estágio do fitonematóide *Meloidogyne incógnita*. Foram preparadas soluções do óleo essencial em água destilada contendo 2% de DMSO (dimetilsulfóxido), nas concentrações de 1000 ppm, 500 ppm, 250 ppm e 100 ppm. Os juvenis foram colocados em contato com as soluções por 24 horas. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e tiveram as médias calculadas.

A Tabela 03 mostra os resultados dos testes de atividade nematicida dos óleos essenciais das folhas (OEGS-FOLHAS) e das flores (OEGS-FLORES) de *Geoffroea spinosa* Jacq.

Tabela 03: Atividade Nematicida dos Óleos Essenciais das Folhas (OEGS-FOLHAS) e Flores (OEGS-FLORES) de *Geoffroea spinosa* Jacq.

CONCENTRAÇÃO (ppm)	OEGS-FOLHAS	OEGS-FLORES
	(% mortalidade)	
1000	0	100
500	-	100
250	-	100
100	-	18
DMSO 2%	0	0

O óleo essencial das flores de *G. spinosa* apresentou uma promissora atividade nematicida, provocando a mortalidade de 100% dos nematóides com uma concentração de 250 ppm, enquanto o óleo das folhas não apresentou nenhuma atividade. Há uma grande diferença na constituição química dos dois óleos, enquanto o óleo das flores é composto basicamente por ácidos graxos, o óleo das folhas apresenta maior diversidade de classes de compostos, embora o constituinte majoritário de ambos seja pertencente a mesma classe química (ácidos graxos).

A cetona alifática tridecan-2-ona (08) é conhecida por sua potente atividade nematicida contra *Meloidogyne incógnita*. Contudo, não podemos atribuir a atividade de

OEGS-FLORES apenas a presença de tal composto pois, de acordo com a análise realizada, este apresenta-se como um constituinte minoritário no óleo essencial das flores. É necessário, portanto, a realização de testes nematocidas com os constituintes majoritários desse óleo isoladamente, para tentar identificar o(s) composto(s) responsável(is) pela atividade.

O óleo essencial das flores de *G. spinosa* exibem resultados de atividade nematocida superiores aos observados para os óleos essenciais de *Pectis oligocephala* (OE-PO) e *Pectis apodocephala* (OE-PA), cujos óleos são compostos majoritariamente por monoterpenos e considerados potenciais agentes nematocidas [ALBUQUERQUE, 2007], e de duas variedades de *Pilocarpus microphyllus*: Linha V (OE-PM I) e Xingu (OE-PM II), caracterizados por apresentarem elevados níveis de cetonas alifáticas, principalmente tridecan-2-ona (08), em sua composição [ANDRADE-NETO, 2006]. O óleo das flores de *G. spinosa* apresenta atividade nematocida similar a atividade exibida pelo óleo essencial de Tipi (*Petiveria alliaceae*) (OE-TP) [BEZERRA, 2006] (Tabela 04).

Tabela 04: Dados de Atividade Nematocida dos Óleos Essenciais de *G. spinosa*, *Petiveria alliaceae*, *Pilocarpus microphyllus*: Linha V e Xingu, *P. oligocephala*, e *P. apodocephala*.

CONC. (ppm)	OEGS-FLORES	OE-TP	OE-PM I	OE-PM II	OE-PO	OE-PA
	(% mortalidade)					
1000	100	100	79	87	96	90
500	100	100	nt	nt	nt	nt
250	100	100	nt	nt	nt	nt
100	18	98	nt	nt	nt	nt

nt = não testado.

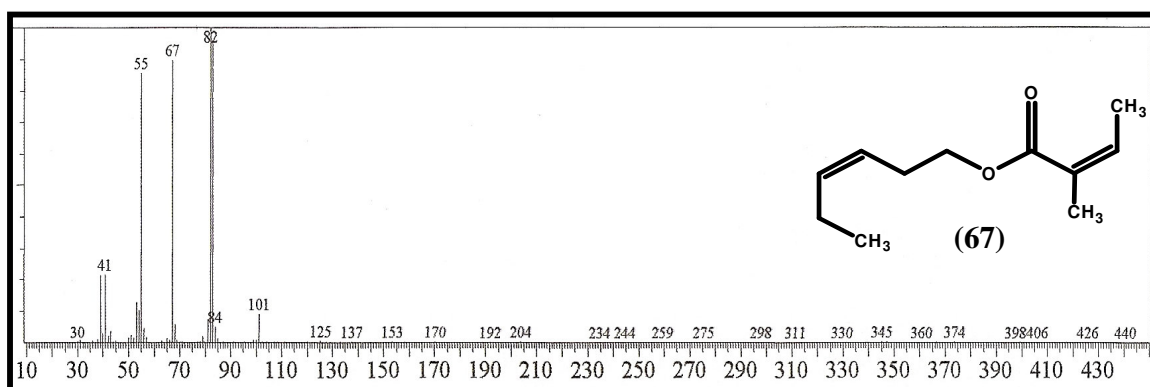


Figura 08: Espectro de massa do Angelato de hexenila (m/z 182)

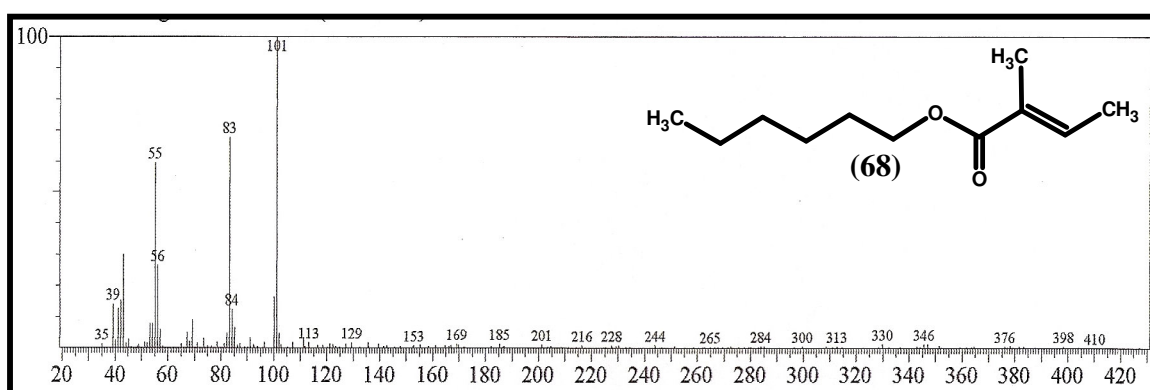


Figura 09: Espectro de massa do Tiglato de hexila (m/z 184)

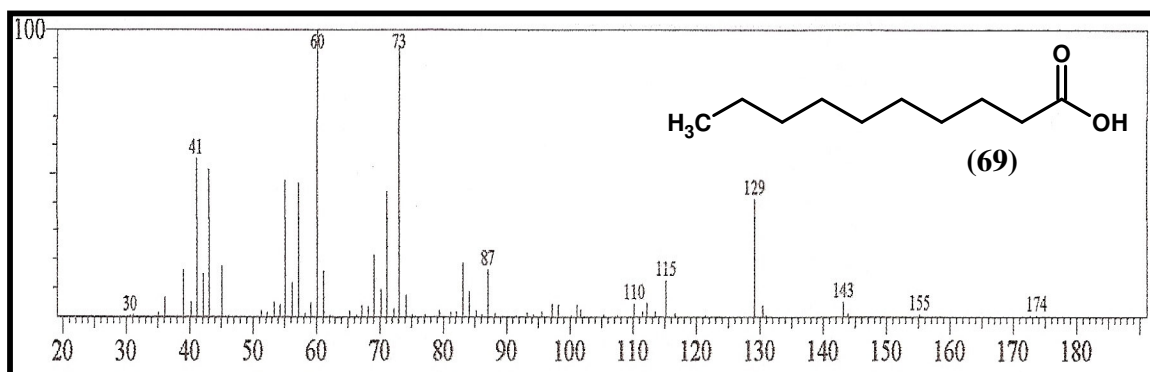
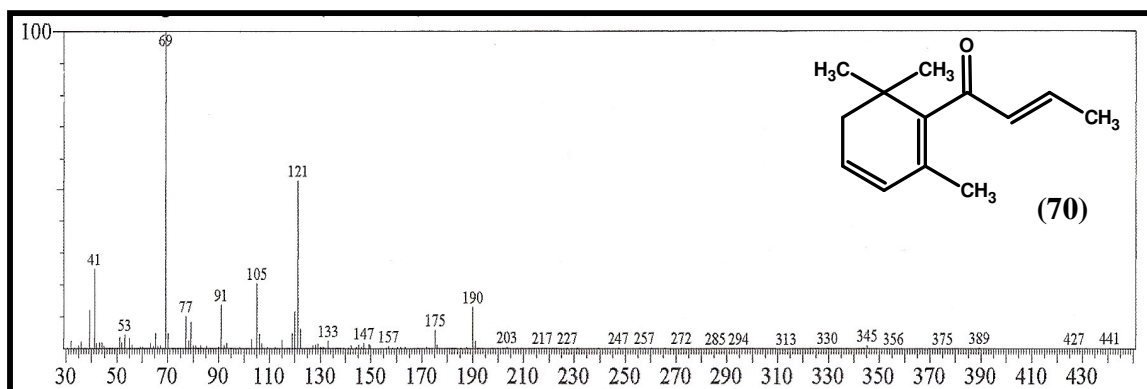
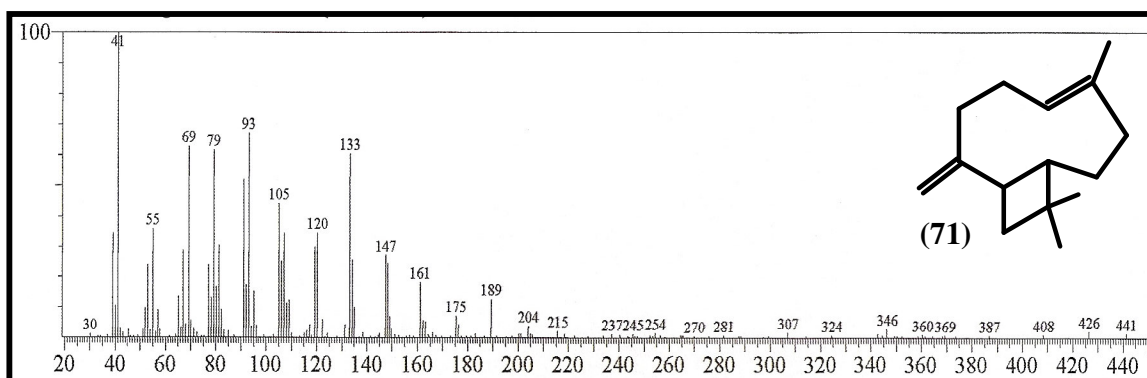
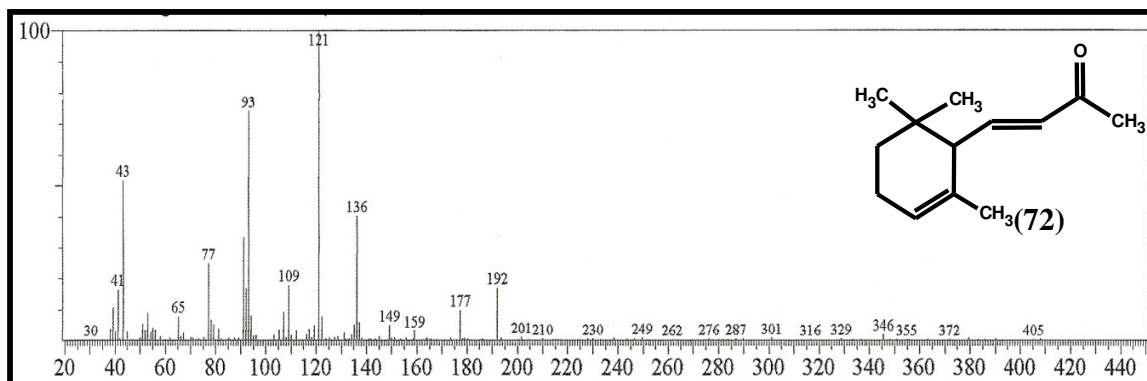


Figura 10: Espectro de massa do Ácido cáprico (m/z 162)

Figura 11: Espectro de massa do *beta*-(*E*)-Damascenona (m/z 190)Figura 12: Espectro de massa do *trans*-Cariofileno (m/z 204)Figura 13: Espectro de massa da *alfa*-(*E*)-Ionona (m/z 192)

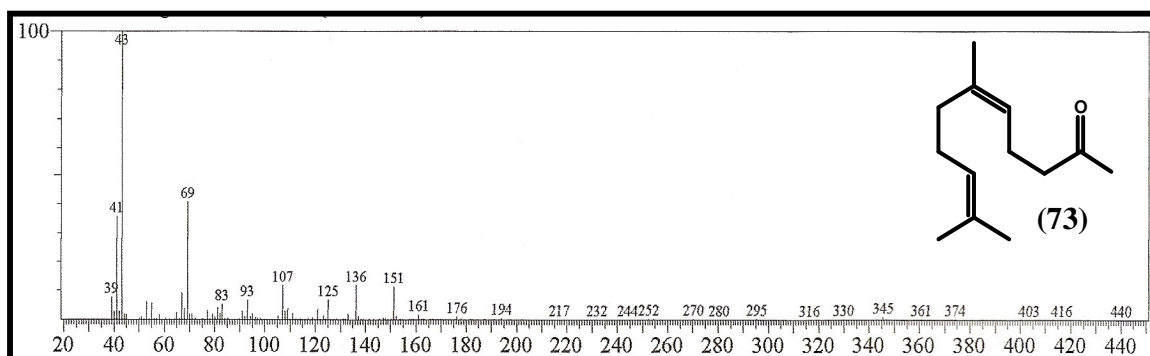


Figura 14: Espectro de massa da Neril acetona (m/z 194)

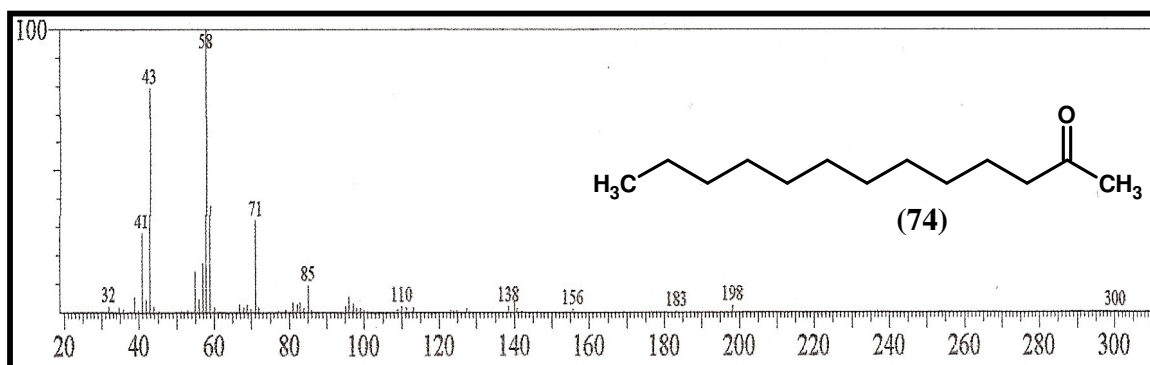


Figura 15: Espectro de massa da Tridecan-2-ona (m/z 198)

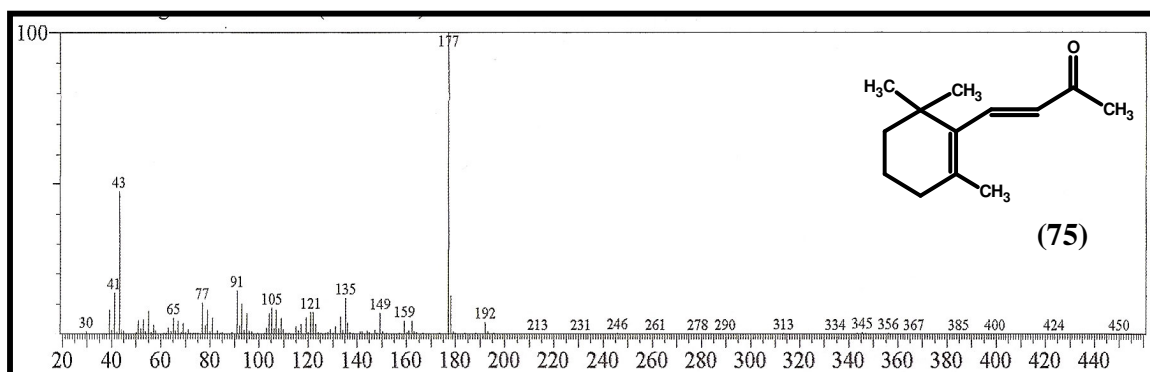


Figura 16: Espectro de massa da β -(E)-ionona (m/z 192)

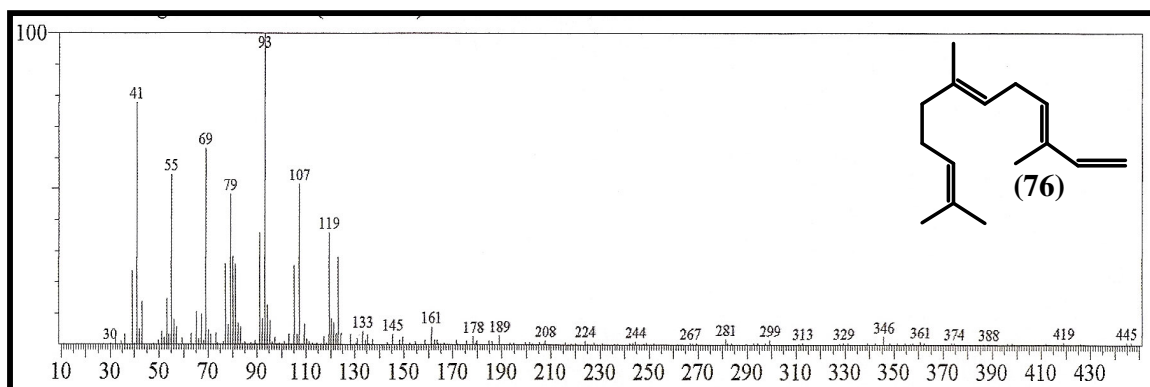


Figura 17: Espectro de massa do α -(E,E)-Farneseno (m/z 204)

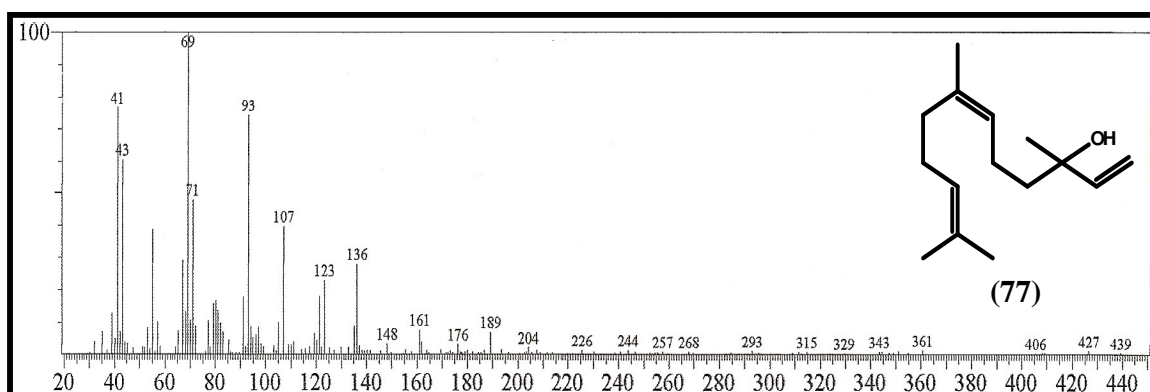


Figura 18: Espectro de massa do Nerolidol (m/z 222)

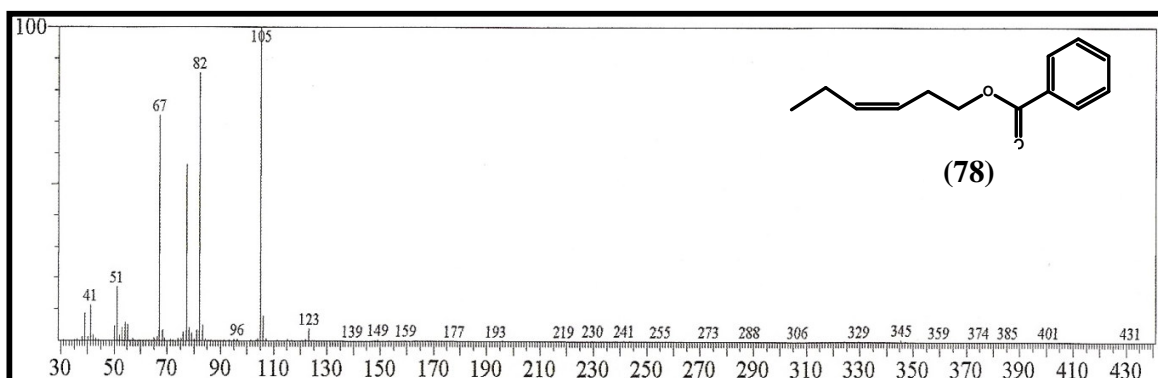


Figura 19: Espectro de massa do 3(Z)-Benzoato de hexenila (m/z 204)

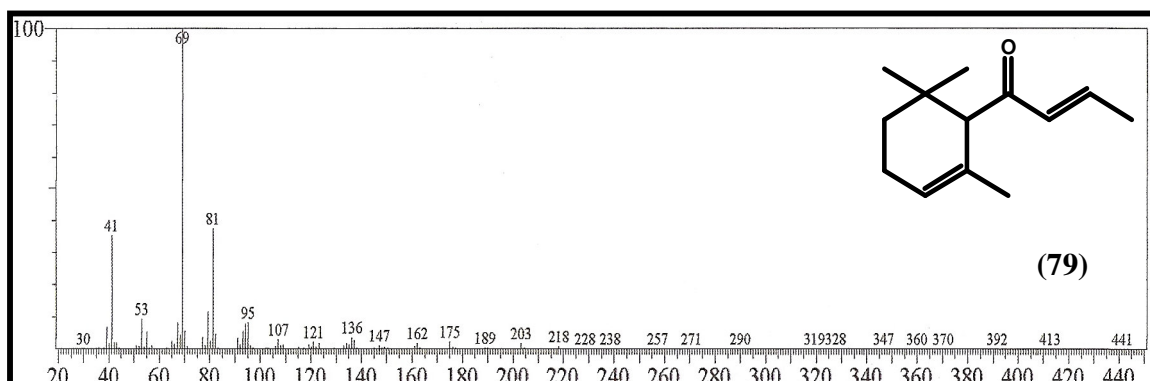


Figura 20: Espectro de massa da *alfa*-Damascona (m/z 192)

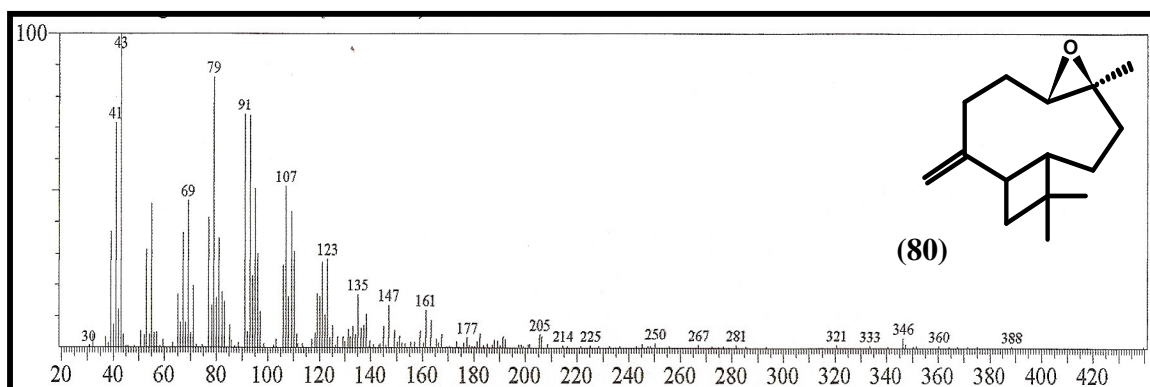


Figura 21: Espectro de massa do Óxido de Cariofileno (m/z 220)

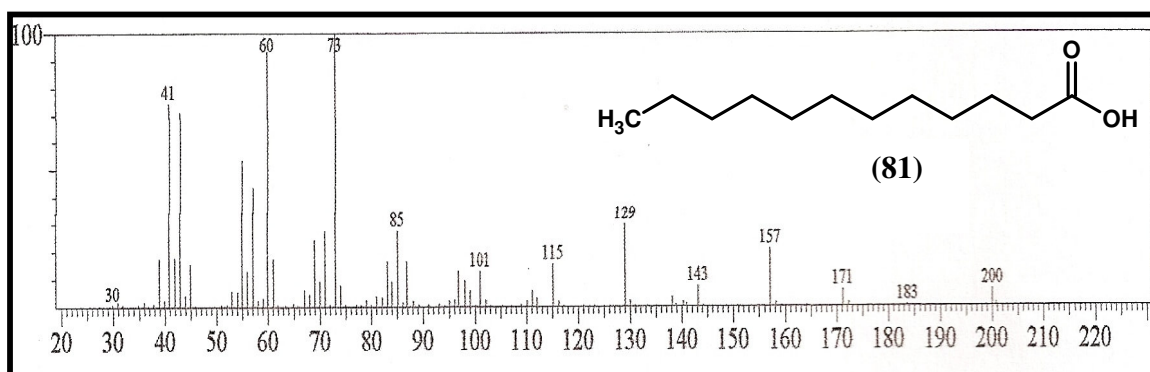


Figura 22: Espectro de massa do Ácido Láurico (m/z 200)

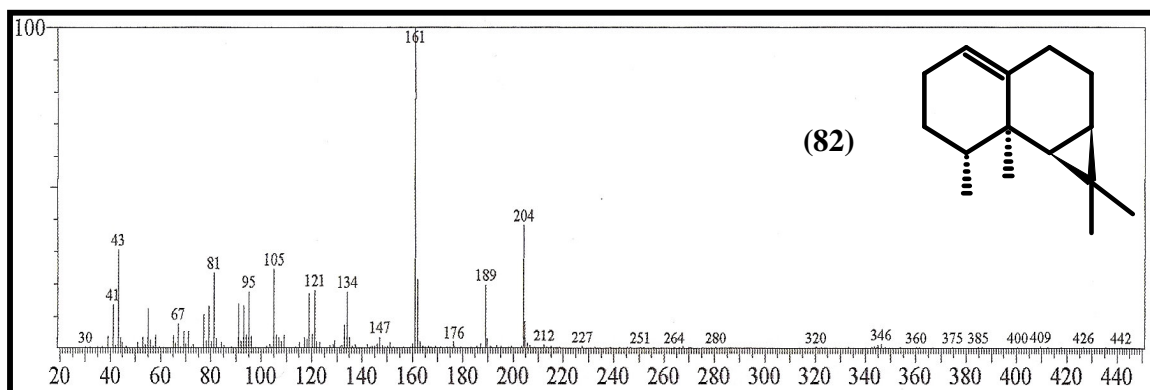


Figura 23: Espectro de massa do *beta*-Gurjuneno (m/z 204)

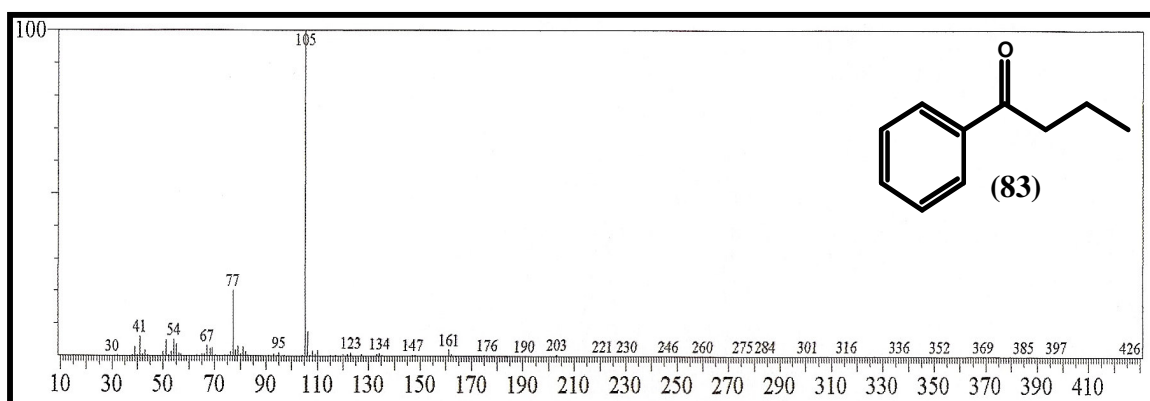


Figura 24: Espectro de massa da Butirofenona (m/z 148)

