

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DOS RESÍDUOS
MADEIREIROS DE *Andira parviflora*, *Dipteryx odorata* e *Swartzia
laevicarpa* (Fabaceae)**

MAURO GALUCIO GARCIA

Manaus-AM

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MAURO GALUCIO GARCIA

**ESTUDO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DOS RESÍDUOS
MADEIREIROS DE *Andira Parviflora*, *Dipteryx odorata* e *Swartzia
laevicarpa* (Fabaceae)**

Mestrando: Mauro Galucio Garcia (Bolsista CNPq)

Orientadora: Maria da Paz Lima (INPA)

Coorientadora: Claudete Catanhede do Nascimento (INPA)

Manaus-AM

2013

RESUMO

Palavras-chave: Resíduos madeireiros, isoflavonoides, CLAE-EFS-RMN.

Durante o processo de beneficiamento da madeira, aproximadamente 70% torna-se lixo, geralmente descartado em locais inadequados causando grandes problemas ambientais. Na tentativa de amenizar esses problemas e na busca de aproveitamento dos resíduos sólidos têm surgido propostas como a produção de pequenos objetos a qual é uma forma sócio-econômica de agregar valor aos resíduos. Por meio de estudos fitoquímicos dos resíduos, a presente proposta visou proporcionar o conhecimento químico de madeiras das espécies de família Fabaceae *Dipteryx odorata* (cumaru), *Swartzia laevis* (saboarana) e *Andira parviflora* (sucupira-vermelha). Os extratos orgânicos foram fracionados por cromatografia em coluna (CC). O fracionamento do extrato diclorometano dos resíduos de *S. laevis* resultou no isolamento de 8-hidroxi-3,4,9,10-tetrametoxipterocarpano. O extrato metanólico de *D. odorata* fracionado em CC forneceu 4 isoflavonas: 8-O-metilretusina, cladastrina, 7,3'-dihidroxi-8,4'-dimetoxiisoflavona e a inédita 7,3'-dihidroxi-5,6,4'-trimetoxiisoflavona. Os fracionamentos dos extratos metanólico do alburno de *A. parviflora* em CC forneceu a isoflavona genisteína e do cerne o isolamento de 7,5',6'-trihidroxi-4'-metoxiisoflavona e biochanina A, ambas purificadas por recristalização. A água-mãe resultante desta última foi avaliada a técnica hifenada CLAE-EFS-RMN, levando ao isolamento e identificação das substâncias 3,8-dihidroxi-9-metoxipterocarpano, 8-dihidroxi-9-metoxipterocarpano, nissolina, medicarpina, biochanina A e o inédito bipterocarpano medicarpina-secundiflorol I (C-3→O-C-3'). Nesse estudo identificou-se por técnicas espectroscópicas flavonóides (isoflavona, isoflavona e pterocarpano) típicos da família Fabaceae.

ABSTRACT

Key words: Wood waste, Isoflavonoids, HPLC-SPE-NMR

During wood processing by timber industry around 70% of lumber becomes unusable (garbage), which usually is thrown away at inappropriate places, causing environmental troubles. In attempt to assuage this problem and trying harnessing the underused waste, some proposals have been emerged, like the use of these residues to produce handcrafts which reduces the waste of wood and adds a great value to a thing that is seen as a trash. Other proposal is the present study, which proposed the phytochemical study of three timber species of Fabaceae family: *Dipteryx odorata* (cumaru), *Swartzia laevis* (saboarana) e *Andira parviflora* (sucupira-vermelha), contributing for the knowledge of the chemical constituents of the wood, and in search for secondary metabolites with biological activity or chemical relevance. The organic crude extracts were fractionated by chromatography column (CC). The fractionation of the dichloromethane extract from residues of *S. laevis*, resulted in the isolation of 8-hydroxy-3,4,9,10-tetramethoxypterocarpan. The methanolic extract of *D. odorata* fractionated in CC led the isolation of