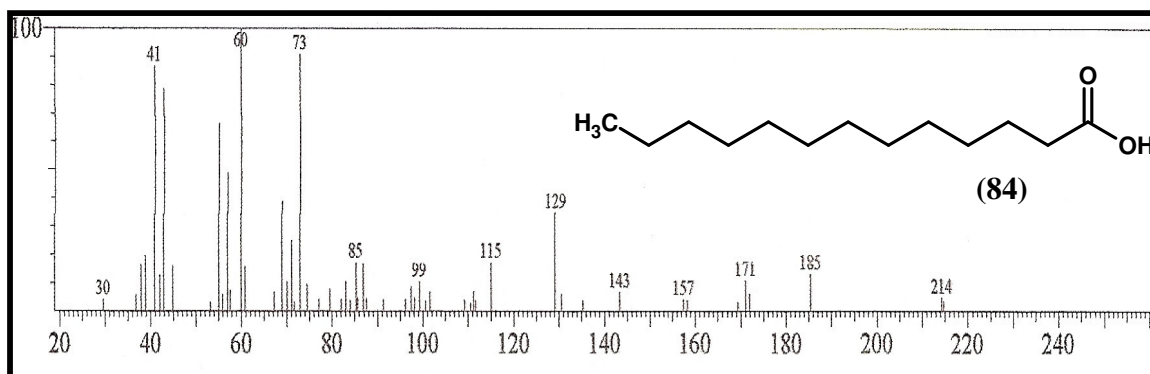


Figura 25: Espectro de massa do Ácido tridecanóico (m/z 214)

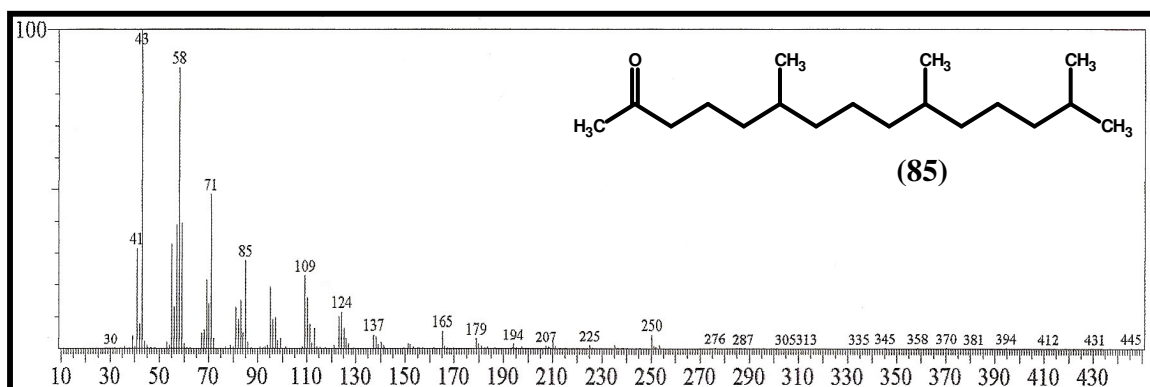


Figura 26: Espectro de massa da 6,10,14 trimetil-2-Pentadecanona (m/z 268)

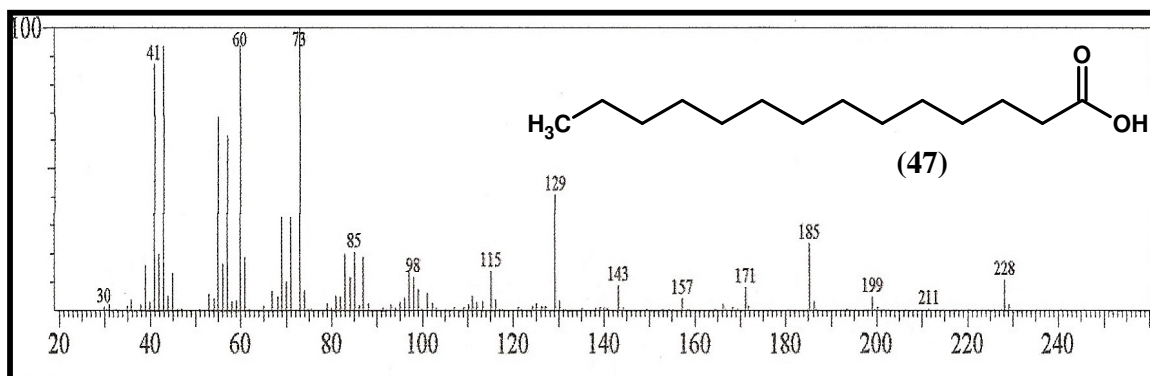


Figura 27: Espectro de massa do Ácido mirístico (m/z 228)

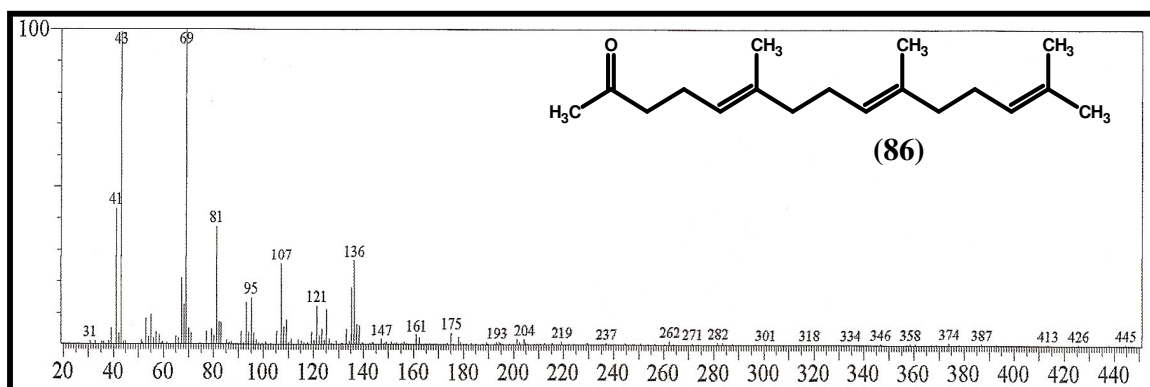


Figura 28: Espectro de massa do Farnesil acetona (m/z 262)

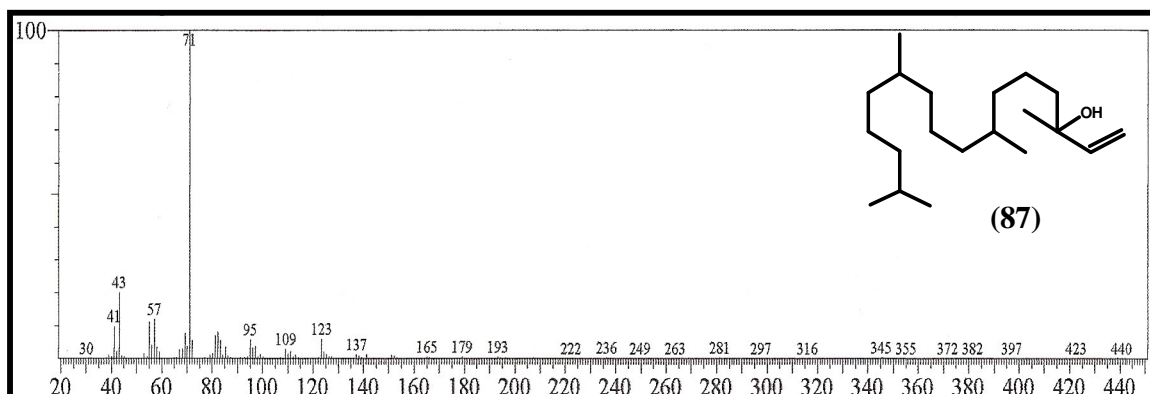


Figura 29: Espectro de massa do Isofitol (m/z 296)

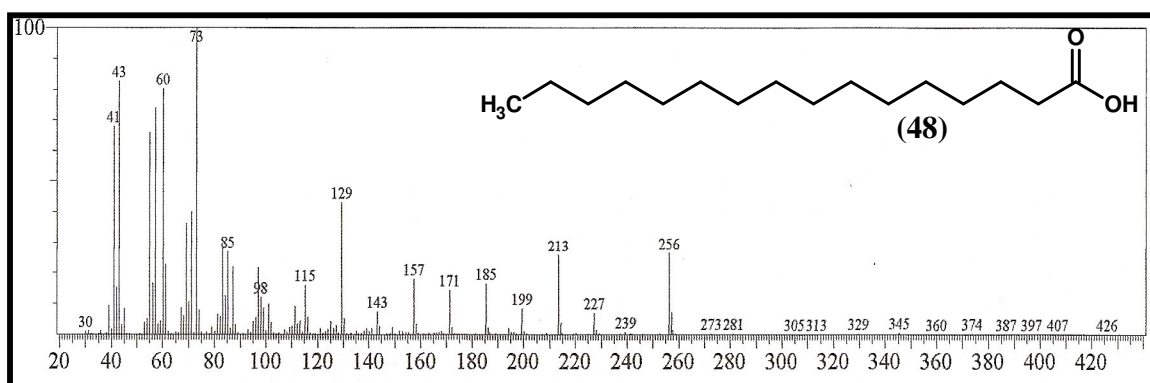


Figura 30: Espectro de massa do Ácido palmítico (m/z 256)

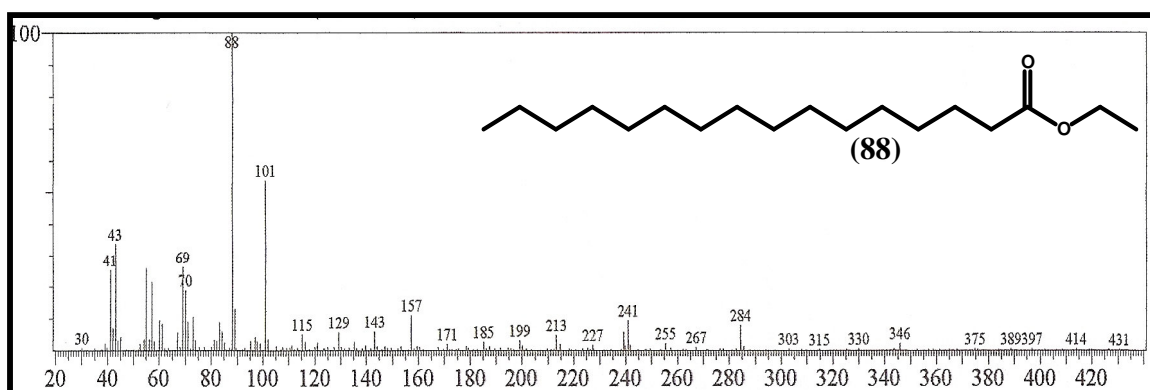
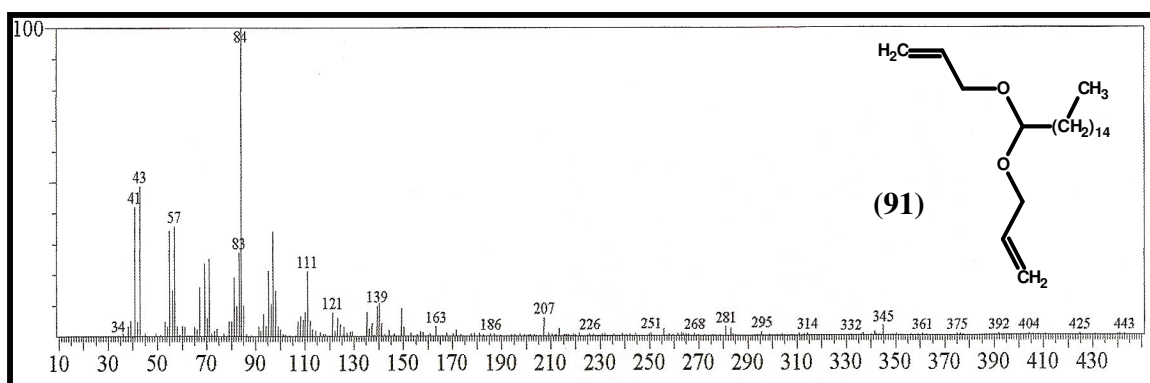
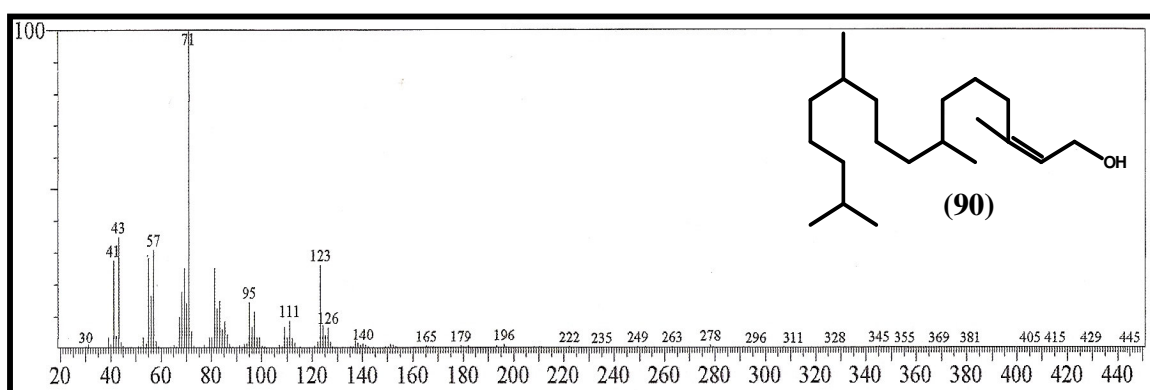
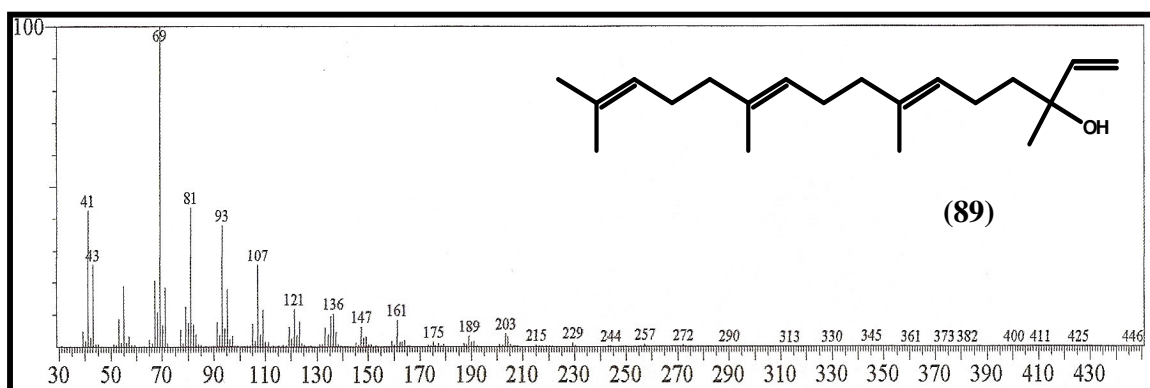


Figura 31: Espectro de massa do Palmitato de etila (m/z 284)



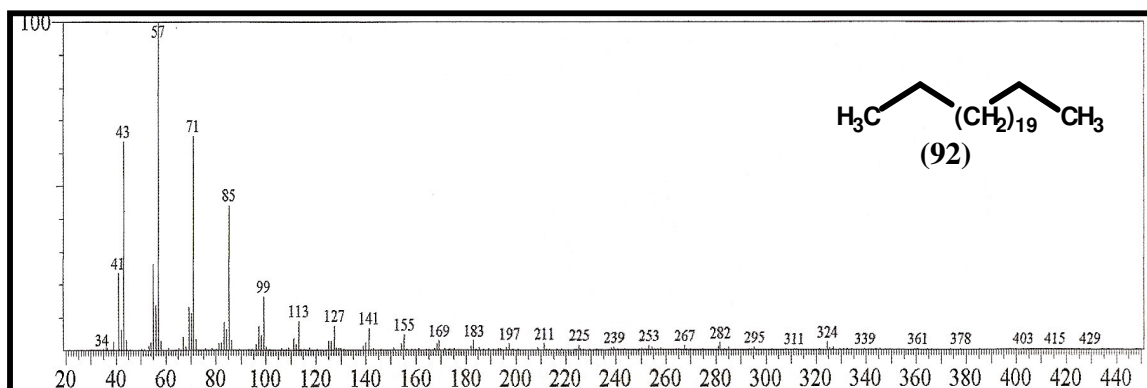


Figura 35: Espectro de massa do n-Tricosano (m/z 324)

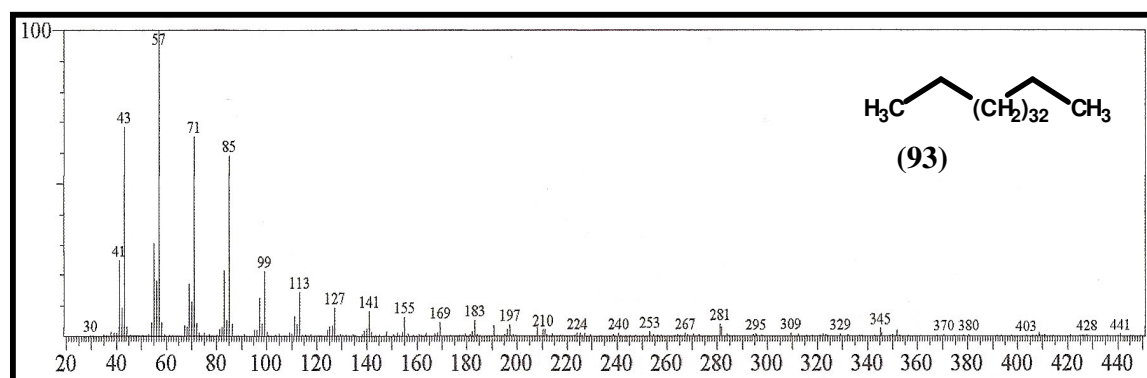


Figura 36: Espectro de massa do n-Hexatriacontano (m/z 506)

5 DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL

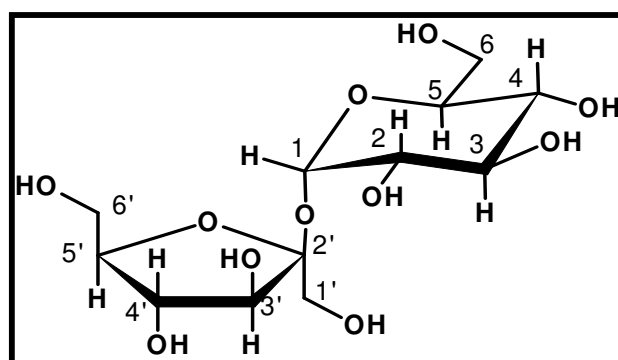
5.1 Determinação Estrutural de GS-1

Uma alíquota do extrato etanólico do lenho do caule de *Geoffroea spinosa* (GSLCE) foi solubilizado em metanol quente. Após o resfriamento verificou-se a presença de um sólido cristalino que foi filtrado e denominado GS-1 (30,4 mg) (p. 101).

O espectro de RMN ^1H (300 MHz, D_2O) de GS-1 (fig. 37, p. 56) apresentou somente sinais em região de desproteção provavelmente ligados a carbonos oxigenados dos quais dois dubletos em δ 5,45 (d, $J = 3,8$ Hz, 1H- 1) e 4,26 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H- 3'), três tripletos em δ 4,09 (t, $J = 8,7$ Hz, 1H- 4'), 3,80 (t, $J = 9,6$ Hz, 1H- 3) e 3,51 (t, $J = 9,6$ Hz, 1H- 4), dois multipletos em δ 3,94 (m, 2H - 5 e 5') e 3,86 (m, 4H- 6 e 6'), além de um singleto em δ 3,72 (s, 2H- 1') e um duplo dubleto em δ 3,60 (dd, $J = 9,6$ e 3,8 Hz , 1H- 2).

A análise do espectro de RMN ^{13}C (D_2O , 75 MHz) (fig. 38, p. 56) mostrou a presença de 12 linhas espectrais com deslocamentos na faixa de δ 60,0-103,0. A posterior comparação desses dados com o espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (fig. 39, p. 57), possibilitou identificar 3 grupos metilênicos (δ 60,3; 61,5; 62,5) e 8 carbonos metínicos (δ 69,4; 71,2; 72,5; 72,7; 74,1; 76,6; 81,5; 92,3) além de um sinal em δ 103,8 ppm referente a um carbono acetálico.

A comparação dos dados espectrais obtidos com dados da literatura (Tabela 05, p. 55) permitiram concluir que as linhas espectrais dos carbonos e hidrogênios de GS-1 apresentam deslocamentos semelhantes aos do dissacarídeo sacarose (β -D-Frutofuranosil α -D-glicopiranosídeo [β -D-Fruf-(2 \leftrightarrow 1)- α -D-Glcp]) [BEHNKE, 1995], cujo relato é descrito pela primeira vez para a espécie *Geoffroea spinosa*.



Sacarose (30)

Tabela 05: Deslocamentos de carbono-13 de GS-1 (75 MHz, D₂O) e sacarose [BEHNKE, 1995] (75 MHz, D₂O)

CARBONO	GS-1 (ppm)	Sacarose [BEHNKE, 1995] (ppm)
1	92,3	94,91
2	71,2	73,81
3	72,7	75,31
4	69,4	71,96
5	72,5	75,14
6	60,3	62,88
1'	61,5	64,10
2'	103,8	106,41
3'	81,5	84,11
4'	74,1	76,73
5'	76,6	79,15
6'	62,5	65,12

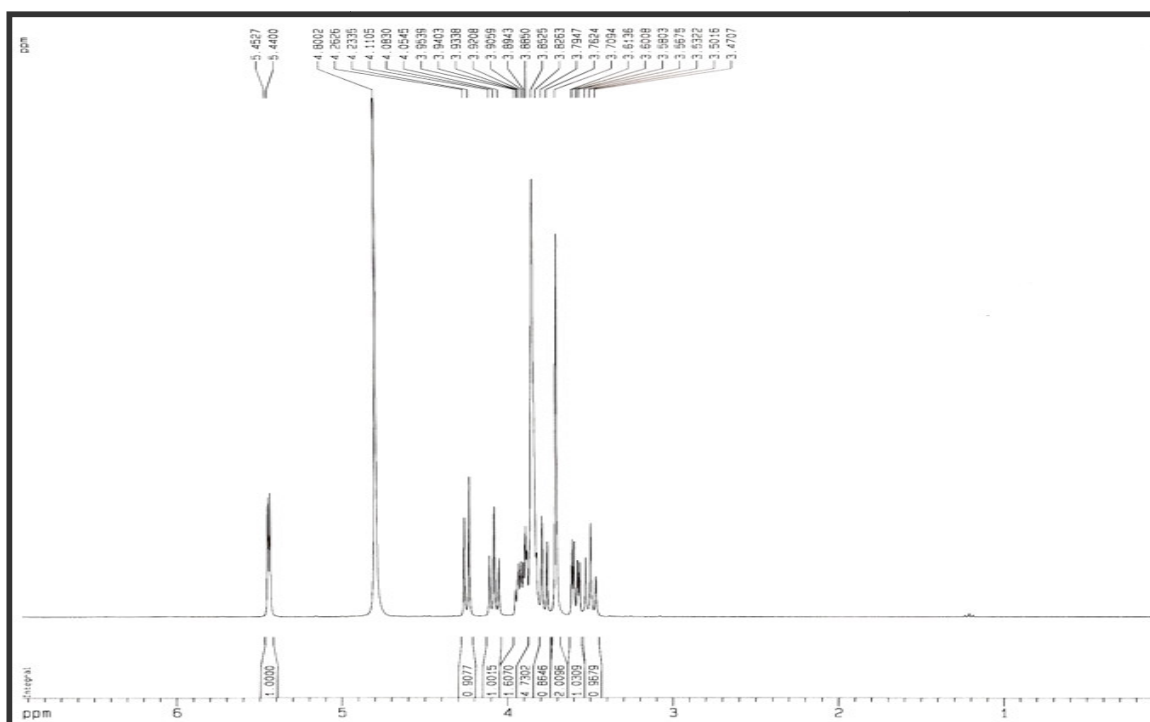


Figura 37: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, D_2O) de GS-1

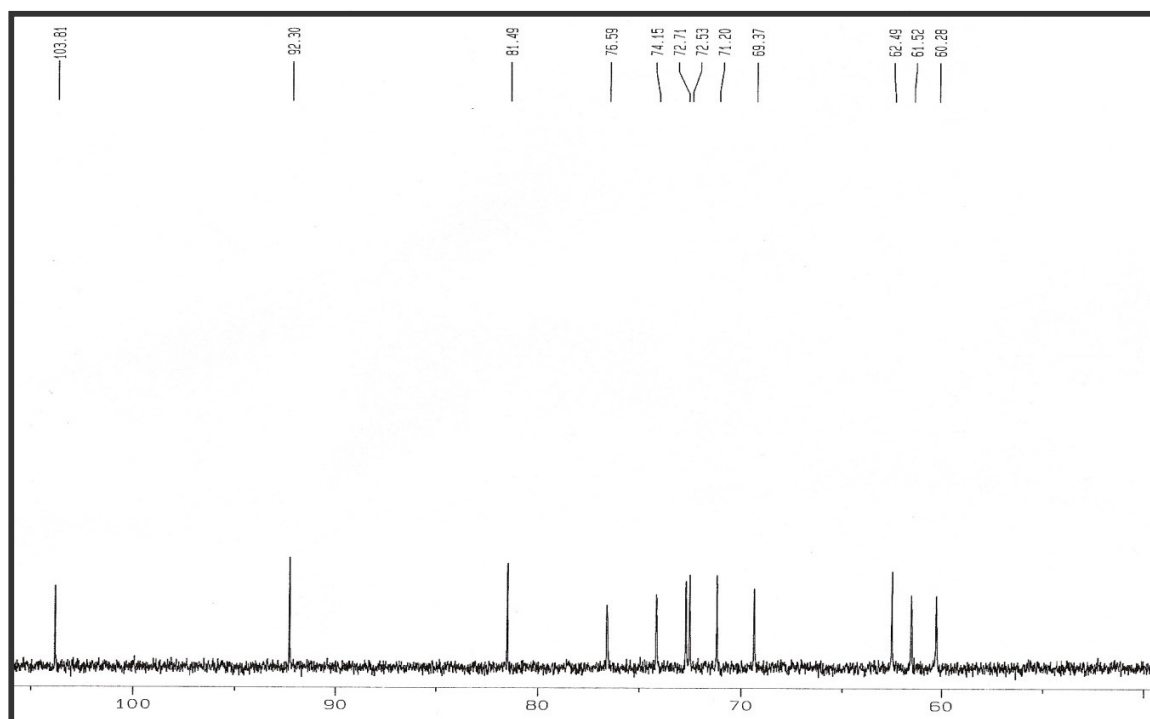


Figura 38: Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, D_2O) de GS-1

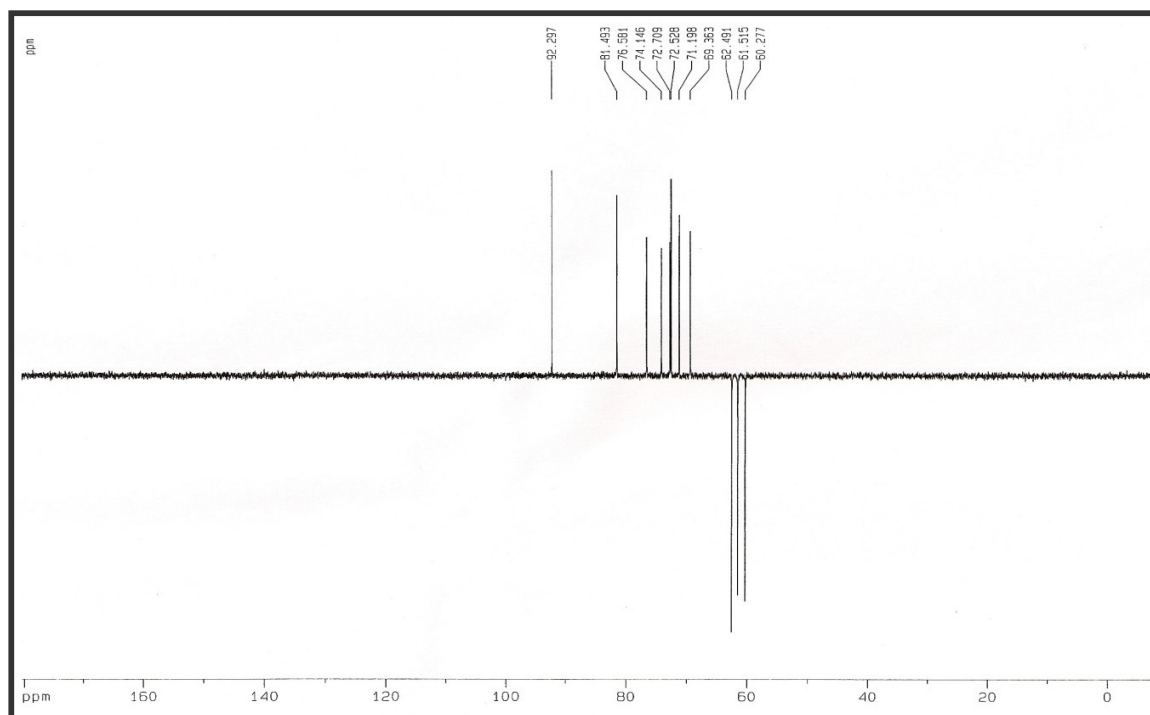


Figura 39: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (75 MHz, D_2O) de GS-1

5.2 Determinação Estrutural de GS – 2

O fracionamento cromatográfico da fração hexânica proveniente do extrato etanólico do lenho da raiz de *G. spinosa* (GSLRE) forneceu um composto sólido que foi recristalizado em acetato de etila e denominado de GS-2 (p. 107).

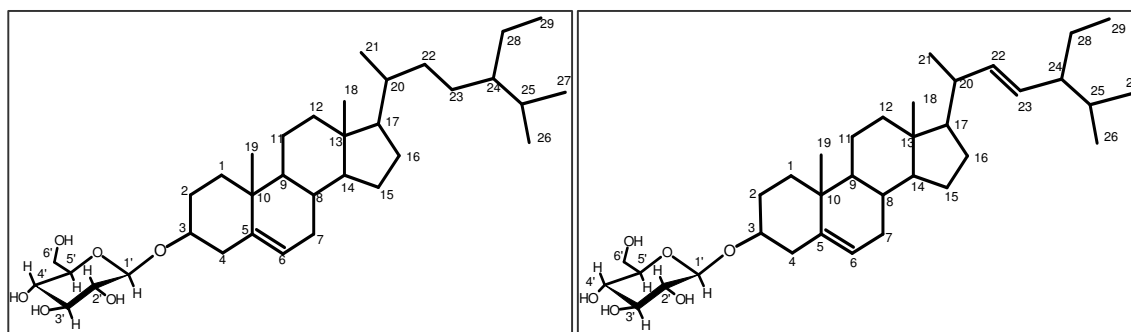
No espectro de RMN ^1H (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) (fig. 40, p. 61), verificou-se a presença de três sinais em região de desproteção em δ 5,38 (m, H-6); δ 5,24 e 5,08 (dd, $J = 6,7$ e $15,0$ Hz, H-22 e 23), ambos característicos de hidrogênio ligado a carbono sp^2 . Foram observados ainda sinais no intervalo δ 0,68-2,10 típicos de esqueletos terpênicos ou esteroídicos, e absorções na região de δ 3,98-4,60 que foram relacionadas a hidrogênios ligados a carbonos sp^3 oxigenados [SILVERSTEIN, 2000].

O espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) (fig. 41, p. 61), apresentou um sinal em δ 79,1 (C-3) referente a um carbono sp^3 oxigenado; 4 linhas espectrais com deslocamentos δ 122,3 (C-6); 130,0 (C-23); 139,3 (C-22) e 141,4 (C-5) referentes a carbonos olefínicos, uma absorção em δ 103,1 (C-1') característico de carbono anomérico de unidades glicosídicas, além de 5 carbonos oxigenados em δ 63,4; 72,3; 75,8; 78,7 e 78,9.

A comparação dos espectros de RMN ^{13}C e RMN ^{13}C -DEPT 135° (fig. 42, p. 62), contribuiu para conclusão de que GS-2 possuía na sua estrutura duas duplas ligações, uma di e outra trissubstituída, de acordo com as informações observadas para os carbonos olefínicos em δ 122,3; 130,0; 139,3 e 141,4. Pôde-se concluir também que os sinais em δ 72,3; 75,8; 78,7 e 78,9 tratavam-se de carbonos metínicos e a absorção em δ 63,4 a um carbono metilênico, todos oxigenados e correspondentes a uma unidade glicosídica.

As linhas espectrais observadas no espectro de RMN ^{13}C referentes a carbonos olefínicos apresentaram valores muito próximos aos verificados na literatura (Tabela 06, p. 60) para a mistura de esteróides β -sitosterol e estigmasterol. Desta forma, a comparação dos dados obtidos permitiu caracterizar GS-2 como a mistura dos esteróides glicosilados estigmast-5-en-3-O-glicopiranosídeo (β -sitosterol glicosilado) e estigmast-5,22-dien-3-O-glicopiranosídeo (estigmasterol glicosilado).

Apesar da ampla distribuição no reino vegetal, esta é a primeira vez que esta mistura de esteróides glicosilados é relatada para o gênero *Geoffroea*.



**Estigmast-5-en-3-O-glicopiranosídeo
(β -sitosterol glicosilado) (94)**

**Estigmast-5,22-dien-3-O-glicopiranosídeo
(estigmasterol glicosilado) (95)**

Tabela 06: Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-2 e da literatura [ALAM *et al.*, 1996 (150 MHz, DMSO-d_6)] [VOUTQUENNE *et al.*, 1999 (75 MHz, CDCl_3)]

CARBONO	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)			
	β -sitosterol glicosilado [VOUTQUENNE <i>et al.</i> , 1999]	GS-2 β -sitosterol glicosilado	estigmasterol glicosilado [ALAM <i>et al.</i> , 1996]	GS-2 estigmasterol glicosilado
1	37,0	37,9	38,3	37,9
2	31,6	32,6	33,0	32,6
3	79,0	79,1	76,7	79,1
4	39,5	39,8	36,8	37,9
5	141,4	141,4	140,4	141,4
6	122,2	122,3	121,1	122,3
7	31,6	32,6	31,3	32,6
8	31,7	32,5	31,4	32,5
9	50,0	50,8	49,6	50,8
10	36,5	38,0	36,2	38,0
11	20,8	21,7	22,6	21,7
12	38,5	37,9	39,6	39,8
13	42,1	42,8	40,0	41,2
14	56,5	57,4	56,2	57,3
15	24,5	25,0	24,8	25,1
16	28,7	29,0	29,2	29,9
17	55,8	56,5	56,1	56,8
18	12,0	12,4	11,8	12,4
19	19,0	19,6	19,0	19,6
20	36,0	36,8	35,4	36,8
21	18,5	19,5	18,8	19,5
22	34,0	34,7	137,9	139,3
23	28,0	29,0	128,8	130,0
24	45,7	46,5	45,1	46,5
25	28,9	29,9	31,3	32,5
26	19,5	19,9	19,6	19,9
27	18,7	19,7	18,9	19,6
28	22,8	23,9	23,8	23,9
29	12,0	12,6	11,6	12,4
1'	100,9	103,1	100,8	103,1
2'	73,3	75,8	73,4	75,8
3'	76,2	78,9	76,7	78,9
4'	70,0	72,2	70,1	72,2
5'	75,4	78,7	76,7	79,1
6'	61,7	63,3	61,0	63,3

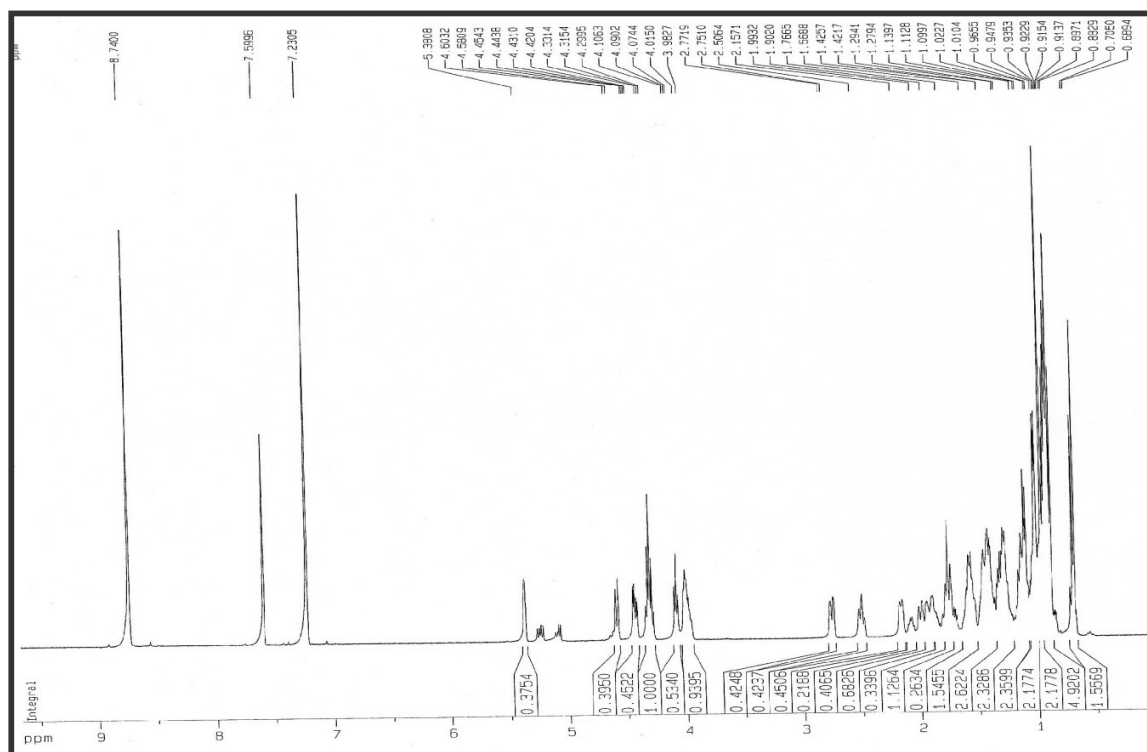


Figura 40: Espectro de RMN ^1H (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-2

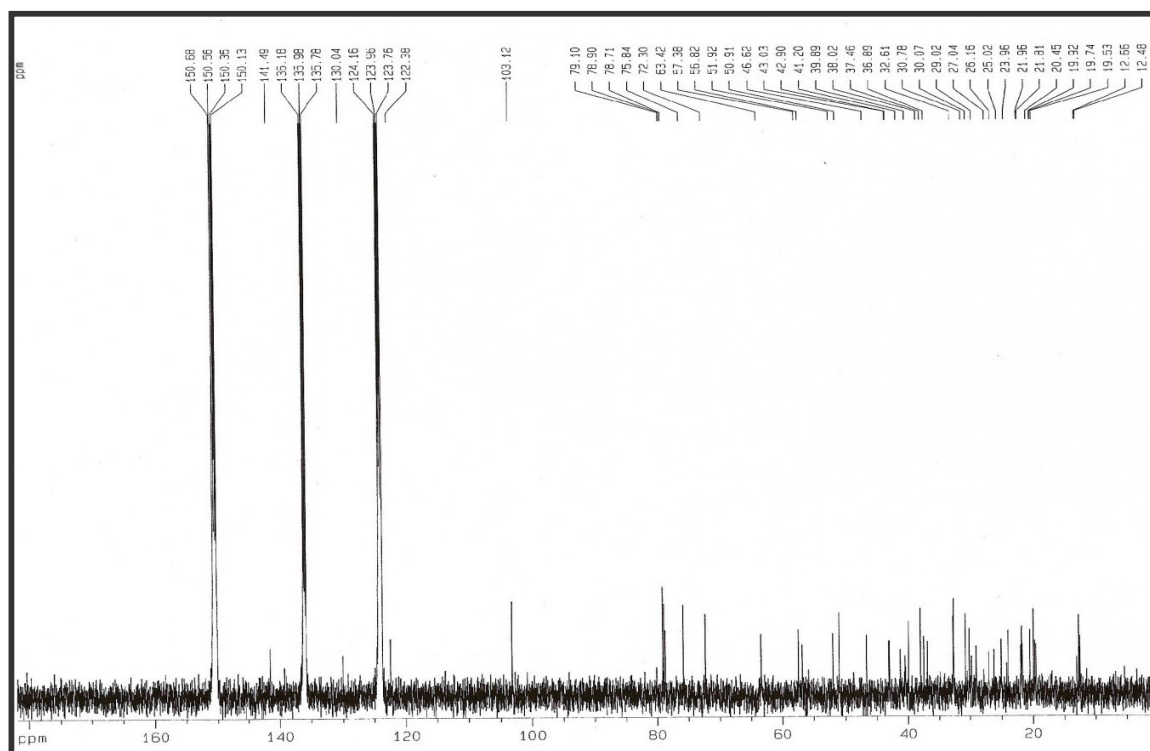


Figura 41: Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-2

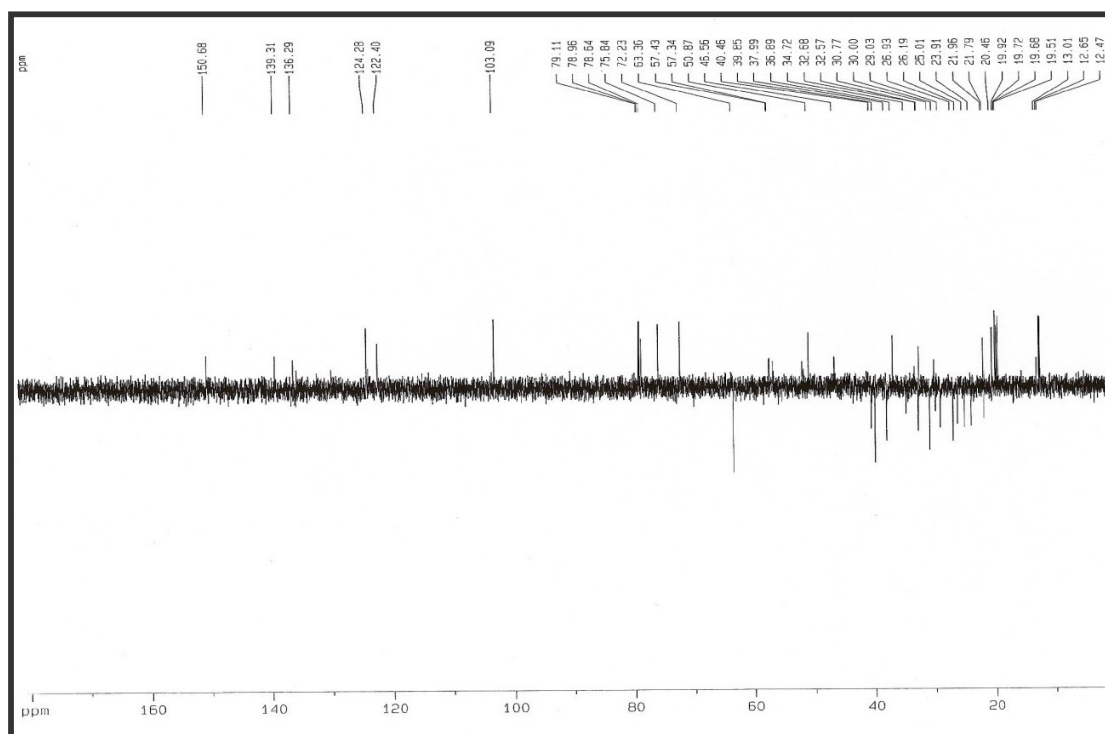


Figura 42: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-2

5.3 Determinação Estrutural de GS – 3

Sucessivas cromatografias da fração hexânica do extrato etanólico do lenho da raiz de *G. spinosa* resultou no isolamento de um sólido branco amorfo, que apresentou uma mancha homogênea em análise por CCD, o qual foi denominado de GS-3 (10,0 mg) (p. 109).

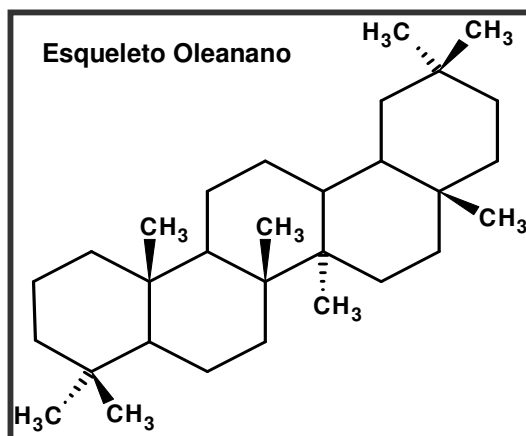
O espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de GS-3 (fig. 43-44, p. 67), mostrou sinais em região de desproteção em δ 5,28 (t, $J = 3,4$ Hz, H-12) característico de olefinas, e em δ 4,50 (m, H-3) relacionado a um hidrogênio ligado a carbono carbinólico. Observou-se ainda um sinal em δ 2,82 (d, $J = 9,7$ Hz, H-18), um singleto intenso em 2,05 (s, H-2') característico de metila em um grupo acetoxila, além de sinais no intervalo de δ 0,7-2,0 atribuídos a hidrogênios alifáticos em esqueletos terpênicos ou esteroidais [SILVERSTEIN, 2000].

A análise do espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) (fig. 45, p. 68), revelou a presença de dois sinais atribuídos a carbonos carbonílicos de ácido carboxílico e éster, respectivamente (δ 183,8 e 171,2), dois carbonos olefínicos em uma dupla ligação (δ 143,8 e 122,8); um sinal referente a um carbono oxigenado (δ 81,1), além de 27 linhas espectrais com deslocamentos na faixa de δ 55,5-15,6.

A comparação dos espectros de RMN ^{13}C e RMN ^{13}C -DEPT 135° (fig. 46, p. 68) (125 MHz), possibilitou assinalar 10 carbonos metilênicos, 8 grupamentos metilas, 5 carbonos metínicos e 9 carbonos não-hidrogenados.

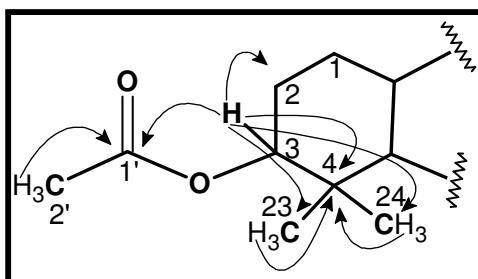
Os sinais observados no espectro de RMN ^{13}C atribuídos a carbonos olefínicos em δ 143,8 e 122,8 e os sinais com deslocamento δ 183,8 e 171,2, característicos de carbonilas de ácido carboxílico e éster, além do tripleto relacionado ao hidrogênio olefínico em δ 5,28 no espectro de RMN ^1H , apresentaram valores de deslocamentos químicos semelhantes aos relatados na

literatura para o acetato do ácido oleanólico [ALVES, *et al.*, 1966; AL-HAZIMI, *et al.*, 1987], um triterpeno pentacíclico de esqueleto oleanano.

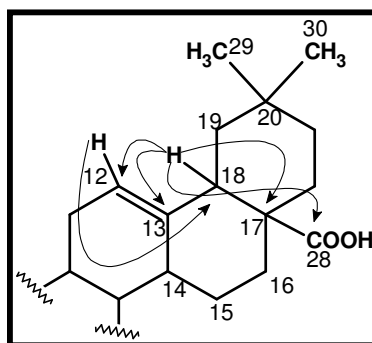


Analisando o Espectro de Correlação Heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ (HSQC) (fig. 47 e 48, p. 69 e 70), verifica-se o acoplamento do sinal em δ 5,28 (t, 1H) com o carbono em δ 122,8 (C-12); do sinal em δ 4,50 (m, 1H) com o carbono em δ 81,1 (C-3); do sinal em δ 2,82 (dd, 1H) com o carbono observado em δ 41,16 (C-18) e dos sinais em δ 2,06 (s, 3H), 1,13 (s, 3H), 0,94 (s, 3H), 0,93 (s, 3H), 0,91 (s, 3H), 0,87 (s, 3H), 0,86 (s, 3H) e 0,76 (s, 3H) com os carbonos em δ 21,52 (C-2'); 26,12 (C-27); 15,60 (C-26); 23,80 (C-30); 33,27 (C-29); 28,26 (C-23); 16,88 (C-24); e 17,37 (C-25), respectivamente.

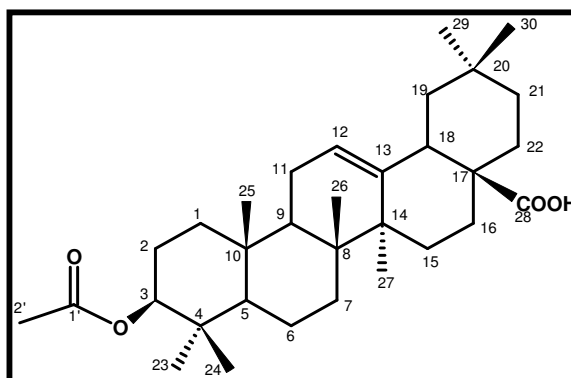
A confirmação estrutural de GS-3 se deu através da análise do espectro de Correlação Heteronuclear a Longa Distância $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$, (HMBC) (fig. 49, p. 71), onde pôde-se observar o acoplamento dos hidrogênios em δ 2,01 (H-2') com o carbono em δ 171,2 (C-1'), além dos acoplamentos do hidrogênio em δ 4,50 (H-3) com os carbonos em δ 171,2 (C-1'), 37,9 (C-4), 28,2 (C-23), 16,8 (C-24) e 29,5 (C-2), e dos acoplamentos dos hidrogênios metílicos em δ 0,87 e 0,86 (C-23 e 24) com o carbono em 37,9 (C-4). Estes dados confirmaram indubitavelmente a presença de um grupo acetoxila ligado no carbono 3.



A exata localização da ligação dupla trissubstituída em C-12 e C-13, assim como o grupo carboxila em C-17 foi também possível através da análise do espectro de HMBC (fig. 50, p. 72), que mostrou os acoplamentos do hidrogênio em δ 2,82 (H-18) com os carbonos em δ 122,8 (C-12), 143,8 (C-13), 183,8 (C-28), 46,7 (C-17); do hidrogênio olefínico em δ 5,28 (H-12) com o carbono em δ 41,1 (C-18).



A análise dos dados obtidos, aliada à comparação com os dados da literatura (Tabela 07, p. 66), levaram à conclusão de que GS-3 tratava-se do triterpeno pentacíclico de esqueleto do tipo oleanano, ácido 3 β -acetoxiolean-12-en-28-óico (acetato do ácido oleanólico), um composto de caráter inédito para o gênero *Geoffroea*, e citado na literatura contendo uma moderada atividade antibacteriana [HICHRI, 2003].



Ácido 3- β -Acetoxiolean-12-en-28-óico (96)

Tabela 07: Dados de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de GS-3 e da literatura [AL-HAZIMI *et al.*, 1987] (25 MHz, CDCl_3)

CARBONO	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	
	Acetato do Ácido Oleanólico [AL-HAZIMI <i>et al.</i> , 1987]	GS-3
1	38,0	38,2
2	28,5	29,5
3	80,8	81,1
4	37,7	37,9
5	55,2	55,5
6	18,1	18,4
7	32,4	32,6
8	39,2	39,5
9	47,6	47,8
10	36,9	37,2
11	22,8	23,1
12	122,5	122,8
13	143,5	143,8
14	41,5	41,8
15	27,6	27,9
16	23,5	23,7
17	46,5	46,8
18	40,8	41,2
19	45,4	46,1
20	30,7	30,9
21	33,7	34,0
22	32,4	32,7
23	28,0	28,2
24	16,6	16,9
25	17,2	17,4
26	16,6	15,6
27	25,9	26,1
28	184,2	183,8
29	33,6	33,3
30	23,5	23,8
1' (CH₃COO)	170,9	171,2
2' (CH₃COO)	21,3	21,5

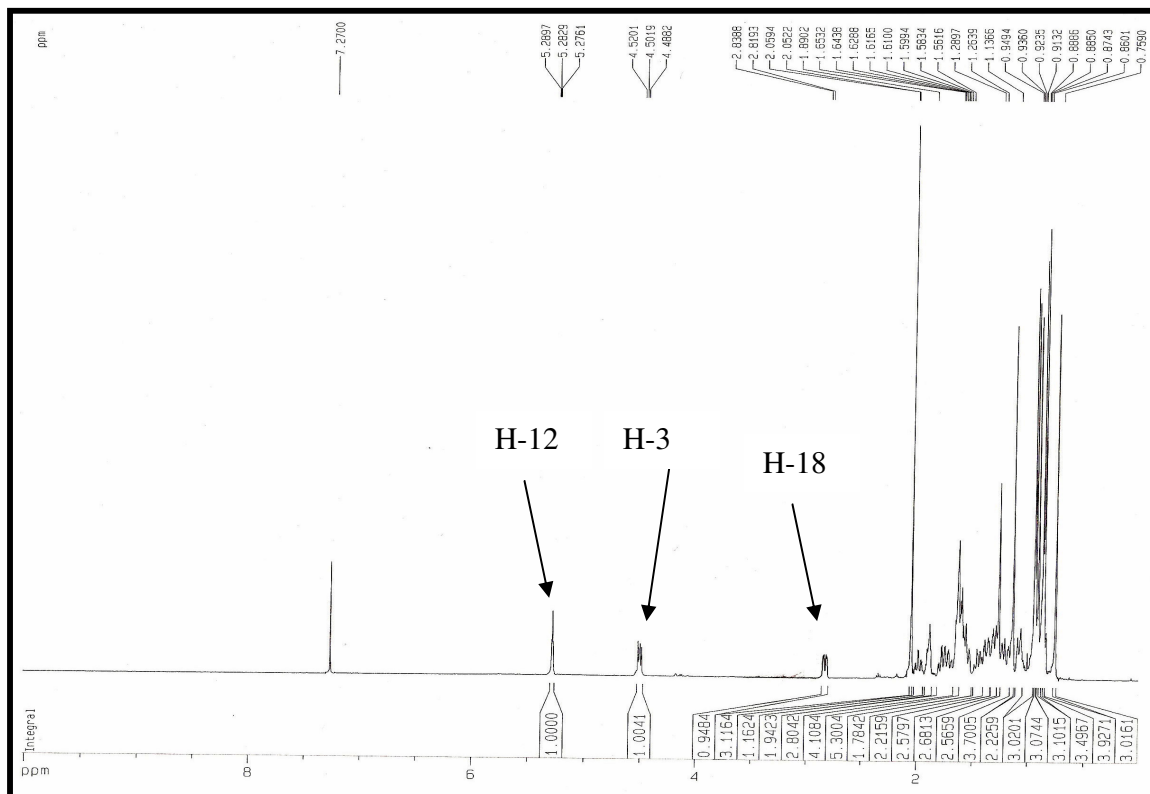


Figura 43: Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de GS-3

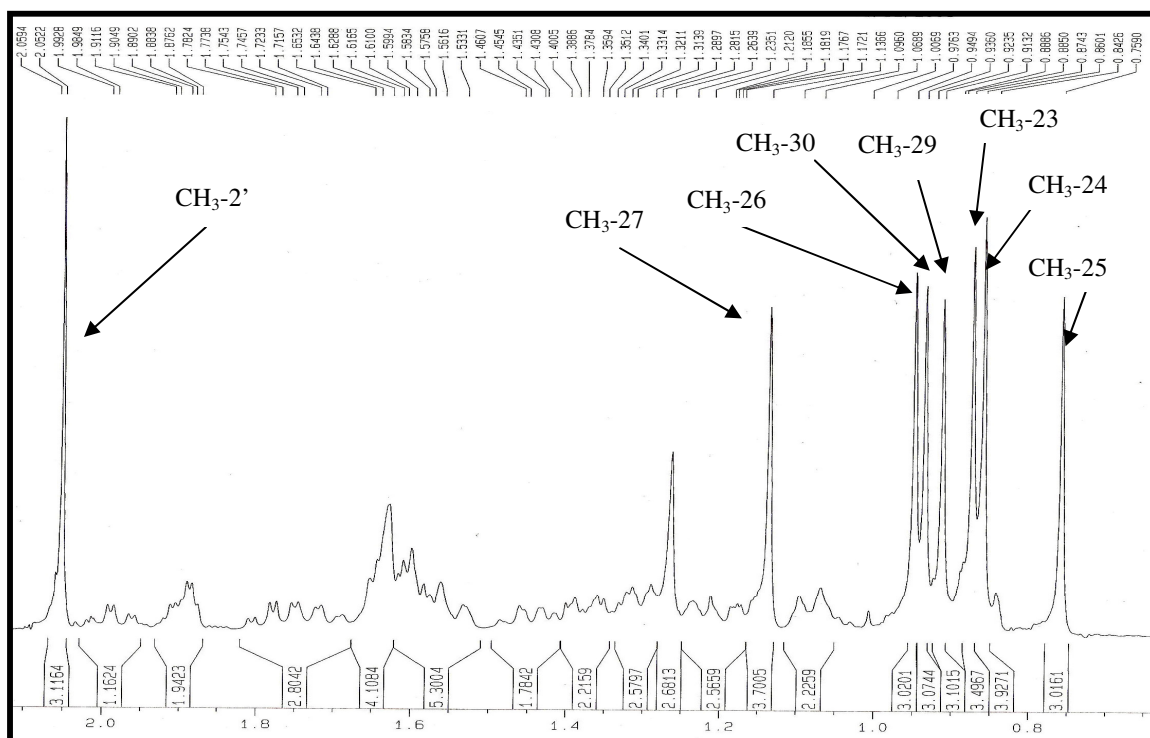


Figura 44: Expansão do espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de GS-3

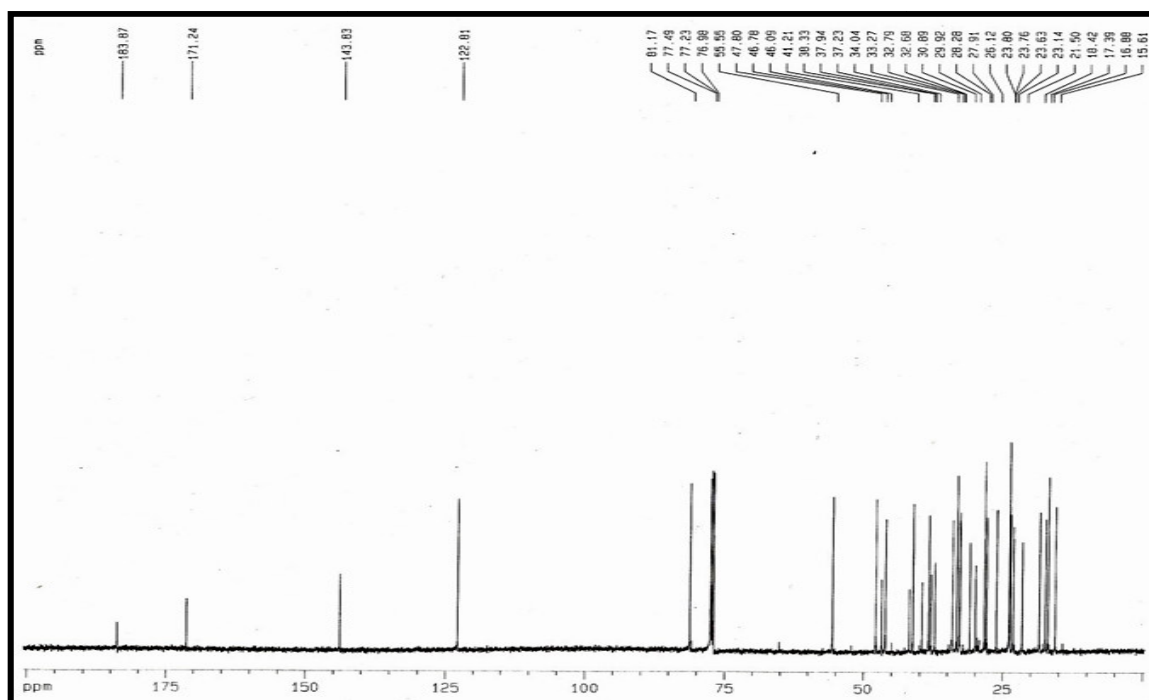


Figura 45: Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de GS-3

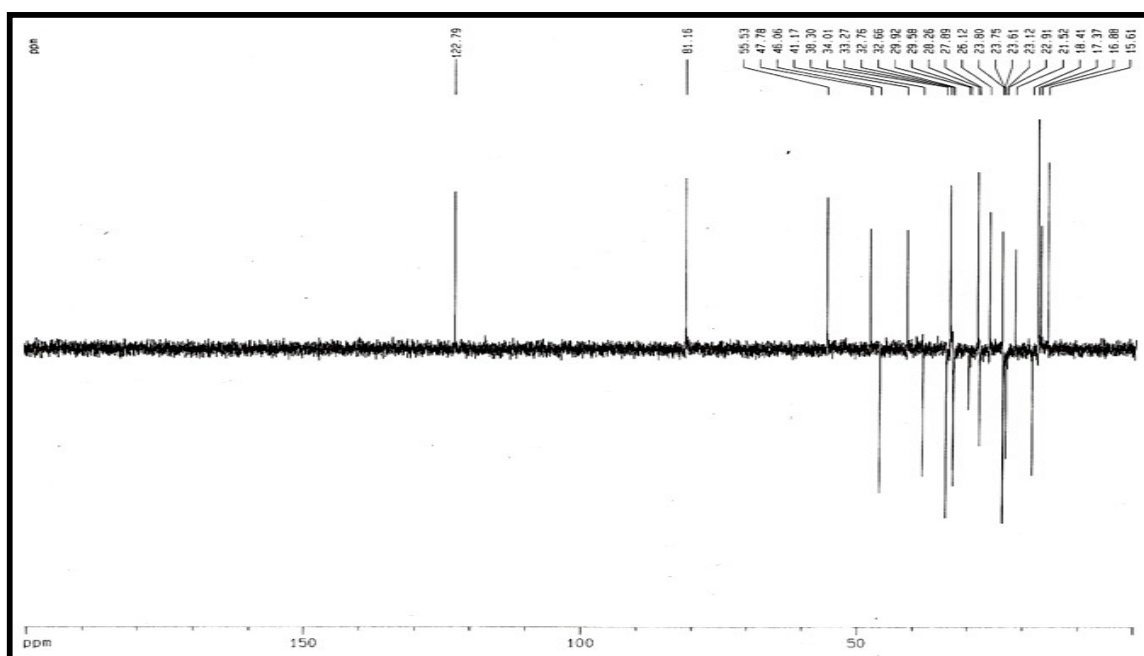


Figura 46: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de GS-3

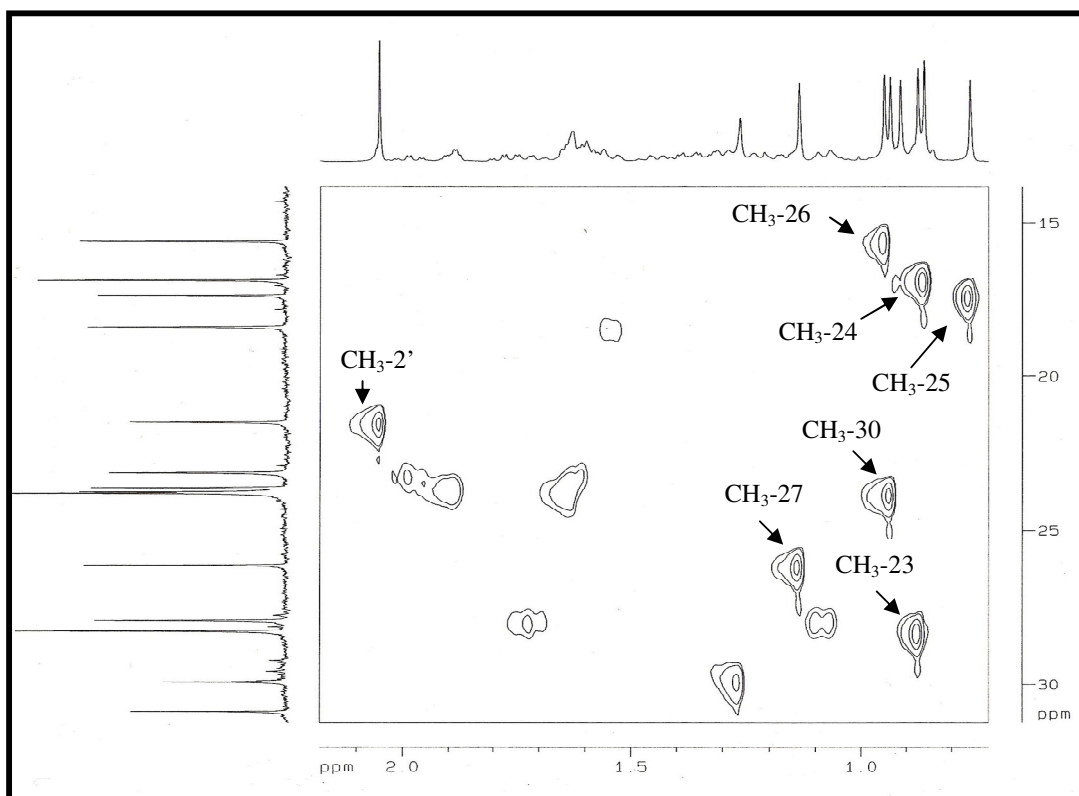
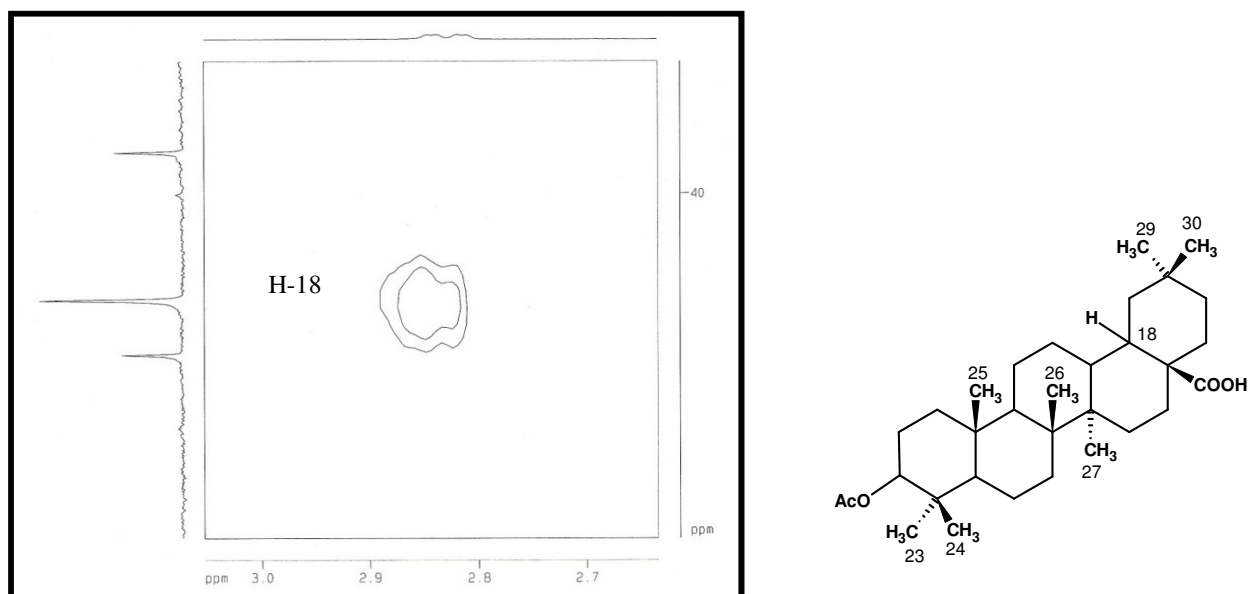


Figura 47: Expansões do espectro de HSQC de GS-3

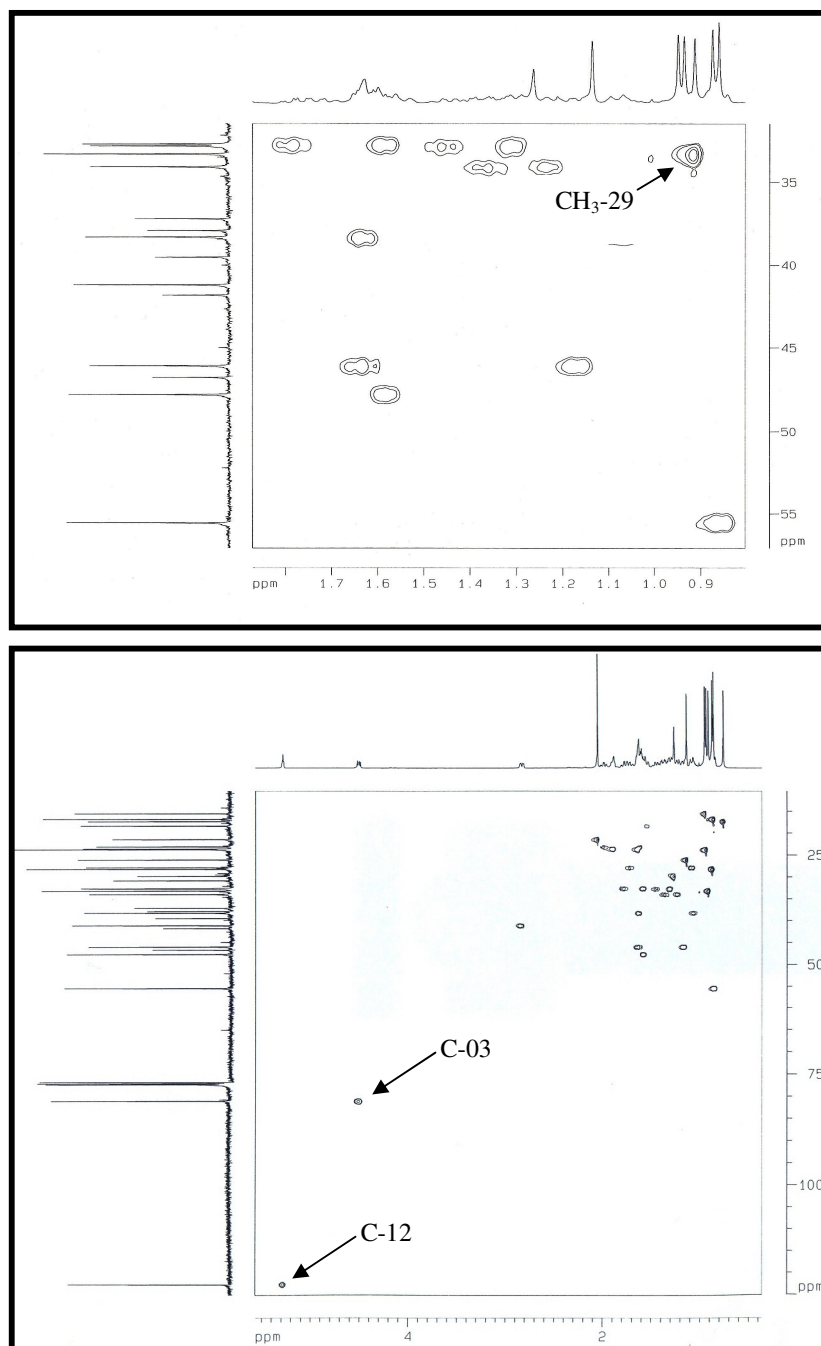


Figura 48: Expansões do espectro de HSQC de GS-3

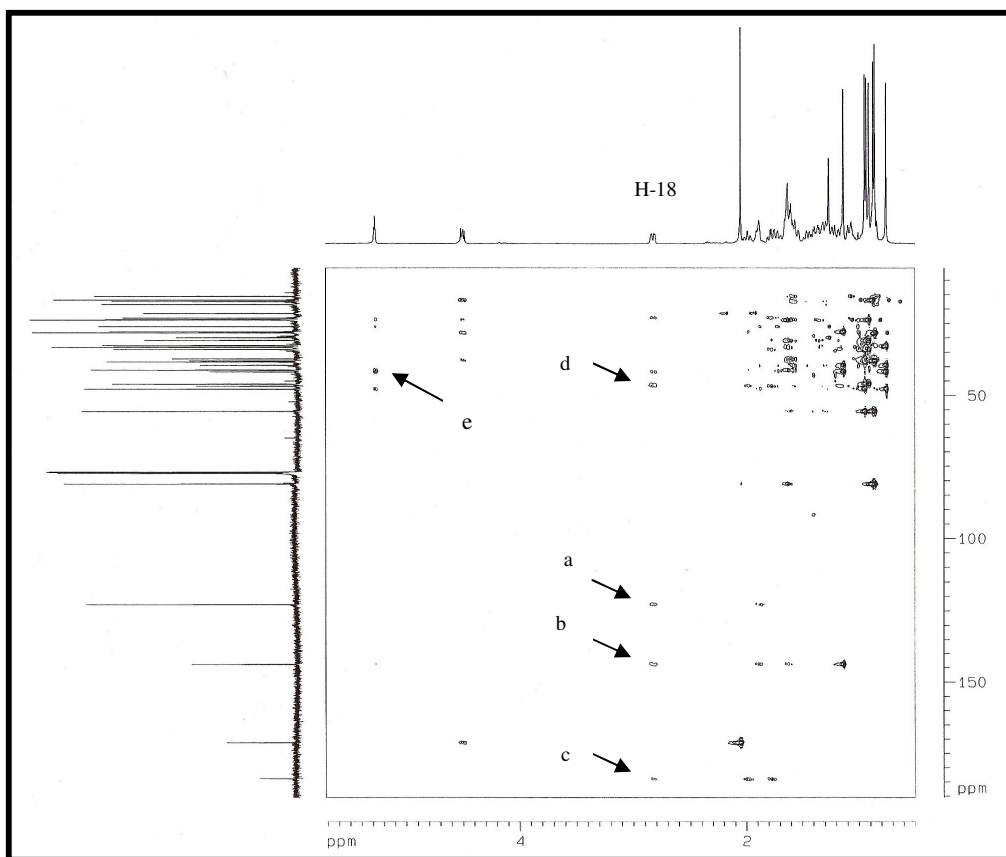
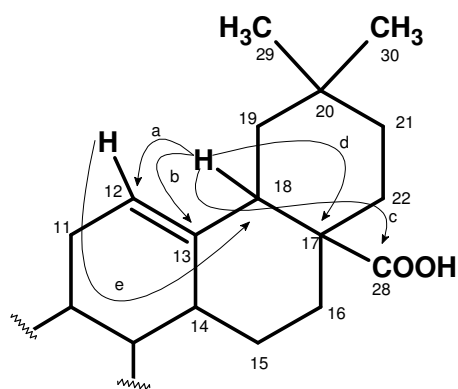


Figura 49: Espectro de HMBC de GS-3



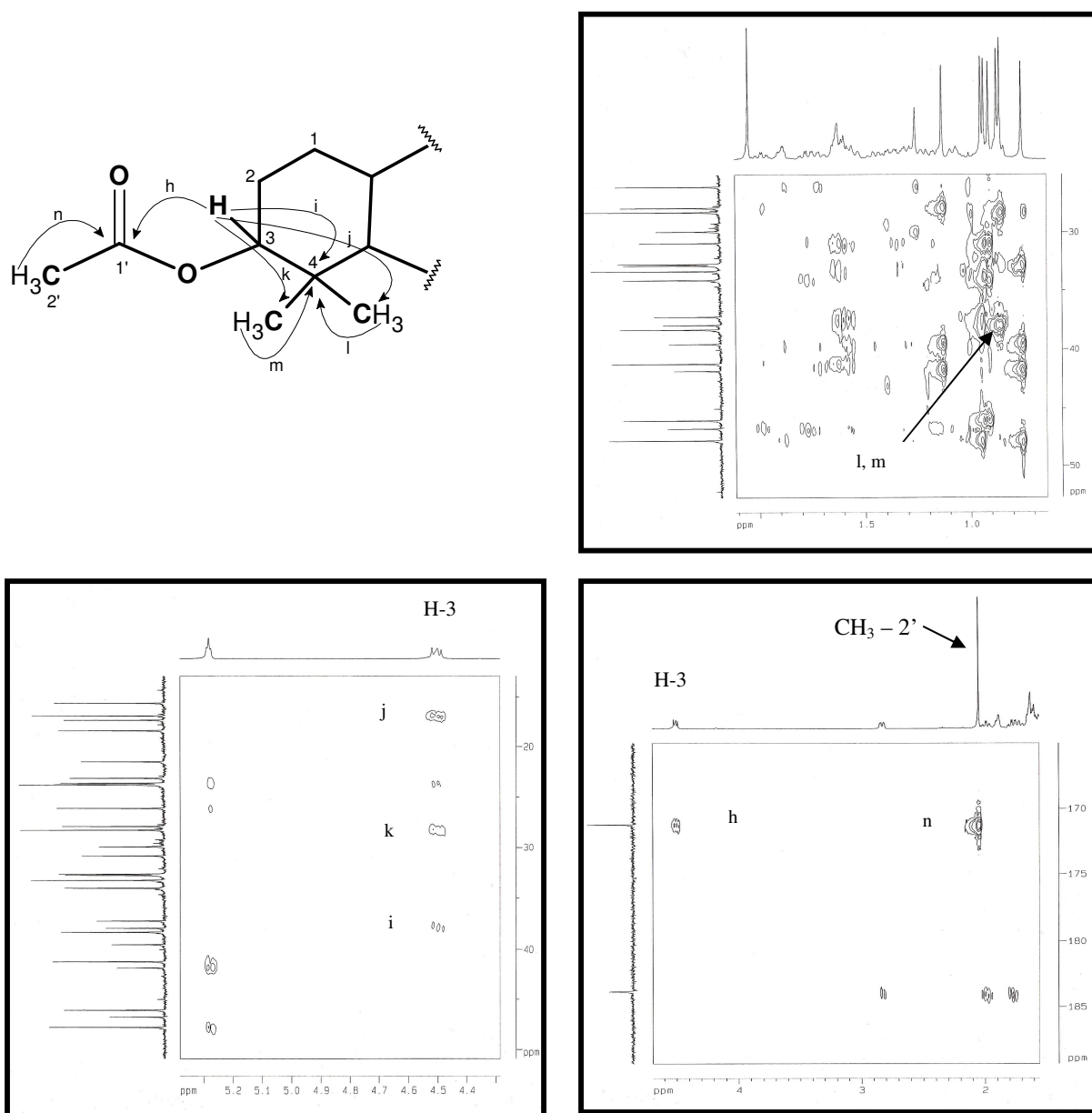


Figura 50: Expansões do espectro de HMBC de GS-3

5.4 Determinação Estrutural de GS – 4

O fracionamento da fração hexânica proveniente da partição líquido-líquido do extrato etanólico do lenho da raiz de *G. spinosa*, levou ao isolamento de um sólido, que foi recristalizado com metanol (p. 110), e denominado de GS-4.

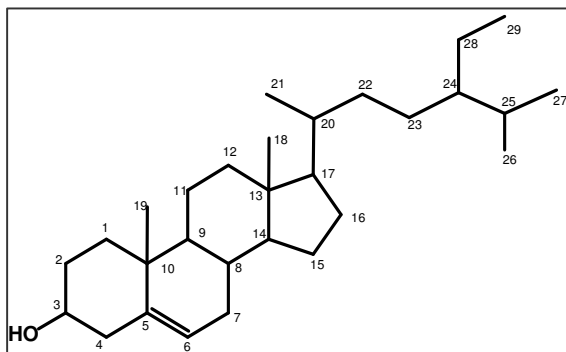
No espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de GS-4 (fig. 51, p. 76), verificou-se a presença de um multiplete em δ 3,53 (m, H-3) característico de hidrogênio ligado a carbono sp^3 oxigenado; além de sinais olefínicos em δ 5,02 e 5,16 (dd, $J = 8,6$ e $15,1$ Hz, H-22 e 23) e em δ 5,36 (d, $J = 4,1$ Hz, H-6). Os sinais observados na faixa δ 0,50-2,00 foram atribuídos a hidrogênios alifáticos, característicos de esqueletos de terpenos ou esteróides [SILVERSTEIN, 2000].

Observando o espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) (fig. 52, p. 77), verificou-se a presença de uma linha espectral intensa em δ 72,0 referente a um carbono oxigenado, além de 4 absorções relacionadas a carbonos olefínicos em δ 121,9; 129,5; 138,5 e 141,0, em acordo com os dados já observados no espectro de RMN ^1H .

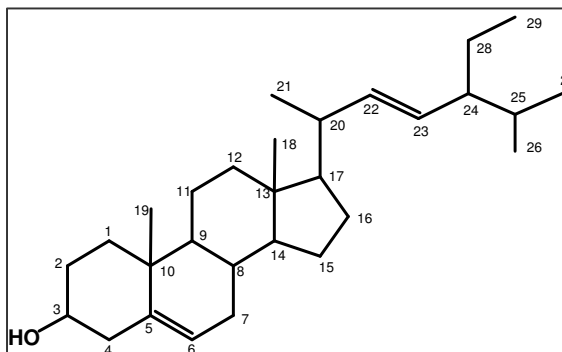
A comparação dos espectros de RMN ^{13}C e RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) (fig. 53, p. 77), contribuiu para conclusão de que o sinal em δ 141,0 tratava-se de um carbono olefínico não-hidrogenado, que juntamente com os carbonos metínicos em δ 121,9; 129,5 e 138,5 correspondiam a duas duplas, uma di- e outra trissubstituída, e o sinal em δ 72,0 estava relacionado a um carbono metínico oxigenado.

As linhas espectrais observadas no espectro de RMN ^{13}C referentes a carbonos olefínicos (δ 121,9; 129,5; 138,5 e 141,0) apresentavam valores idênticos aos verificados na literatura para a mistura de esteróides β -sitosterol e estigmasterol. Desta forma, a comparação dos dados obtidos com a literatura (Tabela 08, p. 75) permitiram caracterizar GS-4 como a mistura estigmast-5-en-3-

ol (β -sitosterol) e estigmast-5,22-dien-3-ol (estigmasterol), cujo isolamento é relatado pela primeira vez para a espécie *Geoffroea spinosa*.



Estigmast-5-en-3-ol (β -sitosterol) (60)



Estigmast-5,22-dien-3-ol (estigmasterol) (59)

Tabela 08: Dados de RMN ^{13}C (125Hz, CDCl_3) de GS-4 e da literatura [MACARI *et al.*, 1990] (20 MHz, CDCl_3), [MOREIRA, 2001] (75 MHz, CDCl_3)

CARBONO	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)			
	β -sitosterol [MACARI <i>et al.</i> , 1990]	GS-4 β -sitosterol	estigmasterol [MOREIRA, 2001]	GS-4 estigmasterol
1	37,2	37,2	37,4	37,5
2	31,6	31,8	31,7	31,9
3	71,7	72,0	74,1	72,0
4	42,3	42,5	38,3	38,5
5	140,7	141,0	139,8	141,0
6	121,6	121,9	122,8	121,9
7	31,8	32,1	32,2	32,1
8	31,8	31,9	32,0	31,9
9	50,1	50,2	50,3	50,2
10	36,4	36,4	36,7	36,7
11	21,1	21,2	21,1	21,2
12	39,7	39,9	39,8	39,9
13	42,3	42,5	42,3	42,4
14	56,7	57,0	56,9	57,1
15	24,2	24,5	24,5	24,5
16	28,1	28,5	28,9	29,0
17	56,1	56,2	56,1	56,3
18	11,9	12,2	12,1	12,3
19	19,3	19,4	19,3	19,4
20	36,0	35,8	40,6	40,7
21	18,7	19,2	21,1	21,3
22	33,9	34,2	138,5	138,5
23	26,1	26,4	129,5	129,5
24	45,8	46,1	51,4	51,5
25	29,1	29,1	32,0	31,9
26	19,6	19,4	19,0	19,0
27	18,9	18,9	21,1	21,3
28	23,0	23,1	25,5	25,4
29	11,9	12,1	12,2	12,4

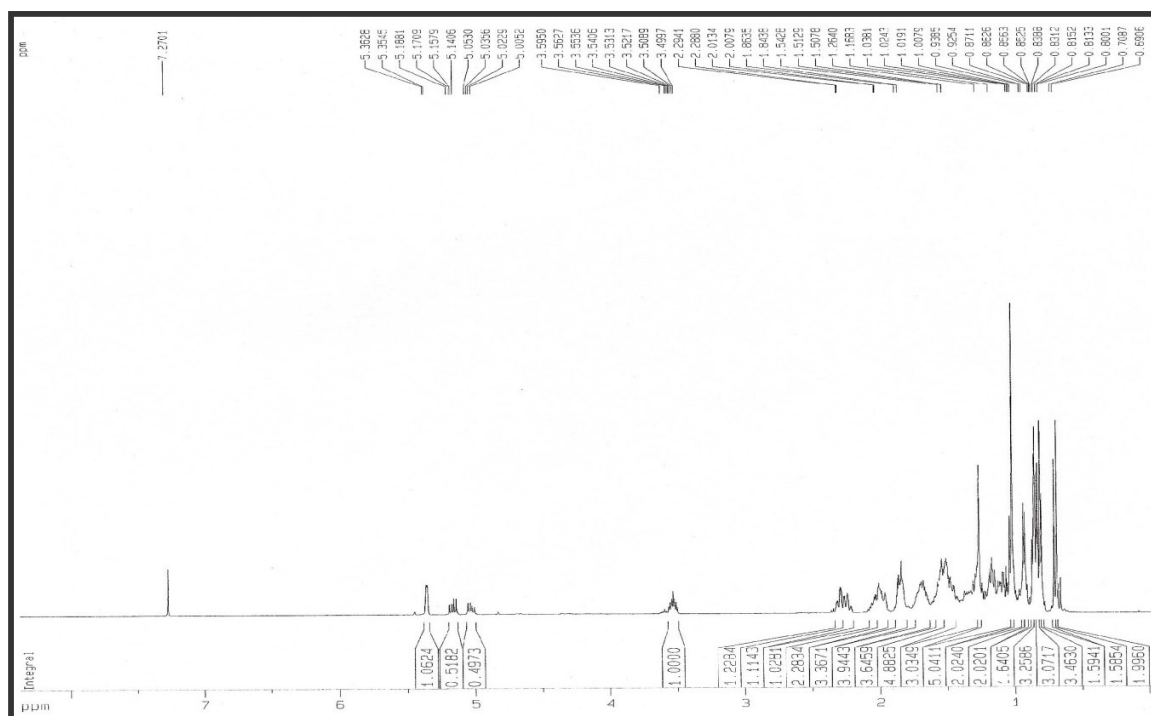


Figura 51: Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de GS-4

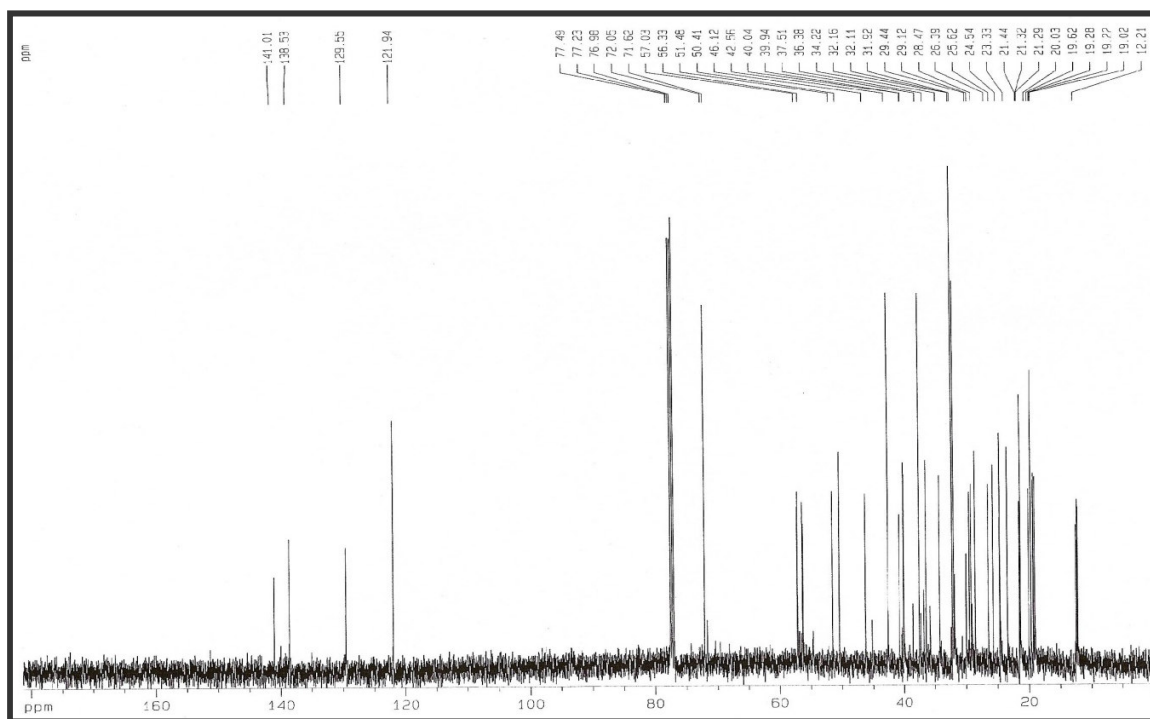


Figura 52: Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de GS-4

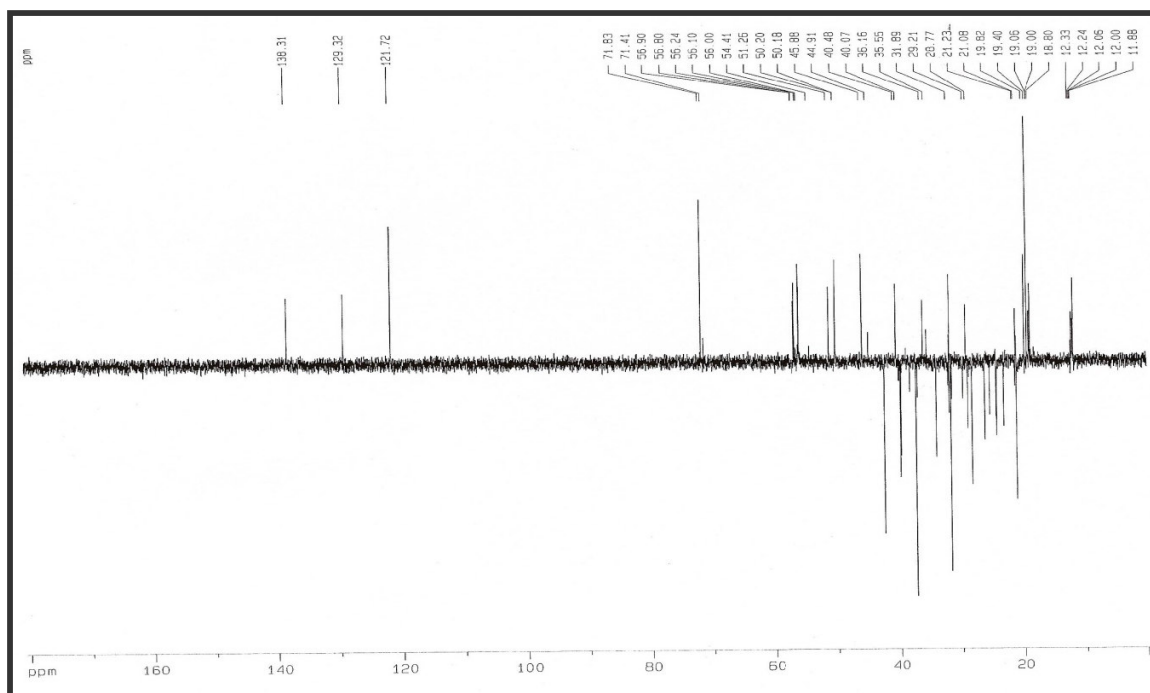


Figura 53: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) de GS-4

5.5 Determinação Estrutural de GS – 5

O fracionamento cromatográfico da fração acetato de etila proveniente da partição líquido-líquido do extrato etanólico da casca do caule de *G. spinosa*, levou ao isolamento de um sólido branco amorfo, solúvel em clorofórmio, e denominado de GS-5 (9,8 mg) (p. 104).

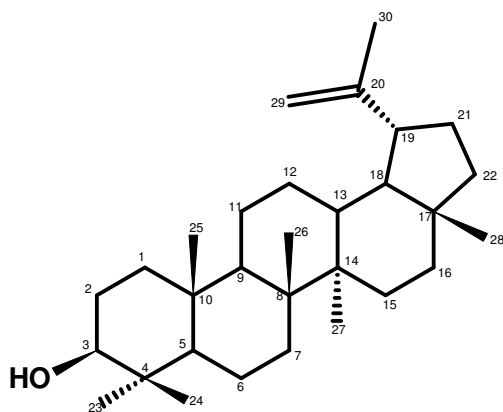
O espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de GS-5 (fig. 54, p. 81), mostrou dois singletos em δ 4,69 e 4,57 (H-29) característico de hidrogênios ligados a carbonos sp^2 , e um sinal em δ 3,19 (dd, H-3) relacionado a um hidrogênio ligado a carbono carbinólico. Observou-se ainda sinais atribuídos a metilas em δ 1,69, 1,04, 0,97, 0,95, 0,84, 0,79, 0,77 (s, H-30, 26, 23, 27, 25, 28, 24).

Observando o espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) (fig. 55, p. 81), verificou-se a presença de uma linha espectral intensa em δ 79,2 referente a um carbono oxigenado, além de 2 absorções relacionadas a carbonos olefínicos em δ 151,2 e 109,5, concordando com os dados já observados no espectro de RMN ^1H .

A comparação dos espectros de RMN ^{13}C e RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz, CDCl_3) (fig. 56, p. 82), contribuiu para a conclusão de que o sinal em δ 151,2 tratava-se de um carbono olefínico não-hidrogenado, que juntamente com o carbono metilênico em δ 109,5 correspondia a uma dupla ligação dissubstituída, e o sinal em δ 79,2 estava relacionado a um carbono metínico oxigenado.

As linhas espectrais observadas no espectro de RMN ^{13}C referentes a carbonos olefínicos (δ 151,1 e 109,5), bem como os sinais no espectro de hidrogênio, relacionados a carbonos olefínicos, carbono oxigenado e os singletos atribuídos a sete metilas isoladas apresentavam valores idênticos aos verificados na literatura para um triterpeno pentacíclico de esqueleto lupano, o lupeol (Tabela

09, p. 80). Desta forma, a comparação dos dados obtidos com a literatura permitiram caracterizar GS-5 como o 3 β -Hidroxilup-20(29)-eno (lupeol), cujo isolamento é relatado pela primeira vez para a espécie *Geoffroea spinosa*.



3 β -Hidroxilup-20(29)-eno (Lupeol) (97)

Tabela 09: Dados de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) de GS-5 e do lupeol [AHMAD, 1994] (100 MHz, CDCl_3)

CARBONO	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	
	Lupeol	GS-5
1	38,6	38,9
2	27,3	27,6
3	78,9	79,2
4	38,8	39,1
5	55,2	55,6
6	18,2	18,6
7	34,2	34,5
8	40,7	41,0
9	50,3	50,7
10	37,1	37,4
11	20,9	21,3
12	25,0	25,4
13	38,0	38,3
14	42,7	43,1
15	27,4	27,7
16	35,5	35,9
17	42,9	43,2
18	48,2	48,6
19	47,9	48,2
20	150,8	151,2
21	29,8	30,1
22	39,9	40,2
23	27,9	28,2
24	15,3	15,6
25	16,1	16,3
26	15,9	16,2
27	14,5	14,7
28	17,9	18,5
29	109,3	109,5
30	19,2	19,5



Figura 54: Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) de GS-5

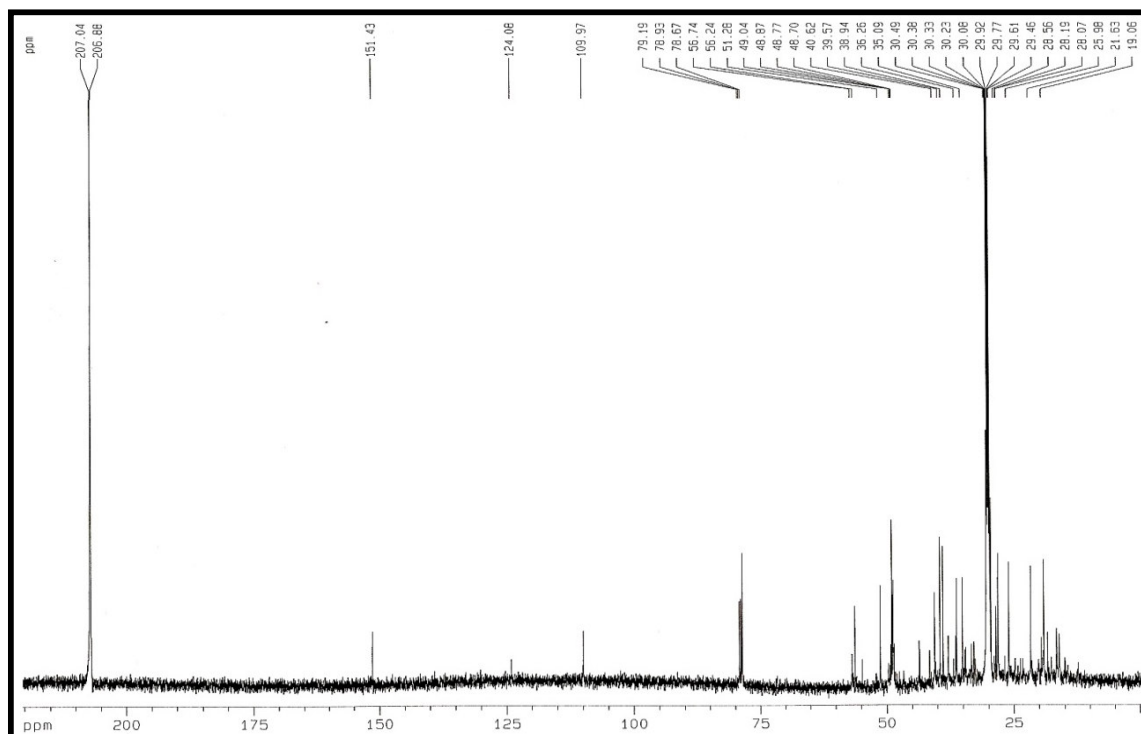


Figura 55: Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) de GS-5

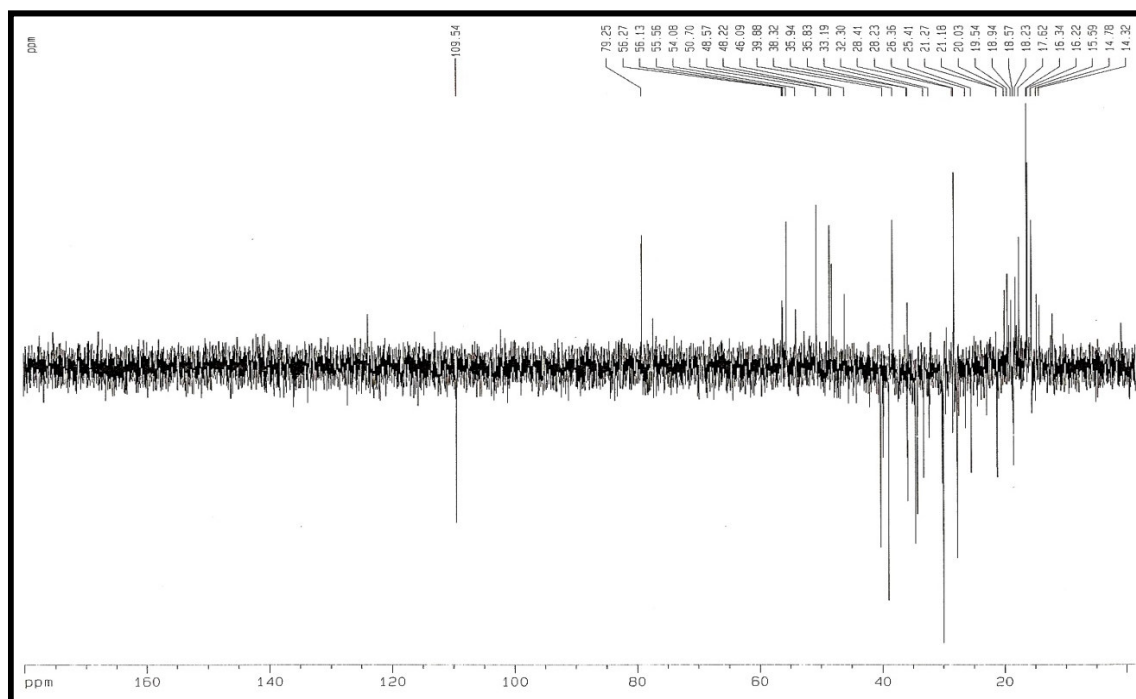


Figura 56: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz- CDCl_3) de GS-5

5.6 Determinação Estrutural de GS – 6

O tratamento cromatográfico da fração acetato de etila proveniente da partição líquido-líquido do extrato etanólico do lenho da raiz de *G. spinosa* (GSLRE-Ac), resultou no isolamento de um sólido branco e amorfo, denominado de GS-6 (5,6 mg) (p. 112).

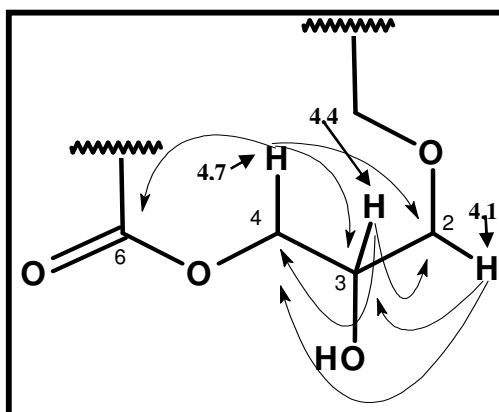
A análise do espectro de RMN ^1H (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-6 (fig. 57, p. 88), mostrou a presença dos sinais em δ 4,73 (dd, $J = 1,3$ e 4,4 Hz, H-4) e 4,67 (dd, $J = 1,3$ e 6,3 Hz, H-4), 4,47 (qt, H-3), 4,14 (dd, $J = 1,4$ e 5,4 Hz, H-2), e 3,90 ppm (td, $J = 1,3$ e 6,5 Hz, H-31), característicos de hidrogênios ligados a carbonos oxigenados. Além disso foi observado um tripleto em δ 2,38 (t, $J = 6,9$ Hz, H-7) e três quintupletos em 1,77 (q, $J = 7,5$ Hz, H-30), 1,66 (q, $J = 6,7$ Hz, H-8), 1,53 (q, $J = 6,9$ Hz, H-29), atribuídos a hidrogênios ligados a carbonos saturados. Além de um sinal largo δ 1,30 (m, 40H).

Observando o espectro de RMN ^{13}C (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) (fig. 58, p. 89) observou-se a presença de sinal em δ 174,7 atribuído a um grupo carbonila de éster; quatro sinais na região característica de carbonos oxigenados em δ 67,2; 64,8; 62,6 e 71,4; quatro sinais em 34,9; 34,2; 27,0 e 25,8; além de 20 sinais sobrepostos na região de carbonos alifáticos.

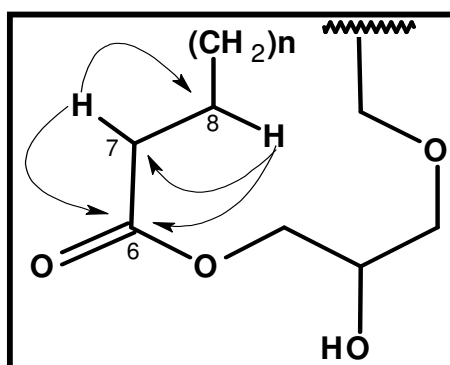
Através de comparação dos espectros de RMN ^{13}C e RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz) (fig. 59, p. 90) pôde-se concluir que todos os carbonos alifáticos eram metilênicos (CH_2), sugerindo, desta forma, que GS-6 trata-se de uma estrutura cíclica. Esses dados, somados a presença de uma carbonila de éster nos levaram a sugerir a estrutura de uma macrolactona para GS-6.

No espectro de Correlação Heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ (HSQC) (fig. 60, p. 90) observou-se o acoplamento de todos os hidrogênios e seus respectivos carbonos de acordo com a Tabela 10 (p. 86).

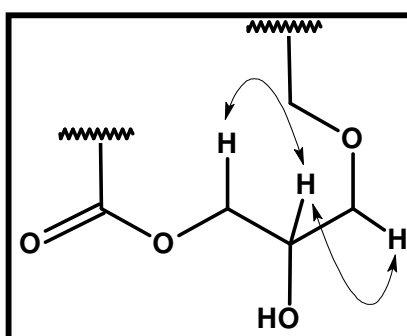
No espectro de Correlação Heteronuclear a Longa Distância $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ (HMBC) (fig. 62, p. 91) observou-se o acoplamento dos hidrogênios metilênicos em δ 4,73 e 4,67 (H-4) com o carbono carbonílico em δ 174,2 (C-6); com o carbono metínico oxigenado em δ 71,4 (C-3) e com um carbono metilênico oxigenado em δ 64,2 (C-2). Verificou-se também os acoplamentos do hidrogênio metínico em δ 4,47 (H-3) com os carbonos metilênicos oxigenados em δ 67,2 (C-4) e 64,2 (C-2), e o acoplamento dos hidrogênios metilênicos em δ 4,15 (H-2) com os carbonos em δ 67,2 (C-4) e 71,4 (C-3) (fig. 63, p. 91).



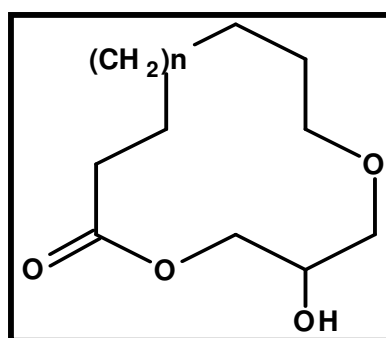
Ainda no Espectro de Correlação Heteronuclear a Longa Distância $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ (HMBC) pôde-se observar o acoplamento de hidrogênios metilênicos em δ 2,38 (H-7) com o carbono carbonílico em δ 174,2 (C-6) e com o carbono em δ 25,7 (C-8), cujos hidrogênios em δ 1,66 mostram acoplamentos com o carbono em 34,9 (C-7) e com a carbonila em δ 174,2 (C-4) (fig. 62 e 63).



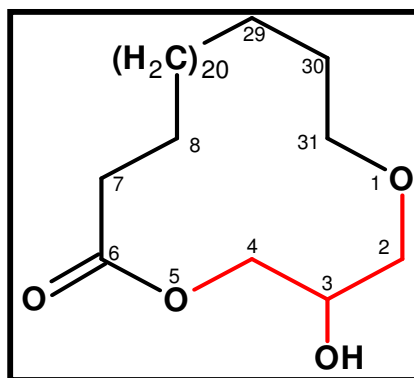
No espectro de Correlação Espectroscópica Homonuclear $^1\text{H} - ^1\text{H}$ (COSY) (fig. 64, p. 93) constatou-se o acoplamento do hidrogênio em δ 4,47 com os hidrogênios em δ 4,73; 4,67 e 4,15, confirmando o fragmento glicerol caracterizado na análise anterior.



Diante destes dados e comparação com dados da literatura (Tabela 10, p. 87) foi proposta para GS-6 a estrutura de uma lactona macrocíclica, faltando, para tanto, a determinação do número de carbonos do sistema cíclico.



Para tanto, foi obtido o espectro de massa de GS-6, que apresentou o pico íon molecular com uma razão massa/carga de 468 Daltons (fig. 65, p. 94). Desta forma, a porção alifática da cadeia deveria conter 25 grupamentos metilênicos.



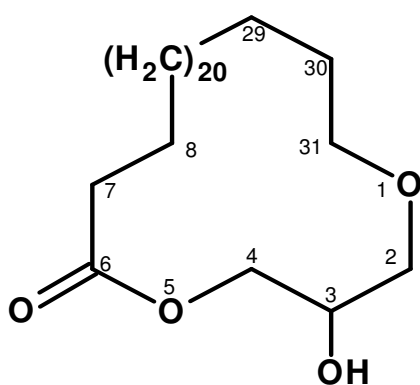
3-hidroxi-1,5-dioxaciclohexatriacontan-6-ona (98)

Diante destes dados pôde-se concluir que GS-6 trata-se da 3-hidroxi-1,5-dioxaciclohexatriacontan-6-ona, de caráter inédito na literatura.

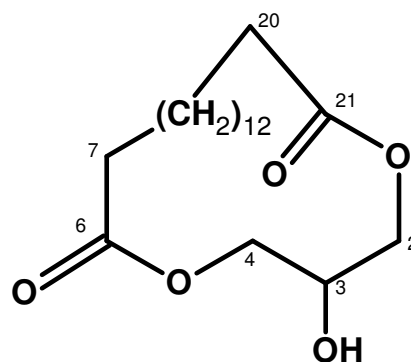
Liu [2004], descreveu que compostos contendo o fragmento do glicerol em um anel macrocíclico são denominados ‘lipídeos tetherados’, cuja ocorrência se restringe às espécies *Methanospirillum hangatei* (Archaeobacteria) e no reino vegetal à espécie *Thapsia garganica* L. (Apiaceae).

Tabela 10: Dados de RMN ^1H (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) e RMN ^{13}C (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS – 6 e da literatura [LIU *et al.*, 2004] (75 MHz, CDCl_3)

CARBONO	δ ^1H – GS-6 (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)	δ ^{13}C – GS-6 (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)	δ ^{13}C [LIU <i>et al.</i> , 2004] (75 MHz, CDCl_3)
2	4,15	64,8	65,2
3	4,47	71,4	68,5
4	4,73 e 4,67	67,2	65,2
6	--	174,2	174,1
7	2,38	34,9	34,3
8	1,66	25,7	
29	1,53	27,0	
30	1,77	34,3	
31	3,90	62,6	



3-hidroxi-1,5-dioxaciclohentriacontan-6-ona (98)



3-hidroxi-1,5-dioxaciclohenicosan-6,21-diona (99) (LIU *et al.*, 2004)

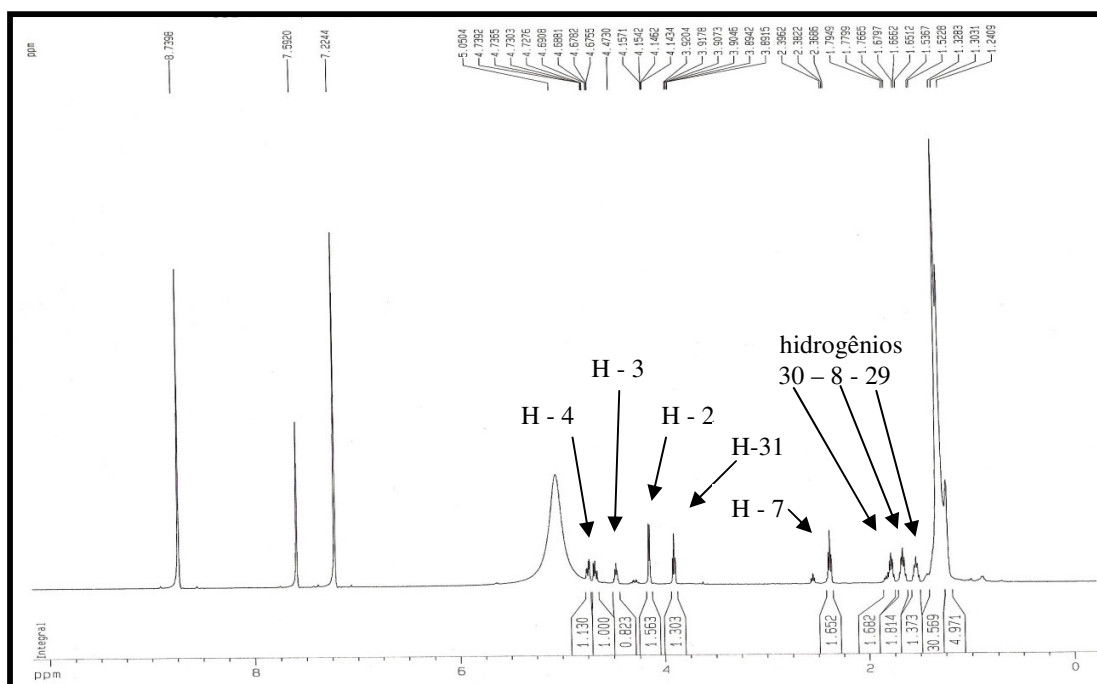
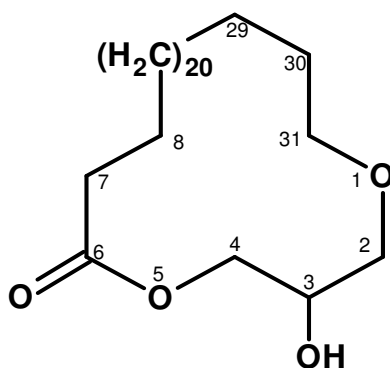


Figura 57: Espectro de RMN ^1H (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-6



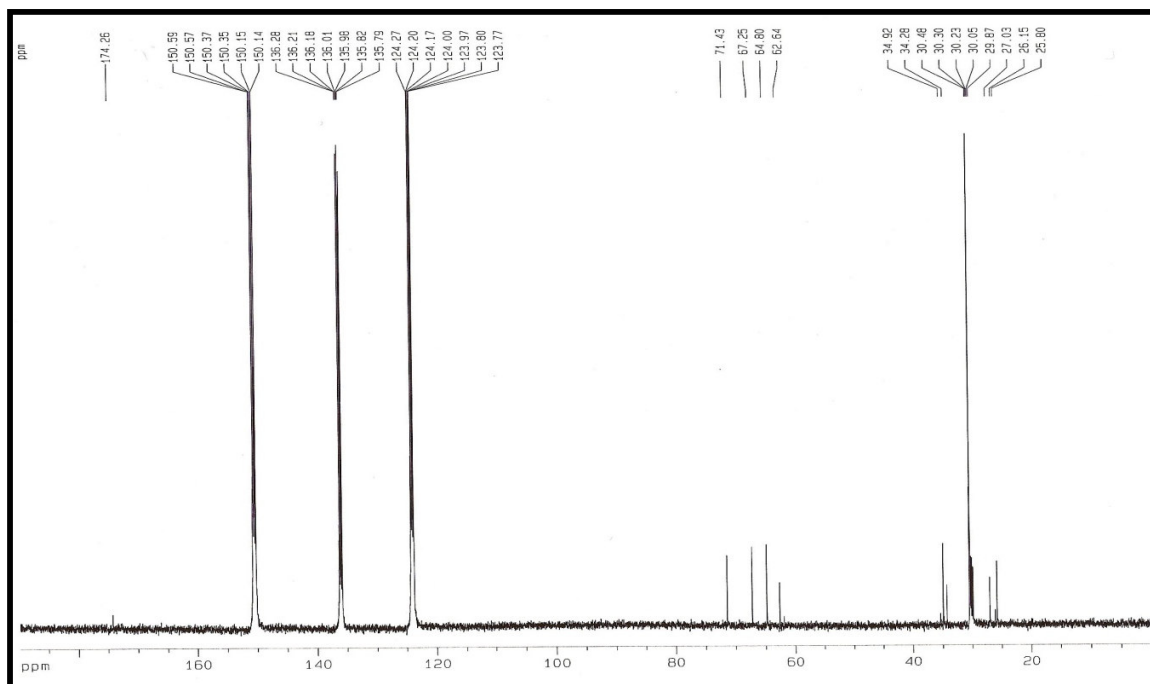


Figura 58: Espectro de RMN ^{13}C (125 MHz- $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-6

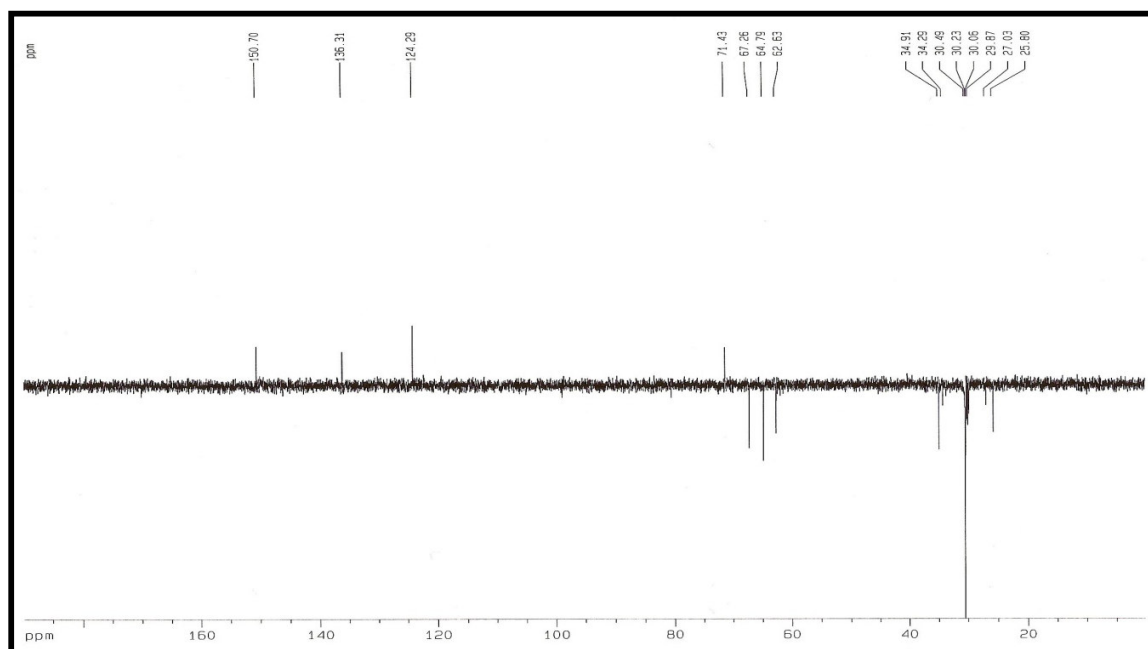


Figura 59: Espectro de RMN ^{13}C -DEPT 135° (125 MHz- $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) de GS-6

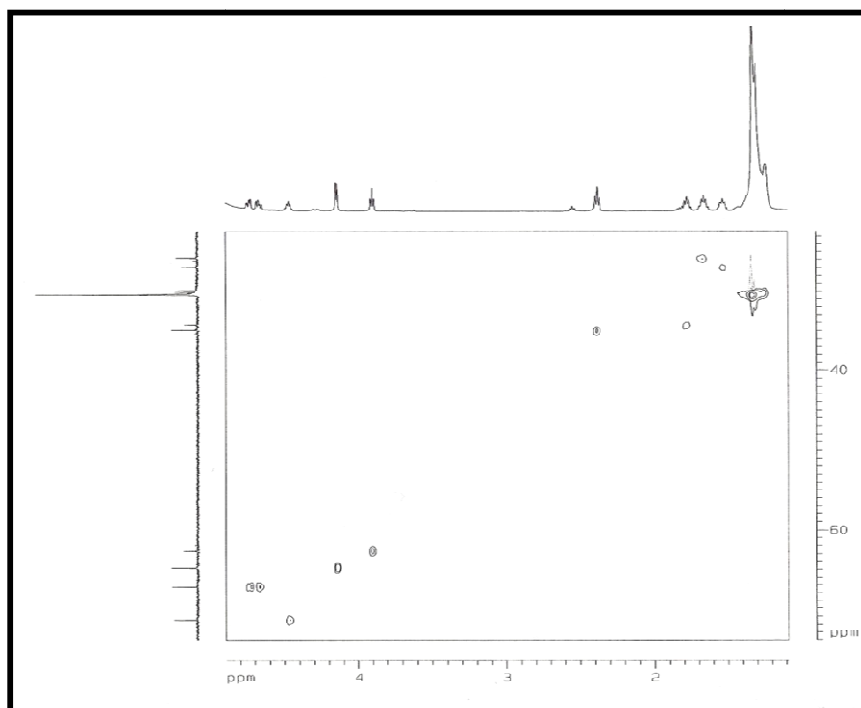


Figura 60: Espectro de Correlação Heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ (HSQC) de GS-6

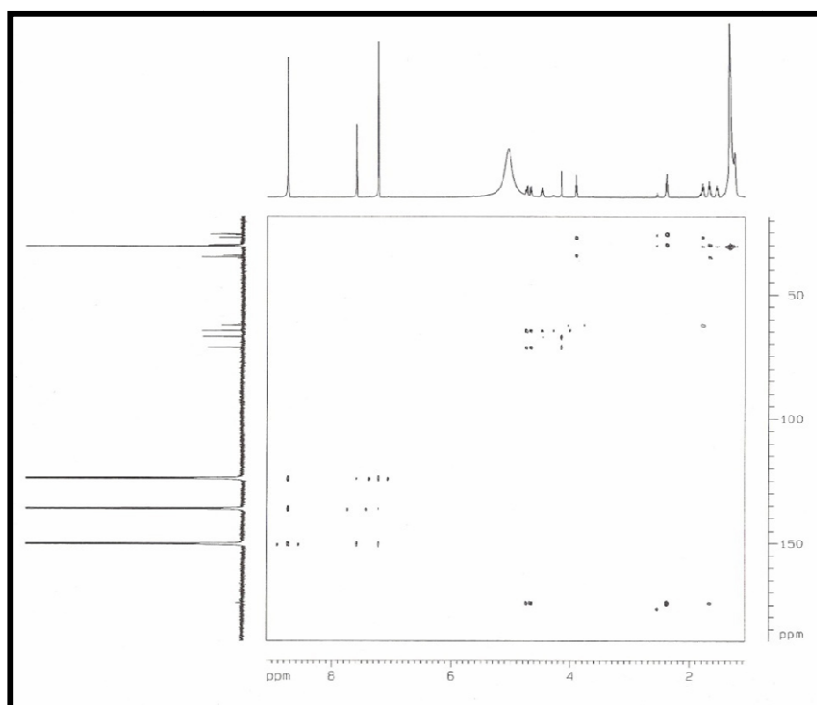


Figura 61: Espectro de Correlação Heteronuclear a Longa Distância $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ (HMBC) de GS-6

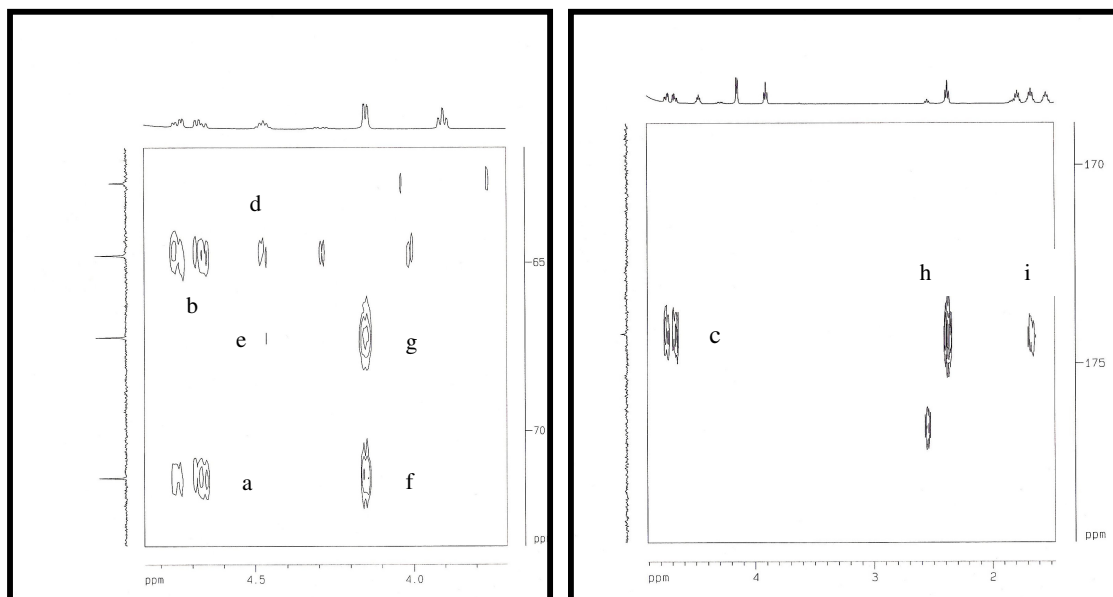
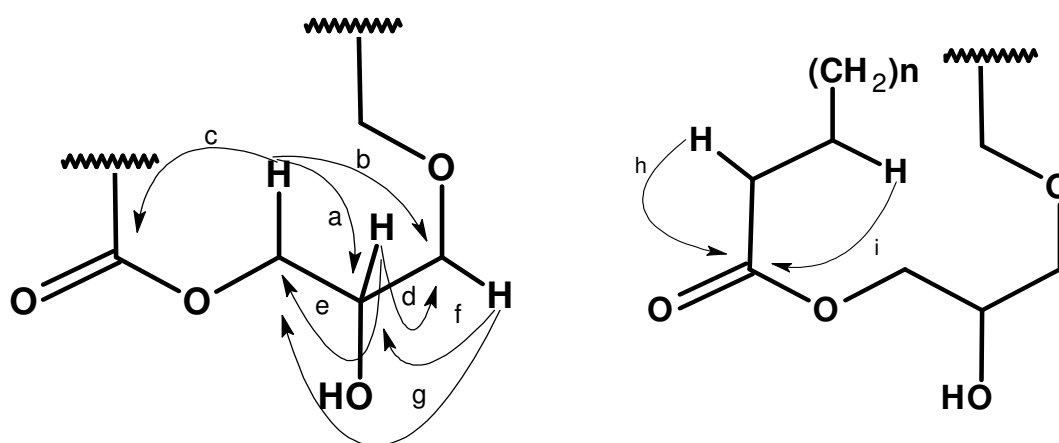


Figura 62: Expansões do Espectro de HMBC de GS-6



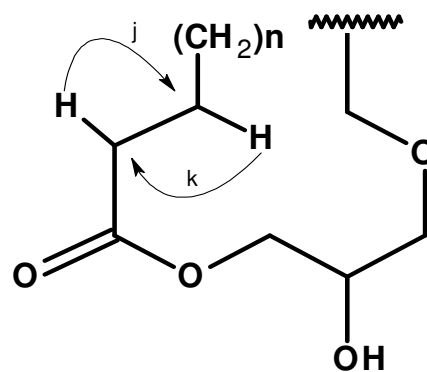
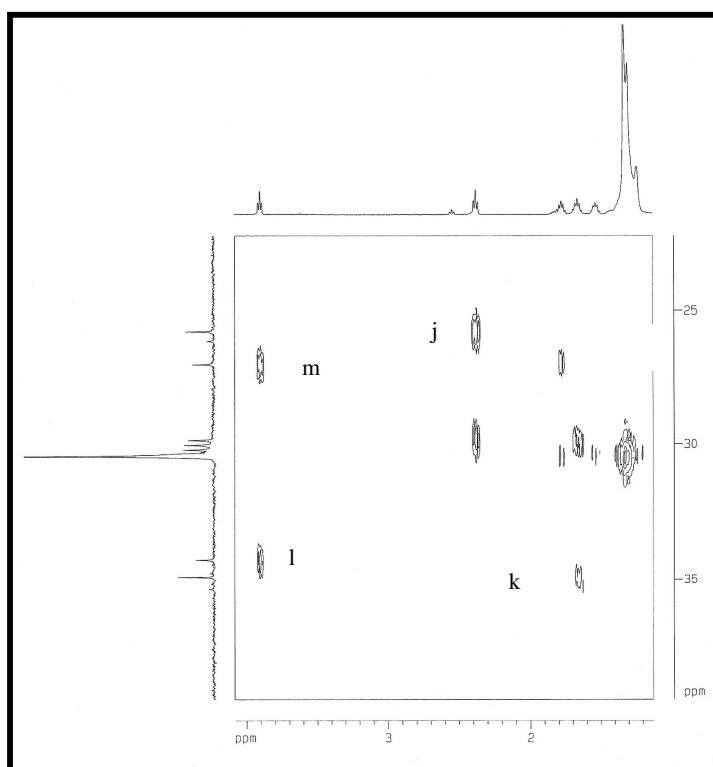
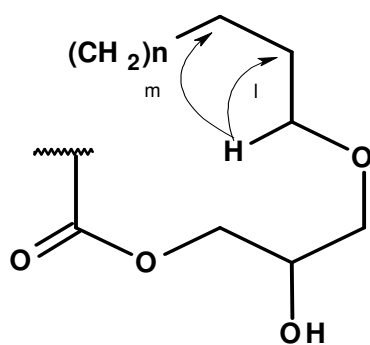


Figura 63: Expansão do Espectro de HMBC de GS-6



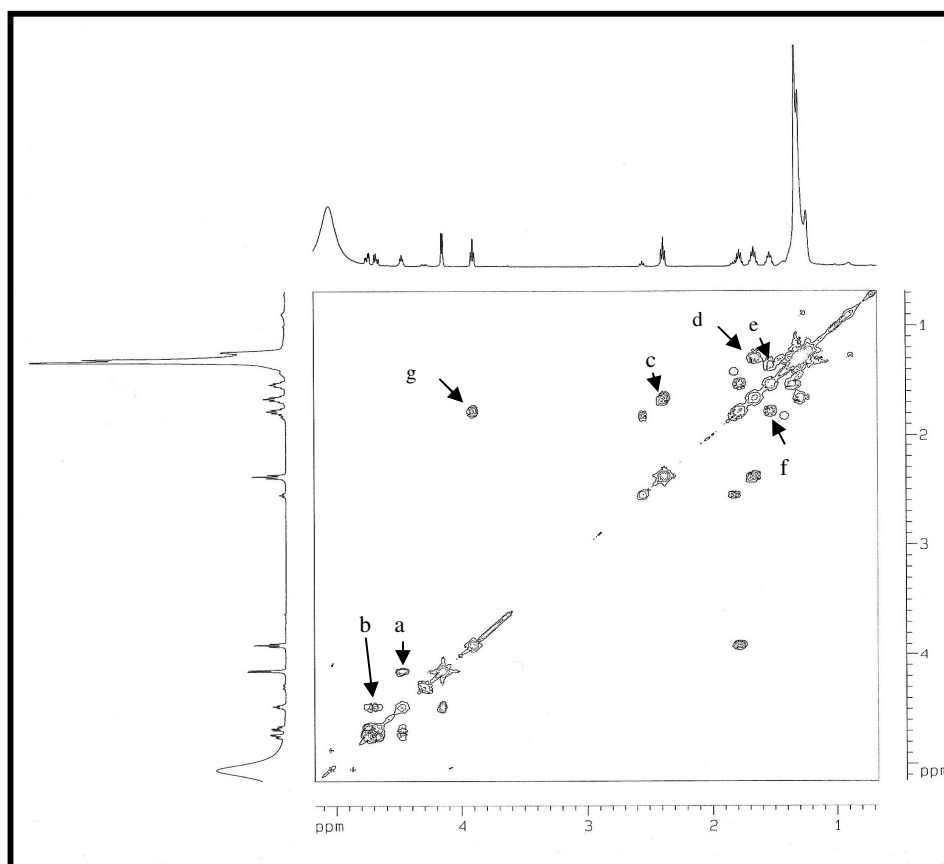
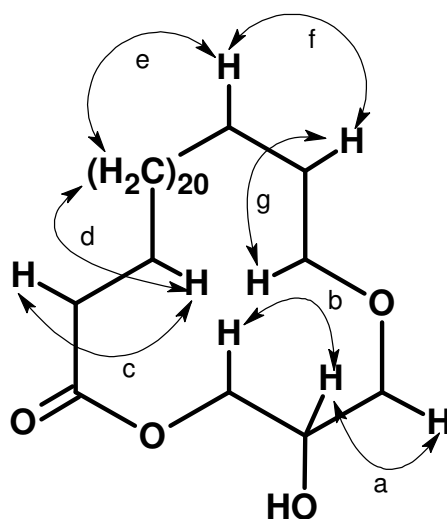


Figura 64: Espectro de Correlação Espectroscópica Homonuclear $^1\text{H} - ^1\text{H}$ (COSY) de GS-6



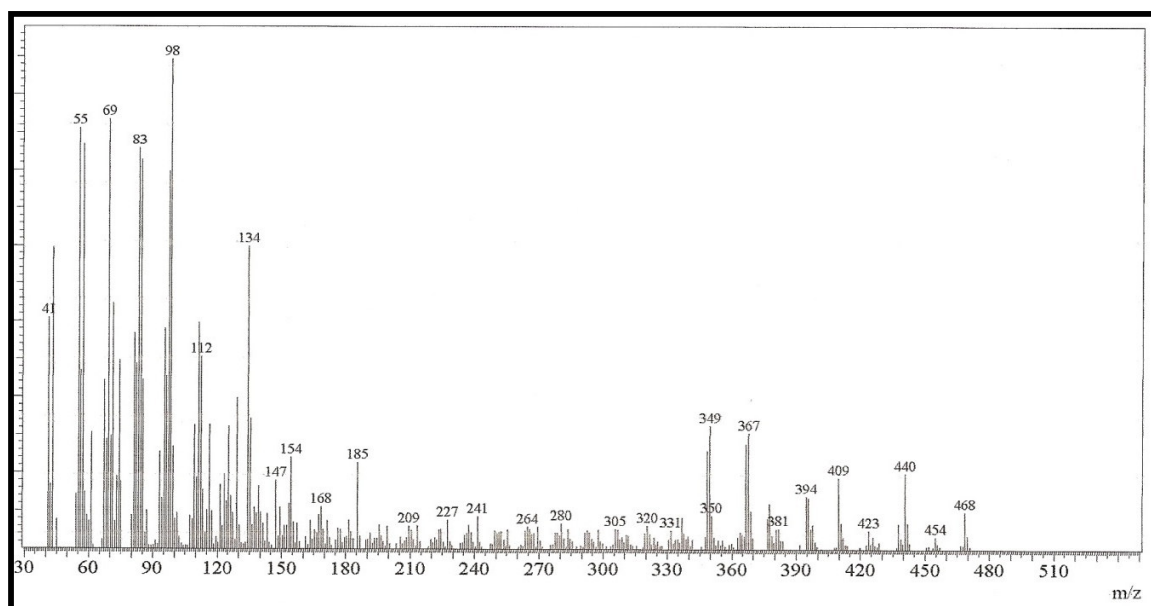


Figura 65: Espectro de Massa de GS-6 (impacto eletrônico 70 eV)

6 PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Métodos Cromatográficos:

6.1.1 Cromatografia de Adsorção

As colunas cromatográficas por adsorção foram realizadas utilizando-se gel de sílica 60 (ϕ 63-200 μm) e (ϕ 40-63 μm) para cromatografia do tipo “flash” da Merck. O comprimento e o diâmetro das colunas utilizadas variam de acordo com as alíquotas das amostras a serem cromatografadas. As colunas utilizadas na cromatografia de adsorção sob pressão média (cromatografia flash) foram de vidro resistente à pressão e apresentando bulbo na parte superior, para armazenamento do solvente. Foi empregada nesta técnica, bomba de ar comprimido modelo Inalar Compact 4724059.

Na cromatografia em camada delgada (CCD) utilizou-se cromatoplaças de gel de sílica 60 F₂₅₄ (ϕ 02-25 μm) em plástico da Merck, com indicador de fluorescência com absorção em 254 nm. As placas utilizadas para CCD preparativa foram cromatoplaças de gel de sílica 60 F₂₅₄ 1 mm (ϕ 02-25 μm) em vidro da Merck.

Os eluentes utilizados nos procedimentos cromatográficos foram: hexano, diclorometano, clorofórmio, acetato de etila, acetona, etanol e metanol, puros ou combinados em proporções crescentes de polaridade. Para os procedimentos de cromatografia de adsorção sob pressão média os eluentes foram escolhidos após análise da amostra por CCD, sendo considerado bom o eluente que proporcionava um R_f próximo de 0,3 para a mancha de interesse. Os eluentes escolhidos foram utilizados no acondicionamento da sílica na coluna e como eluente de partida no procedimento cromatográfico.

Na revelação das substâncias nas cromatoplasmas analíticas utilizaram-se lâmpadas ultravioletas com ondas de 254 e 365 nm de comprimento em equipamento Vilber-Lourmat VL-8.LC e solução de vanilina ($C_8H_8O_3$) e ácido perclórico ($HClO_4$) em etanol (C_2H_5OH), seguido de aquecimento em estufa a aproximadamente $100^\circ C$ ou exposição ao ar quente de soprador serigráfico Steinel HL 500.

6.2 Métodos Espectroscópicos

6.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN 1H) e de Carbono-13 (RMN ^{13}C)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN 1H) e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C), Uni e Bidimensionais, foram obtidos em espectrômetros Bruker, modelo Avance DPX-300 e Avance DRX-500, pertencentes ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso de Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN), da Universidade Federal do Ceará. Os equipamentos citados operam na frequência de 300 MHz e 500 MHz para núcleos de hidrogênio e 75 MHz e 125 MHz para núcleos de carbono-13, respectivamente.

Os solventes utilizados nas análises para obtenção de espectros foram: clorofórmio deuterado ($CDCl_3$), piridina deuterada (C_5D_5N), água deuterada (D_2O).

Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e referenciados, no caso dos espectros de hidrogênio, pelos sinais dos hidrogênios pertencentes às moléculas residuais não deuteradas, dos solventes utilizados na análise. Nos espectros de carbono-13, os deslocamentos químicos foram referenciados pelos picos dos carbonos do solvente utilizado na análise.

As multiplicidades dos sinais nos espectros de RMN ^1H foram indicadas segundo a convenção s (singleto), d (dubleto), dd (duplo dubleto), t (tripleto), q (quarteto), qt (quinteto), td (tripleto de dubletos) e m (multipeto).

A técnica DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), foi utilizada na determinação do padrão de hidrogenação dos carbonos na RMN ^{13}C , descrito segundo a convenção: C (carbono não hidrogenado), CH (carbono metínico), CH_2 (carbono metilênico) e CH_3 (carbono metílico).

6.2.2 Espectrometria de Massa e CGL/DIC

Os espectros de massa do óleo essencial e dos compostos isolados foram obtidos em Espectrômetro Hewlett-Packard, modelo HP-5791 A, acoplado a cromatógrafo Gás-Líquido modelo HP A, série II (CGL/EM). O equipamento dispõe de uma coluna capilar OV-5 (5% difenil, 95% dimetilpolisiloxano), com 30,0 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25 μm . A razão de aquecimento do injetor foi de 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$ de 40 a 180 $^\circ\text{C}$ e 35 $^\circ\text{C}/\text{min}$ de 180 a 280 $^\circ\text{C}$, utilizando hélio como gás de arraste. A análise de Cromatografia Gás-Líquido Acoplado a Detector por Ionização em Chama (CGL/DIC) foi realizada em Cromatógrafo de marca Shimadzu, equipado com DIC, utilizando coluna capilar OV-5 (5% difenil, 95% dimetilpolisiloxano), com 30,0 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25 μm . A razão de aquecimento do injetor foi de 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$ de 40 a 180 $^\circ\text{C}$ e 35 $^\circ\text{C}/\text{min}$ de 180 a 280 $^\circ\text{C}$, utilizando hélio como gás de arraste.

6.3 Estudo dos Constituintes Voláteis de *Geoffroea spinosa* Jacq.

6.3.1 Material Botânico

As folhas e flores de *G. spinosa* foram coletadas no distrito de Canafístula, Apuiarés – Ceará, às margens do Riacho Oiticica.

A identificação botânica foi realizada pelos professores Afrânio Gomes Fernandes e Edson de Paula Nunes, do Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará. A exsicata foi depositada no Herbário Prisco Bezerra, também no Departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará sob o número 39 862.

6.3.2 Métodos de Análise

O óleo essencial foi obtido pelo processo de hidrodestilação, utilizando-se doseador do tipo Cleavenger modificado por Gottlieb [GOTTLIEB, 1960].

A análise qualitativa dos constituintes do óleo essencial foi realizada por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa (CGL/EM), e a análise quantitativa foi realizada através do uso da Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Ionização por Chama (CGL/DIC).

A identificação dos constituintes voláteis dos óleos essenciais ocorreu através da determinação dos índices de Kovats simulados, pesquisa na espectroteca e comparação com dados da literatura.

6.3.3 Obtenção dos Constituintes Voláteis das Folhas de *G. spinosa*

460 g de folhas frescas de *G. spinosa* foram colocados em um balão com capacidade de 5,0 L. Em seguida adicionou-se aproximadamente 3200 mL de água destilada e o balão foi acoplado ao sistema de extração.

Após 2 h de refluxo, a mistura óleo/água foi retirada do doseador e realizada uma extração líquido-líquido com pentano. A fase orgânica foi tratada com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e o solvente evaporado em seguida, resultando num óleo amarelado que foi denominado de OEGS-FOLHAS (7,3 mg), com um rendimento de 0,0016%.

6.3.4 Obtenção dos Constituintes Voláteis das Flores de *G. spinosa*

450 g de flores frescas de *G. spinosa* foram colocados em um balão com capacidade de 2,0 L. Em seguida adicionou-se aproximadamente 1800 mL de água destilada e o balão foi acoplado ao sistema de extração.

Após 2 h de refluxo, a mistura óleo/água foi separada e o óleo foi tratado com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), resultando em 0,5 mL de óleo levemente amarelado que foi denominado de OEGS-FLORES com rendimento de 0,11% (500,0 mg).

6.3.5 Atividade Nematicida dos Óleos Essenciais

Massas de ovos de *Meloidogyne incognita* extraídas de raízes de quiabeiro com auxílio de um estereoscópio, foram colocadas em placa de Petri com água destilada para a eclosão dos juvenis durante 24 horas. Após a eclosão, porções contendo 50 mL de água e aproximadamente 100 destes juvenis foram colocados em vidros nematológicos nos quais foram posteriormente acrescentadas as soluções dos produtos a serem testados até completar o volume de 1 mL. Os materiais testados foram diluídos em soluções de DMSO em água a 2 % e como testemunha a solução diluente (testemunha normal). Os vidros nematológicos foram mantidos a temperatura média 28 °C. Para cada material testado foram efetuadas três repetições e as contagens dos nematóides inativos foram realizadas após 24 horas.

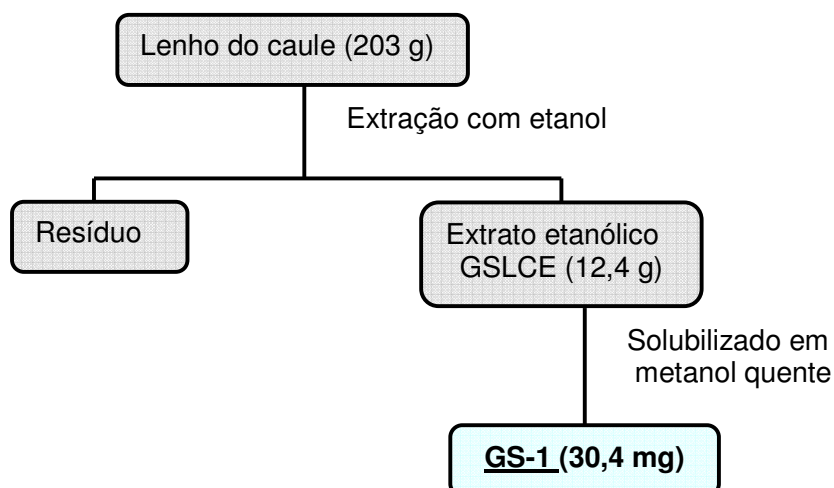
6.4 Estudo dos Constituintes Não Voláteis de *Geoffroea spinosa*.

6.4.1 Obtenção do Extrato do Lenho do Caule de *G. spinosa*.

203,0 g do lenho do caule de *G. spinosa*, depois de secos e triturados, foram extraídos exaustivamente com etanol (C₂H₆O) a frio em recipiente de vidro com capacidade de 4,0 L. Após destilação do solvente sob pressão reduzida em equipamento de evaporação rotativa, obteve-se um extrato de coloração marrom viscoso, denominado GSLCE (12,41 g).

Verificou-se a presença de um sólido cristalino no extrato. Uma alíquota do extrato foi solubilizada em metanol a quente e o sólido cristalino foi filtrado. O sólido (30,4 mg) foi denominado de **GS-1** e identificado como o dissacarídeo sacarose, após análise por RMN,(Fluxograma 01).

Fluxograma 01: Obtenção do Extrato Etanólico do Lenho do Caule (GSLCE)



6.4.2 Obtenção do Extrato da Casca do Caule de *G. spinosa*.

1,2 Kg da casca do caule de *G. spinosa*, depois de secos e triturados, foram extraídos exaustivamente com etanol (C₂H₆O) a frio em recipiente de vidro com capacidade de 9,0 L. Após destilação do solvente sob pressão reduzida em equipamento de evaporação rotativa, obteve-se um extrato viscoso e de coloração marrom escura, denominado GSCCE (98,0 g).

6.4.3 Partição Líquido-Líquido do Extrato Etanólico da Casca do Caule de *G. spinosa* - (GSCCE)

Uma alíquota de 48,5g do extrato GSCCE foi dissolvido em uma mistura de água (100 mL) e metanol (200 mL), e a solução resultante transferida para um funil de separação com capacidade de 2,0 L. A partição líquido-líquido foi realizada utilizando os solventes: hexano, diclorometano e acetato de etila para a obtenção de quatro frações. Os dados deste procedimento encontram-se representados na Tabela abaixo.

Tabela 11: Partição líquido-líquido de GSCCE.

SOLVENTE	VOLUME (mL)	MASSA (g)	SIGLA
Hexano	250	1,95	GSLRE-H
Diclorometano	300	0,93	GSLRE-D
Acetato de etila	450	5,61	GSLRE-Ac
Água/metanol	300	33,48	GSLRE-Aq

Uma alíquota de 232 mg da fração GSLRE-Ac foi adsorvida em 0,3 g de gel de sílica flash 60 (Ø 40-63 µm), e acondicionada em uma coluna com 1,5 cm de diâmetro e contendo 13,6 g de gel de sílica 60 (Ø 40-63 µm). A eluição foi

realizada utilizando os solventes hexano (H), acetato de etila (A) e metanol (M), como misturas binárias seguindo ordem crescente de polaridade. Este procedimento levou à obtenção de um total de 108 frações, como mostrado na tabela a seguir.

Tabela 12: Fracionamento Cromatográfico de GSCCE-Ac

ELUENTE	FRAÇÕES (≈ 10mL)
H / A - 5%	1 – 38
	39 - 49
H / A - 10%	
H / A - 20%	50- 58
H / A - 50%	59 - 67
H / A - 70%	68 - 77
A	78 – 86
A / M - 10%	87 – 91
A / M - 50%	92 – 101
M	102 – 108

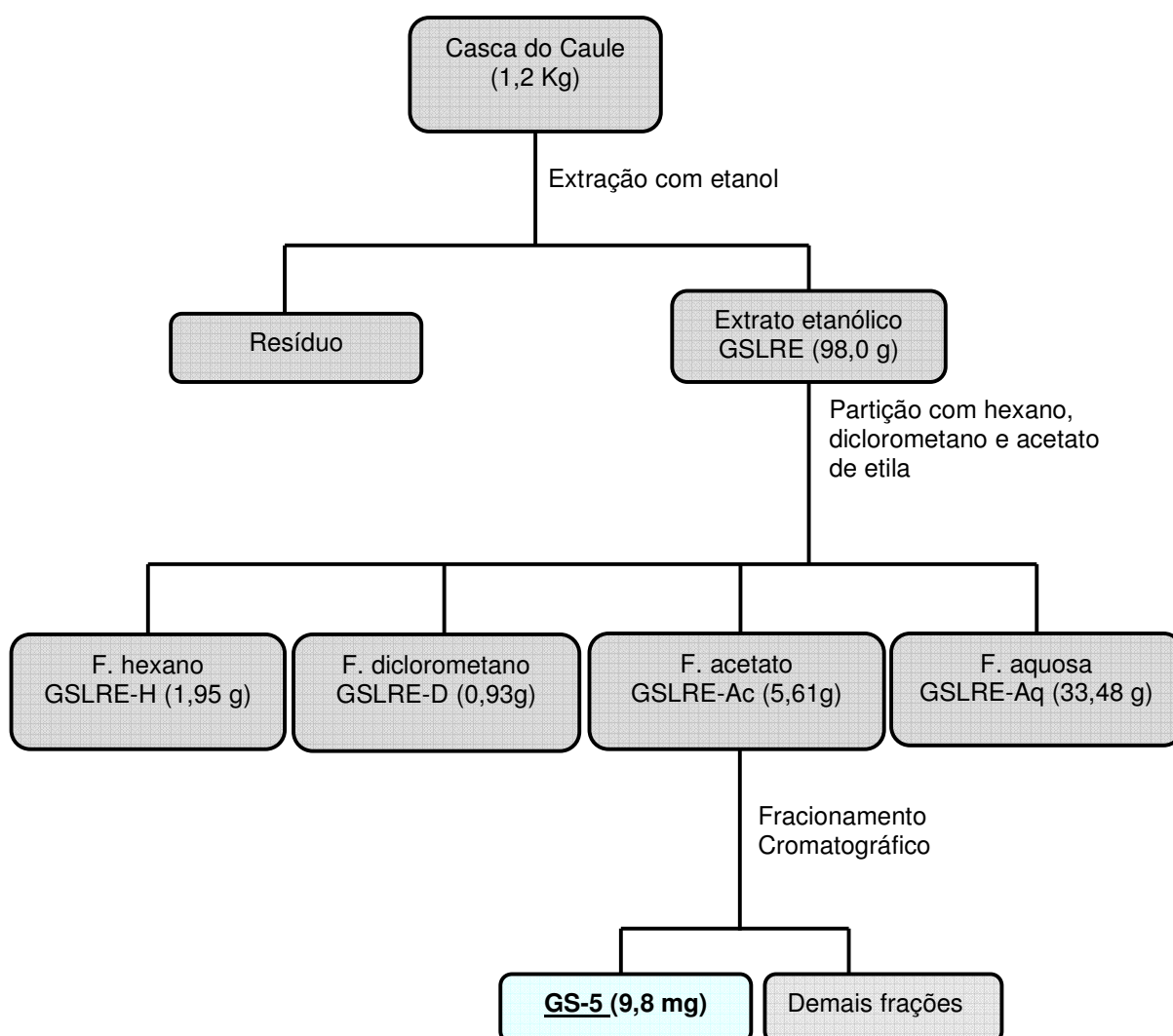
As frações foram reunidas de acordo com as semelhanças verificadas na análise por CCD, como mostrado a seguir:

Tabela 13: Frações resultantes de GSCCE-Ac

FRAÇÕES	ASPECTO	MASSA (mg)
GSCCE-Ac – (1-24)	Óleo incolor	12,7
GSCCE-Ac – (25-39)	Óleo incolor	8,2
GSCCE-Ac – (40-46)	Óleo amarelo	18,3
GSCCE-Ac – (47-49)	Sólido branco	8,9
GSCCE-Ac – (50-69)	Sólido amarelo	38,4
GSCCE-Ac – (70-91)	Sólido escuro	41,7
GSCCE-Ac – (92-108)	Sólido marrom escuro	57,9

A fração GSCCE-Ac – (47-49) apresentou-se como um sólido branco amorfo e homogêneo em CCD, o qual foi denominado de **GS-5** (8,9mg) (Fluxograma 02). A análise espectroscópica por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e de Carbono-13 (RMN ^{13}C) permitiu a caracterização do composto como sendo o triterpeno lupeol.

Fluxograma 02: Fracionamento do Extrato Etanólico da Casca do Caule (GSCCE)



6.4.4 Obtenção dos Extratos do Lenho da Raiz de *G. spinosa*.

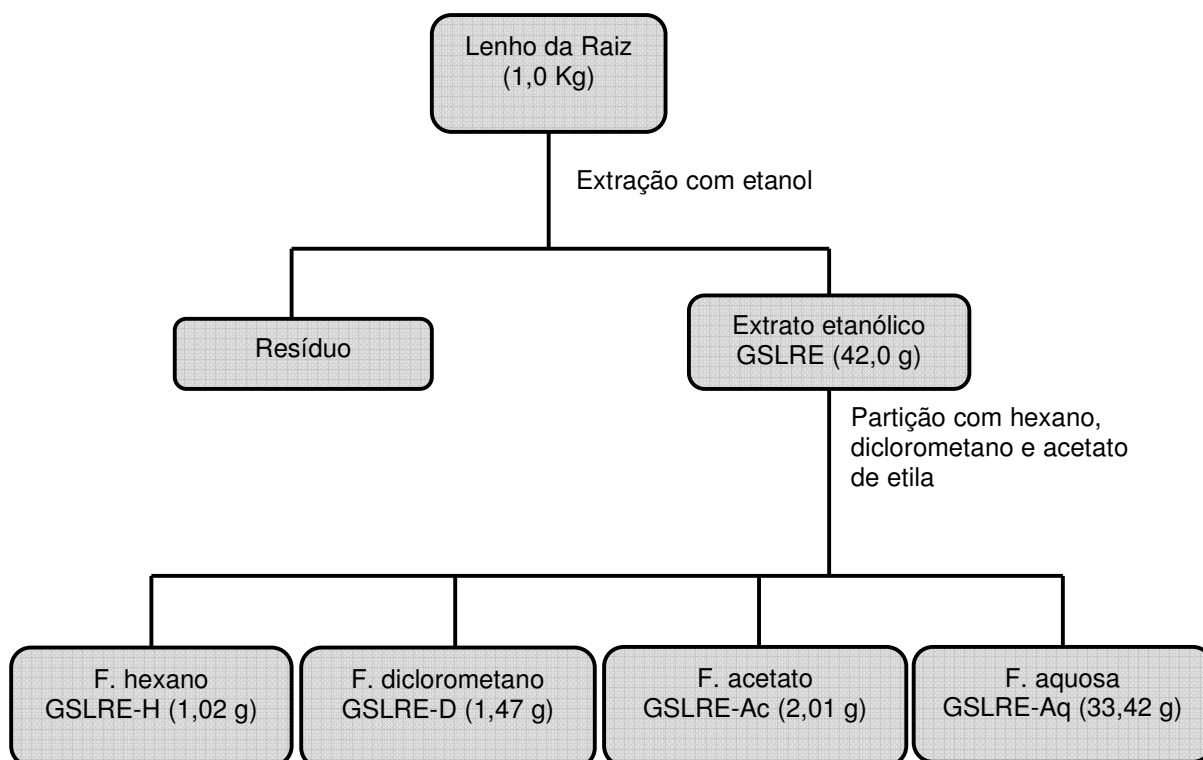
1,0 Kg do lenho da raiz de *G. spinosa*, depois de secos e triturados, foram extraídos exaustivamente com etanol (C₂H₆O) a frio em recipiente de vidro com capacidade de 9,0 L. Após destilação do solvente sob pressão reduzida em equipamento de evaporação rotativa, obteve-se um extrato viscoso e de coloração escura, denominado GSLRE (42,3 g).

6.4.5 Partição Líquido-Líquido do Extrato Etanólico do Lenho da Raiz de *G. spinosa* - (GSLRE)

O extrato GSLRE (42,3 g) foi dissolvido em uma mistura de água (100 mL) e metanol (200 mL), e a solução resultante transferida para um funil de separação com capacidade de 2,0 L. A partição líquido-líquido foi realizada utilizando os solventes: hexano, diclorometano e acetato de etila para a obtenção de quatro frações. Os dados deste procedimento encontram-se representados na Tabela abaixo.

Tabela 14: Partição líquido-líquido do Extrato Etanólico GSLRE.

SOLVENTE	VOLUME (mL)	MASSA (g)	SIGLA
Hexano	250	1.02	GSLRE-H
Diclorometano	300	1.47	GSLRE-D
Acetato de etila	450	2.01	GSLRE-Ac
Água/metanol	300	33,4	GSLRE-Aq

Fluxograma 03: Fracionamento do Extrato Etanólico do Lenho da Raiz (GSLRE)

6.4.6 Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-H

O fracionamento cromatográfico de GSLRE-H (1,02 g) foi realizado através da adsorção da amostra em aproximadamente 2,0 g de gel de sílica 60 (\varnothing 63-200 μm), e acondicionado sobre 27,0 g de gel de sílica 60 (\varnothing 63-200 μm) em uma coluna de 2,1 cm de diâmetro. Para eluição foram utilizados os solventes: hexano(H), clorofórmio(C), acetato de etila (Ac) e metanol(M), puros ou em mistura binária, seguindo uma ordem crescente de polaridade. Esse procedimento levou à obtenção de 96 frações, que após análise comparativa por CCD foram reunidas em 7 frações resultantes, de acordo com a tabela abaixo:

Tabela 15: Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-H

FRAÇÕES	ASPECTO	MASSA (mg)
GSLRE-H (1-24)	Óleo escuro	47,5
GSLRE-H (20-25)	Óleo amarelo	85,1
GSLRE-H (26-42)	Óleo amarelo	79,7
GSLRE-H (43-48)	Óleo escuro	280,3
GSLRE-H (49-79)	Sólido escuro	112,6
GSLRE-H (80)	Sólido amarelo	32,2
GSLRE-H (81-96)	Sólido escuro	223,5

A fração GSLRE-H (80) foi recristalizada com acetato de etila resultando um sólido branco, amorfo, solúvel em piridina que foi chamado de **GS-2** (10,3 mg). A análise por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono-13 caracterizou GS-2 como a mistura dos esteróides β -sitosterol e estigmasterol glicosilados (Fluxograma 04, p. 113).

6.4.7 Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-H (43-48)

A fração GSLRE-H (43-48) (280 mg) foi adsorvida em gel de sílica flash 60 (\varnothing 40-63 μ m) e acondicionada em uma coluna com 1,2 cm de diâmetro, contendo 14 g de gel de sílica 60 (\varnothing 40-63 μ m). A eluição foi realizada utilizando a mistura binária dos solventes hexano (H) e acetato de etila (A) seguindo ordem crescente e polaridade, levando à obtenção de 72 frações.

Tabela 16: Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-H (43-48)

ELUENTE	FRAÇÕES (\approx 10mL)
H / A 8%	1 – 30
H / A 10%	31 – 44
H / A 15%	45 – 52
H / A 20%	53 – 65
A	66 - 72

Após a análise comparativa por CCD as frações obtidas foram reunidas de acordo com as suas semelhanças, resultando num total de 6 frações.

Tabela 17: Frações resultantes de GSLRE-H (43-48)

FRAÇÕES	ASPECTO	MASSA (mg)
GSF2 (1-10)	Óleo incolor	14,3
GSF2 (11-14)	Sólido branco	25,2
GSF2 (15-17)	Sólido avermelhado	1,4
GSF2 (18-27)	Sólido amarelo	91,0
GSF2 (28-48)	Sólido escuro	40,3
GSF2 (49-72)	Sólido amarelo	32,1

6.4.8 Fracionamento Cromatográfico de GSF2-(11-14)

A fração GSF2 (11-14) (25 mg) foi submetida ao fracionamento cromatográfico utilizando gel de sílica flash (\varnothing 40-63 μm), em uma coluna de 1,2 cm de diâmetro, contendo 10,46 g de gel de sílica. Como eluentes foram utilizados a mistura binária de hexano e acetato de etila na proporção de 9:1 de forma isocrática resultando em 19 frações que foram analisadas por CCD e reunidas de acordo com suas semelhanças, como mostrado a seguir:

Tabela 18: Fracionamento cromatográfico de GSF2 (11-14)

FRAÇÕES	ASPECTO	MASSA (mg)
GSF3 – (1-7)	sólido branco amorfo	2,3
GSF3 – (8-13)	sólido branco amorfo	10,0
GSF3 – (14-19)	sólido branco amorfo	2,6

A fração GSF3-(8-13) apresentou-se como um sólido branco amorfo e homogêneo em CCD, o qual foi denominado de **GS-3** (10,0 mg). A análise espectroscópica por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e de Carbono-13 (RMN ^{13}C) permitiu a caracterização do composto como sendo o acetato do ácido oleanólico (Fluxograma 04, p. 113).

6.4.9 Fracionamento Cromatográfico de GSF2 – (18-27)

O fracionamento cromatográfico de GSF2 (18-27) (91 mg) em uma coluna de 1,2 cm de diâmetro, utilizando sílica flash (11,1 g) e uma mistura binária de hexano e acetato de etila em ordem crescente de polaridade como eluentes, resultou na obtenção de 63 frações (Tabela 19, p. 110).

Tabela 19: Fracionamento Cromatográfico de GSF2 (18-27)

ELUENTE	FRAÇÕES (≈ 10mL)
H / A 5%	1 – 33
H/A 10%	34 – 46
H/A 50%	47 – 58
A	59 – 63

Depois de analisadas por CCD as frações foram reunidas em 2 frações resultantes, utilizando como critério as semelhanças apresentadas nas cromatoplasas.

Tabela 20: Frações resultantes de GSF2 (18-27)

FRAÇÕES	ASPECTO	MASSA (mg)
GSF4 – (1-17)	-----	0,0
GSF4 – (18-31)	sólido branco amorfo	41,5
GSF4 – (32-63)	sólido amarelo	22,2

A recrsitalização da fração GSF4 (18-31) com metanol resultou em um sólido branco amorfo, solúvel em clorofórmio, denominado de **GS-4** (15,2 mg), e posteriormente caracterizado como uma mistura dos esteróides beta-sitosterol e estigmasterol, após análise por RMN ¹H e de RMN ¹³C (Fluxograma 04, p. 113).

6.4.10 Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-Ac

A fração GSLRE-Ac (2,01 g) foi adsorvida em 0,74 g de gel de sílica flash 60 (ø 40-63 µm), e acondicionada em uma coluna com 3,1 cm de diâmetro e contendo 50,0 g de gel de sílica 60 (ø 40-63 µm). A eluição foi realizada utilizando

os solventes hexano (H), acetato de etila (A) e metanol (M), como misturas binárias seguindo ordem crescente de polaridade. Este procedimento levou à obtenção de um total de 106 frações.

Tabela 21: Fracionamento Cromatográfico de GSLRE-Ac

ELUENTE	FRAÇÕES (≈ 10mL)
H / A - 2%	1 – 18
	19 – 29
H / A - 5%	
H / A - 10%	30 – 40
H / A - 30%	41 – 69
H / A - 50%	70 – 77
H / A - 70%	78 – 87
A	88 – 101
A / M - 50%	102 – 104
M	105 – 106

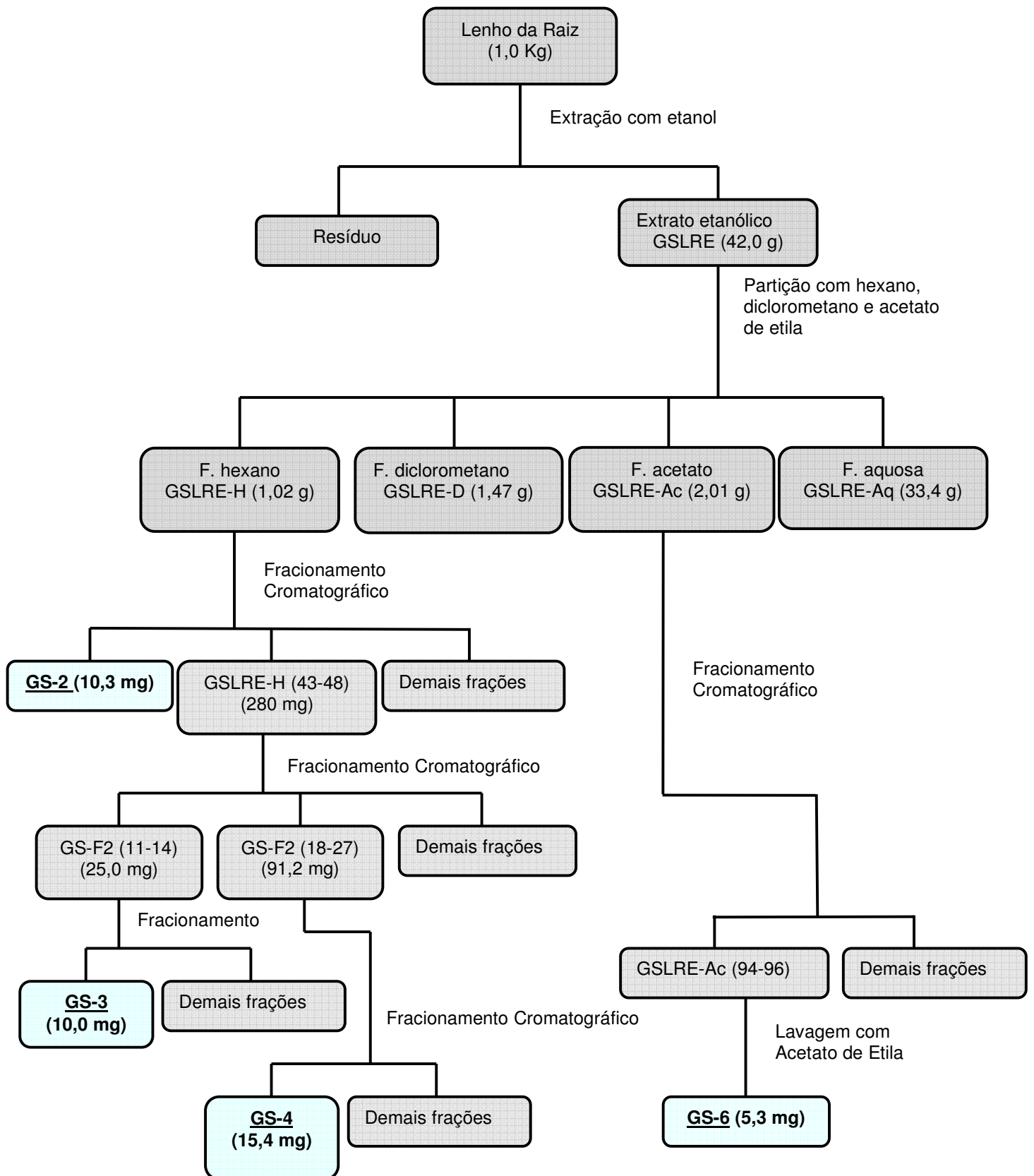
As frações foram reunidas de acordo com as semelhanças verificadas na análise por CCD, como mostrado a seguir:

Tabela 22: Frações resultantes de GSLRE-Ac.

FRAÇÕES	ASPECTO	MASSA (mg)
GSLRE-Ac – (1-18)	Óleo incolor	27,1
GSLRE-Ac – (19-25)	Óleo incolor	11,5
GSLRE-Ac – (26-49)	Óleo amarelo	34,1
GSLRE-Ac – (50-55)	Sólido verde claro	102,0
GSLRE-Ac – (56-71)	Sólido amarelo	63,3
GSLRE-Ac – (72-93)	Sólido escuro	77,8
GSLRE-Ac – (94-96)	Sólido amarelo	42,5
GSLRE-Ac – (97-106)	Sólido marrom escuro	341,2

A fração GSLRE-Ac (94-96) (17,6 mg) foi recristalizada com acetato de etila. O sólido obtido foi posteriormente filtrado, resultando em um sólido branco com solubilidade em piridina denominado de **GS-6** (5,3 mg). A análise por Ressonância Magnética Nuclear permitiu a caracterização deste composto como sendo o 3-hidroxi-1,5-dioxaciclohentriacontan-6-ona (Fluxograma 04, p. 113).

Fluxograma 04: Isolamento de GS-2, GS-3, GS-4 e GS-6.



CONCLUSÕES

O estudo dos constituintes voláteis das folhas e flores de *G. spinosa* revelou uma diferença relevante na composição dos óleos essenciais das folhas e flores. Enquanto o óleo das flores é composto basicamente por ácidos graxos, o óleo das folhas apresenta maior diversidade de compostos, embora os constituintes majoritários de ambos sejam pertencentes a mesma classe química (ácidos graxos). Os constituintes majoritários no óleo essencial das flores são os ácidos: láurico (15) (66,54%), cáprico (3) (15,39%) e mirístico (20) (13,11%). Os compostos majoritários na composição do óleo das folhas foram o ácido palmítico (24,93 %), e os diterpenos geranyl linalol (14,97 %) e fitol (17,86 %). O óleo essencial das flores apresentou uma promissora toxicidade contra o fitonematóide *Meloidogyne incógnita*, podendo ser considerado como potencial agente nematicida.

O estudo dos constituintes não voláteis das cascas do caule forneceu o triterpeno lupeol e o extrato etanólico do lenho do caule o dissacarídeo sacarose. Do lenho da raiz isolou-se a mistura de esteróides estigmasterol e β -sitosterol, e seus respectivos glicosídeos, daucosterol (β -sitosterol glicosilado) e estigmasterol glicosilado. Isolou-se também um triterpeno de esqueleto oleanano, o ácido oleanólico acetilado e uma lactona macrocíclica, denominada 3-hidroxi-1,5-dioxaciclohentriacontan-6-ona, de caráter inédito na literatura.

Os estudos relatados na literatura para *Geoffroea decorticans*, descrevem o isolamento do extrato das flores de triterpenos, esteróides, álcoois e flavonóides, entre outros. Os resultados obtidos até o momento justificam a continuidade do estudo fitoquímico das flores de *G. spinosa*, visando contribuir para o estudo químico do gênero.

CONSTANTES FÍSICAS E DADOS ESPECTROSCÓPICOS DAS SUBSTÂNCIAS ISOLADAS DE *Geoffroea spinosa* Jacq.

GS – 1

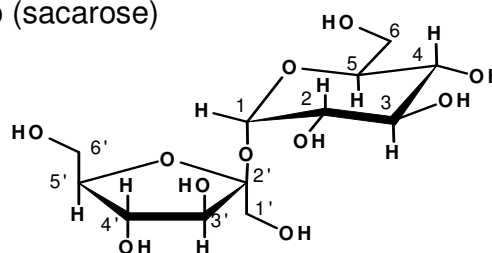
Nome: β-D-frutofuranosil α-D-glucopiranosídeo (sacarose)

Fórmula molecular: C₁₂H₂₂O₁₁

Massa Molecular: 342 u.m.a.

Aspecto: Sólido cristalino incolor

Solubilidade: Água (H₂O)



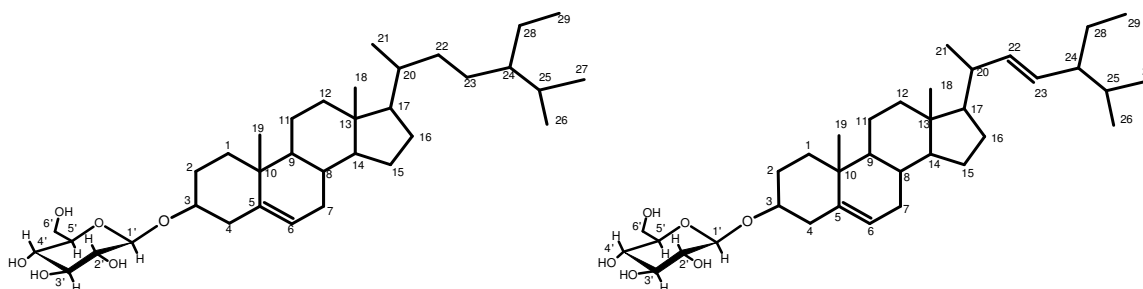
Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, D₂O) - δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração):

δ 5,45 (d, J = 3,8 Hz, 1H - 1) e 4,26 (d, J = 8,7 Hz, 1H - 3'), δ 4,09 (t, J = 8,7 Hz, 1H - 4'), 3,80 (t, J = 9,6 Hz, 1H - 3) e em 3,51 (t, J = 9,6 Hz, 1H - 4), δ 3,94 (m, 2H - 5 e 5') e 3,86 (m, 4H - 6 e 6'), δ 3,72 (s, 2H - 1'), δ 3,60 (dd, J = 9,6 e 3,8 Hz, 1H - 2).

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, D₂O) - δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural):

103,8 (C; C-2'), 92,3 (CH; C-1), 81,5 (CH; C-3'), 76,6 (CH; C-5'), 74,1 (CH; C-4'), 72,7 (CH; C-3), 72,5 (CH; C-5), 71,2 (CH; C-2), 69,4 (CH; C-4), 62,5 (CH₂; C-6'), 61,5 (CH₂; C-1'), 60,3 (CH₂; C-6).

GS – 2



Nome: Estigmast-5-en-3-O-glicopiranosídeo (β -sitosterol glicosilado ou daucosterol) e Estigmast-5,22-dien-3-O-glicopiranosídeo (estigmasterol glicosilado)

Fórmula molecular: $C_{35}H_{56}O_6$ e $C_{35}H_{58}O_6$

Massa Molecular: 572 e 574 u.m.a.

Aspecto: Sólido branco amorfo

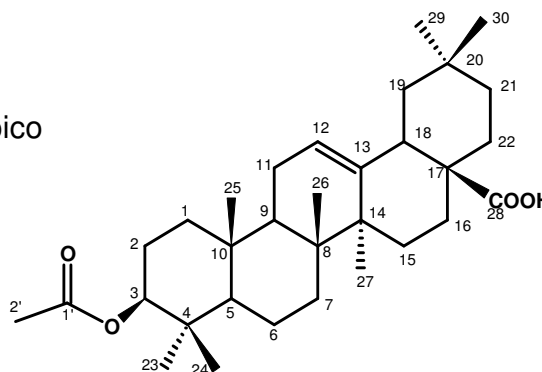
Solubilidade: Piridina (C_5H_5N)

Espectroscopia de RMN ^{13}C (125 MHz, C_5D_5N) - δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural) do daucosterol:

37,9 (CH₂; C-1) 32,6 (CH₂; C-2) 79,1 (CH₂; C-3) 39,8 (CH₂; C-4), 141,4 (C; C-5), 122,3 (CH; C-6), 32,6 (CH₂; C-7) 32,5 (CH₂; C-8) 50,8 (CH₂; C-9) 38,0 (CH₂; C-10) 21,7 (CH₂; C-11) 37,9 (CH₂; C-12) 42,8 (CH₂; C-13) 57,4 (CH₂; C-14) 25,0 (CH₂; C-15) 29,0 (CH₂; C-16) 56,5 (CH₂; C-17) 12,4 (CH₃; C-18) 19,6 (CH₃; C-19) 36,8 (CH₂; C-20) 19,5 (CH₃; C-21) 34,7 (CH₂; C-22) 29,0 (CH₂; C-23) 46,5 (CH₂; C-24) 29,9 (CH₂; C-25) 19,9 (CH₃; C-26) 19,7 (CH₃; C-27) 23,9 (CH₂; C-28) 12,6 (CH₃; C-29) 103,1 (CH; C-1'), 75,8 (CH; C-2'), 78,9 (CH; C-3'), 72,3 (CH; C-4'), 78,7 (CH; C-5'), 63,4 (CH₂; C-6').

Espectroscopia de RMN ^{13}C (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) - δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural) do estigmasterol glicosilado:

37,9 (CH₂; C-1) 32,6 (CH₂; C-2) 79,1 (CH₂; C-3) 37,9 (CH₂; C-4), 141,4 (C; C-5), 122,3 (CH; C-6), 32,6 (CH₂; C-7) 32,5 (CH₂; C-8) 50,8 (CH₂; C-9) 38,0 (CH₂; C-10) 21,7 (CH₂; C-11) 39,8 (CH₂; C-12) 41,2 (CH₂; C-13) 57,3 (CH₂; C-14) 25,1 (CH₂; C-15) 29,9 (CH₂; C-16) 56,8 (CH₂; C-17) 12,4 (CH₃; C-18) 19,6 (CH₃; C-19) 36,8 (CH₂; C-20) 19,5 (CH₃; C-21) 139,3 (CH₂; C-22) 130,0 (CH₂; C-23) 46,5 (CH₂; C-24) 32,5 (CH₂; C-25) 19,9 (CH₃; C-26) 19,6 (CH₃; C-27) 23,9 (CH₂; C-28) 12,4 (CH₃; C-29) 103,1 (CH; C-1'), 75,8 (CH; C-2'), 78,9 (CH; C-3'), 72,2 (CH; C-4'), 79,1 (CH; C-5'), 63,3 (CH₂; C-6').

GS -3**Nome:** Ácido 3 β -Acetoxiolean-12-en-28-óico**Fórmula molecular:** C₃₂H₅₀O₄**Massa Molecular:** 498 u.m.a.**Aspecto:** Sólido branco amorfo**Solubilidade:** Clorofórmio (CHCl₃)

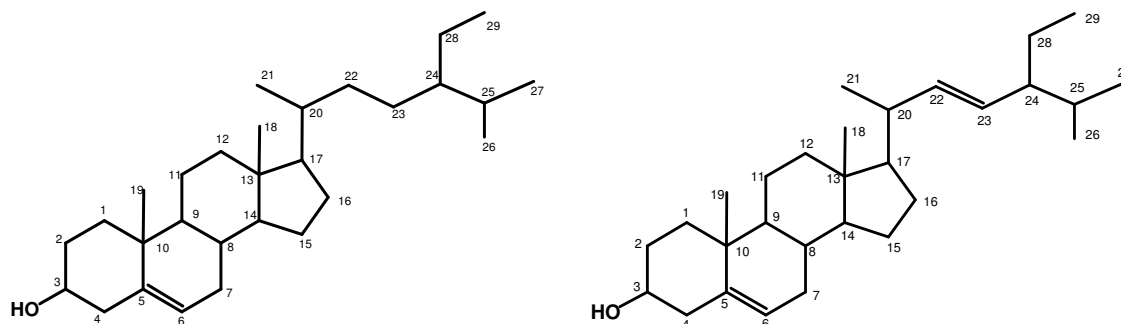
Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) - δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração):

5,28 (t, J= 3,4 Hz, H-12) 4,50 (m, H-3), 2,82 (t, J= 9,7 Hz, H-18), 2,05 (s, H-2'), 1,13 (s, H-27), 0,94 (s, H-26), 0,93 (s, H-30), 0,91 (s, H-29), 0,87 (s, H-23), 0,86 (s, H-24) e 0,76 (s, H-25).

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃) - δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural):

38,3 (CH₂; C-1), 29,6 (CH₂; C-2) 81,2 (CH; C-1), 37,9 (C; C-4), 55,5(CH; C-5), 18,4 (CH₂; C-6), 32,6 (CH₂; C-7), 39,5 (C; C-8), 47,8 (CH; C-9), 37,2 (C; C-10), 23,1 (CH₂; C-11), 122,8 (CH; C-12), 143,8 (C; C-13), 41,8 (C; C-14), 27,9 (CH₂; C-15), 23,7 (CH₂; C-16), 46,8 (C; C-17), 41,1 (CH; C-18), 46,1 (CH₂; C-19), 30,9 (C; C-20), 34,0 (CH₂; C-21), 32,7 (CH₂; C-22), 28,2 (CH₃; C-23), 16,9 (CH₃; C-24), 17,4 (CH₃; C-25), 15,6 (CH₃; C-26), 26,1 (CH₃; C-27), 183,9 (C; C-28), 33,3 (CH₃; C-29), 23,8 (CH₃; C-30), 171,2 (C; C-1'), 21,5 (CH₃; C-2').

GS – 4



Nome: Estigmast-5-en-3-ol (β -sitosterol) e Estigmast-5,22-dien-3-ol (estigmasterol)

Fórmula molecular: $C_{29}H_{50}O_6$ e $C_{29}H_{48}O$

Massa Molecular: 414 e 412 u.m.a.

Aspecto: Sólido branco amorfo

Solubilidade: Clorofórmio ($CHCl_3$)

Espectroscopia de RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) - δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural) do β -sitosterol:

37,3 (CH_2 ; C-1), 31,8 (CH_2 ; C-2) 72,0 (CH_2 ; C-3) 42,5 (CH_2 ; C-4), 141,0 (C; C-5), 121,9 (CH; C-6), 32,1 (CH_2 ; C-7) 31,9 (CH_2 ; C-8) 50,2 (CH_2 ; C-9) 36,4 (CH_2 ; C-10) 21,2 (CH_2 ; C-11) 39,9 (CH_2 ; C-12) 42,5 (CH_2 ; C-13) 57,0 (CH_2 ; C-14) 24,5 (CH_2 ; C-15) 28,5 (CH_2 ; C-16) 56,2 (CH_2 ; C-17) 12,2 (CH_3 ; C-18) 19,4 (CH_3 ; C-19) 35,8 (CH_2 ; C-20) 19,2 (CH_3 ; C-21) 34,2 (CH_2 ; C-22) 26,4 (CH_2 ; C-23) 46,1 (CH_2 ; C-24) 29,1 (CH_2 ; C-25) 19,4 (CH_3 ; C-26) 18,9 (CH_3 ; C-27) 23,1 (CH_2 ; C-28) 12,1 (CH_3 ; C-29).

Espectroscopia de RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) - δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural) do estigmasterol:

37,5 (CH_2 ; C-1), 31,9 (CH_2 ; C-2) 72,0 (CH_2 ; C-3) 38,5 (CH_2 ; C-4), 141,0 (C; C-5), 121,9 (CH; C-6), 32,2 (CH_2 ; C-7) 31,9 (CH_2 ; C-8) 50,2 (CH_2 ; C-9) 36,7 (CH_2 ; C-10) 21,2 (CH_2 ; C-11) 39,9 (CH_2 ; C-12) 42,4 (CH_2 ; C-13) 57,1 (CH_2 ; C-14) 24,5 (CH_2 ; C-15) 28,9 (CH_2 ; C-16) 56,3 (CH_2 ; C-17) 12,3 (CH_3 ; C-18) 19,4 (CH_3 ; C-19) 40,7 (CH_2 ; C-20) 21,3 (CH_3 ; C-21) 138,5 (CH_2 ; C-22) 129,5 (CH_2 ; C-23) 51,8 (CH_2 ; C-24) 31,9 (CH_2 ; C-25) 19,0 (CH_3 ; C-26) 21,3 (CH_3 ; C-27) 25,4 (CH_2 ; C-28) 12,5 (CH_3 ; C-29).

GS -5

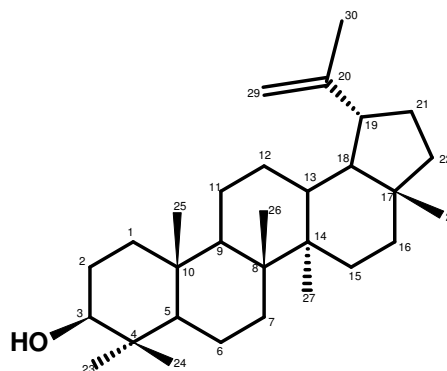
Nome: 3 β -Hidroxilup-20(29)-eno (Lupeol)

Fórmula molecular: C₃₀H₅₀O

Massa Molecular: 426 u.m.a.

Aspecto: Sólido branco amorfo

Solubilidade: Clorofórmio (CHCl₃)



Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) - δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração):

4,69 e 4,57 (s, H-29); 3,19 (dd, H-3); 1,69, 1,04, 0,97, 0,95, 0,84, 0,79, 0,77 (s, H-30, 26, 23, 27, 25, 28, 24).

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃) - δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural):

38,9 (CH₂; C-1), 27,6 (CH₂; C-2) 79,2 (CH; C-3), 39,1 (C; C-4), 55,6(CH; C-5), 18,6 (CH₂; C-6), 34,5 (CH₂; C-7), 41,0 (C; C-8), 50,7 (CH; C-9), 37,4 (C; C-10), 21,3 (CH₂; C-11), 25,4 (CH; C-12), 38,3 (C; C-13), 43,1 (C; C-14), 27,7 (CH₂; C-15), 35,9 (CH₂; C-16), 43,2 (C; C-17), 48,6 (CH; C-18), 48,2 (CH₂; C-19), 151,2 (C; C-20), 30,1 (CH₂; C-21), 40,2 (CH₂; C-22), 28,2 (CH₃; C-23), 15,6 (CH₃; C-24), 16,3 (CH₃; C-25), 16,2 (CH₃; C-26), 14,7 (CH₃; C-27), 17,6 (C; C-28), 109,5 (CH₃; C-29), 19,5 (CH₃; C-30).

GS -6

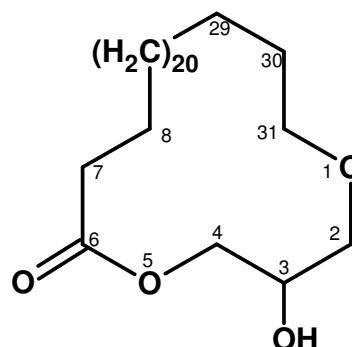
Nome: 3-hidroxi-1,5-dioxaciclohentriacontan-6-ona

Fórmula molecular: C₂₉H₅₆O₄

Massa Molecular: 468 u.m.a.

Aspecto: Sólido branco amorfo

Solubilidade: Piridina (C₅H₅N)



Espectroscopia de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) - δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração):

4,73 (dd, J= 1,3 e 4,4 Hz, H-4) 4,67 (dd, J= 1,3 e 6,3 Hz, H-4), 4,47 (q, H-3), 4,14 (dd, J= 1,4 e 5,4 Hz, H-2), 3,90 (td, J= 1,3 e 6,5 Hz, H-31), 2,38 (t, J= 6,9 Hz, H-7), 1,77 (q, J= 7,5 Hz, H-30), 1,66 (q, J= 6,7 Hz, H-8), 1,53 (q, J= 6,9 Hz, H-29), 1,30 (m, 40H).

Espectroscopia de RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃) - δ (padrão de hidrogenação, correlação estrutural):

170,3 (C; C-6), 71,4 (CH; C-3), 67,2 (CH₂; C-4), 64,8 (CH₂; C-2), 62,6 (CH₂; C-31), 34,9 (CH₂; C-7), 34,2 (CH₂; C-30), 27,0 (CH₂; C- 29), 25,8 (CH₂; C8), 30 (CH₂; C-9 a 28).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography**. Estados Unidos: Allured Publishing Co, 2001.

AHMAD, V. U.; ATTA-UR-RAHMAN. **Handbook of Natural Products Data – Pentacyclic Triterpenoids**. New York: Elsevier, 1994. 2 v.

ALAM, M. S. *et al.* Oleanen and stigmasterol derivates from *Ambroma augusta*. **Phytochemistry**, v. 41, n. 4, p. 1197-1200, 1996.

ALBUQUERQUE, R. J. *et al.* Nematicidal and larvicidal activities of the essential oils from aerial parts of *Pectis oligocephala* and *Pectis apodocephala* Baker. **An Acad Bras Cienc**, v. 79, n. 2, p. 209-213, 2007.

ALI, N. I. *et al.* Nematicidal activity of some strains of *Pseudomonas* spp. **Soil and Biol. & Biochem.**, v. 34, p. 1051-1058, 2002.

AL-HAZIMI, H. M. G.; MIANA, G. A.; DEEP, M. S. H. Terpenoids from *Salvia lanigera*. **Phytochemistry**, v. 26, n. 4, p. 1091-1093, 1987.

ALVES, H. M.; *et al.* Triterpenoids isolated from *Machaerium incorruptibile*. **Phytochemistry**, v. 5, n. 6, p. 1327-1330, 1966.

ANDRADE NETO, M. **Contribuição ao conhecimento químico de *Pilocarpus spicatus* e *pilocarpus trachyllophus***. 1990. 130f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

ANDRADE NETO, M. **Contribuição ao conhecimento químico de *Pilocarpus* spp.** 1997. 288f. Tese (Doutorado em Química Orgânica), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

ANDRADE NETO, M. *et al.* Nematicidal activity of the essential oils from *Pilocarpus microphyllus* Stapf (Rutaceae). **Nat Prod Com.**, v. 1, n. 6, p. 469-473, 2006.

BECKER, R. Nutritional quality of the fruit from the chanar tree (*Geoffroea decorticans*). **Ecology of Food and Nutrition**, v. 3, p. 91-97, 1983.

BEHNKE, J.; POUCHERT, C. J. **The Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT NMR Spectra**. USA: Aldrich Chemical Co., 1995.

BEZERRA, J. N. S. **Composição Química, Atividade Fitonemática e Inseticida de Tipi (*Petiveria alliacea*)**. 2006. 111f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

BRAGA, R. **Plantas do Nordeste, Especialmente do Ceará**. 3. ed. Fortaleza: Esam, 1976.

CORRÊA, M. P. **Dicionário das Plantas Úteis do Brasil**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1984. v. 6.

COYNE, T. *et al.* Diabetes mellitus and serum carotenoids: findings of a population-based study in Queensland, Australia. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 82, p. 685-693. 2005.

DOYLE, J. J. Phylogenetic Perspectives on Nodulation: Evolving Views of Plants and symbiotic Bacteria. **Trend in Plants Science – Review**. v. 13, n. 12 p. 473-478, 1998.

DOYLE, J. J. *et al.* A phylogeny of the chloroplast gene *rbcL* in the Leguminosae: taxonomic correlations and insights into the evolution of nodulation. **American Journal of Botany** v. 84, n. 4, p. 541–554. 1997.

FARIA, R. A. P. G. **Estudo Químico de *Bauhinia forficata* Link**. 2003. 153f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

FRASER, M. L.; LEE, A. H.; BINNS, C. W. Lycopene and prostate cancer: emerging evidence. **Expert. Rev. Anticancer Ther.**, v. 5, p. 847-854, 2005.

GONÇALVES, F. J. T. **Atividade Antagonista de Óleos Essenciais sobre o Nematóide das Galhas Meloidogyne incógnita (KOFID & WHITE) CHITWOOD.** 2003. 28f. Monografia (Graduação em Agronomia), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

GOTTLIEB, O. R.; MAGALHÃES, M. T. Modified distillation trap. **Chemist Analyst**, v. 49, p. 114, 1960.

HICHRI, F. *et al.* Antibacterial activities of a few prepared derivatives of oleanolic acid and of other natural triterpenic compounds. **Comptes Rendus Chimie**, v. 6, n. 4, p. 473-483, 2003.

KILLEEN, T. J.; GARCIA, E.; BECK, S. G. **Guia de Arboles de Bolivia.** La Paz: Quipus SRL, 1993.

KIM, S. R. *et al.* Flavonoids of Inula britannica protect cultured cortical cells from necrotic cell death induced by glutamate. **Free Radical Biol. Med.**, v. 32, n. 7, p. 596-604, 2002.

KRINSKY, N. I.; LANDRUM, J. T.; BONE, R. A. Biologic mechanisms of the protective role of lutein and zeaxanthin in the eye. **Annu Rev Nutr.** v.23, p. 171-201, 2003.

LAMARQUE, ALICIA L. *et al.* Chemical evaluation of Geoffroea decorticans seeds as source of oil and protein. **Catedra de Quimica Organica**, v. 51, n. 4, p. 241-243, 2000.

LIU, H.; OLSEN, C. E.; CHRISTENSEN, S. B. Tethered Lipids from Thapsia garganica. **Journal of Natural Products**, v. 67, n. 9, p. 1439-1440, 2004.

LORDELLO, L. G. E.; **Nematóides de Plantas Cultivadas.** 8. ed. São Paulo: Nobel, 1992.

MACARI, P. A. T.; EMERENCIANO, V. P.; FERREIRA Z. M. G. S. Identificação dos triterpenos de *Miconia albicans* Triana através de análise por microcomputador. **Química Nova**, v. 13, n. 4, p. 260-262, 1990.

MAESTRI, D. M. *et al.* Compositional Studies of Seeds and Fruits from Two Varieties of *Geoffroea decorticans*. **J of Food Comp and Anal.** v. 14, n. 6, p. 585-590, 2001.

MAESTRI, D. M. *et al.* Seed compositional studies of some species of Papilionoideae (Leguminosae) native to Argentina. **J Sci Food Agric.** v. 82, p. 248-251, 2002.

MARDER, M.; PALADINI, A. C. GABAA-receptor ligands of flavonoid structure. **Curr. Top. Med. Chem.**, v. 2, p. 853-863, 2002.

MATOS, F. J. A. **O Formulário Fitoterápico do Professor Dias da Rocha.** 2. ed. Fortaleza: UFC, 1997.

MOREIRA, J. F. **Contribuição ao Conhecimento Químico de Plantas do Nordeste do Brasil:** cordia curassavica Jacq. R & S e cordia piauhiensis Fresen. 2001. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

MULLIN, B. A. *et al.* Root-Knot nematodes associated with beans in Coombia and Peru and related yield loss. **Plant Disease**, v. 75, p. 1208-1211, 1991.

NAVES, R. L.; CAMPOS V. P.; SOUZA, R. M. Filtrados de Culturas Bacterianas Endofíticas na Motilidade, Mortalidade e Eclosão de Juvenis de Segundo Estágio de *Meloidogyne javanica*. **Fitopatol. Bras.** v. 29, n. 4, p. 384-388, 2004.

PATHAK, D.; PATHAK, K.; SINGLA, A. Flavonoids as medical agents - recent advances. **Fitoterapia**, v. 62, p. 317-389, 1991.

ROMERO, N. L. **Contribuição ao Conhecimento Químico do Gênero *Pilocarpus*: *Pilocarpus microphyllus* Stapf. e *Pilocarpus carajaensis* Skorupa.** 2005. 306f. Tese (Doutorado em Química Orgânica), Universidade Federal do Ceará.

ROSSO, V. V.; MERCADANTE, A. Z. Identification and Quantification of Carotenoids, By HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian Fruits. **J. of Agric. And Food Chem.** v. 55, p. 5062-5072, 2007.

SALVAT, A. *et al.* Antimicrobial activity in methanolic extracts of several plant species from northern Argentina. **Phytomedicine**, v. 11, n. 2-3, p.230-234, 2004.

SILVA, RAUL; DE RUIZ, ROSA E. L.; RUIZ, SOHAR O. Phytochemical study of *Geoffroea decorticans* (Gill. ex Hook. et Arn.) Burk., Leguminosae (Fabaceae) fruits. **Acta Farmaceutica Bonaerense**, v. 18, n. 3, p. 217-219, 1999.

SILVA, R. A.; LOPEZ R., ROSA E.; RUIZ, S. O. Phytochemical study of *Geoffroea decorticans* (Gill. ex Hook. et Arn) Burk. Leguminosae (Fabaceae) flowers. **Acta Farmaceutica Bonaerense** , v. 23, n. 4, p.524-526, 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

STAHL, W.; SIES, H. Bioactivity and protective effects of natural carotenoids. **Biochim. Biophys. Acta - Mol. Basis Dis**, v. 1740, n. 02, p.101-107, 2005.

THIRUGNANASAMBANTHAN, P. *et al.* Analgesic activity of certain flavone derivatives: a structure-activity study. **J. Ethnopharmacol.**, v. 28, p. 207-214, 1990.

TSAI, B. Y.; WEST, J.; VAN GUNDY, S. D.; Screening Plants for Nematicidal Agents. In: KUBU, I.; JACOBSON, M. **Phytochemical Pesticides**, v. 11, p. 1-26, 1991.

VAN DEN BERG, H. *et al.* The potential for the improvement of carotenoids levels in foods and the likely systemic effects. **J. Sci. Food Agric.**, v. 80, p. 880-912, 2000.

VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. Ácidos Graxos Naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**. v. 19, n. 4, p. 400-407, 1996.

VIEIRA, F. **Doenças e Pragas do Feijoeiro**. Imprensa Universitária – Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, 1993.

VILA, J. *et al.* Prenylisoflavanones from *Geoffroea Decorticans*. **Phytochemistry**, v. 49, p. 2525-2528, 1998.

VOUTQUENNE, L. *et al.* Cytotoxic polyisoprenes and glycosides of long-chain fatty alcohols from *Dimocarpus fumatus*. **Phytochemistry** v. 50, p. 63-69, 1999.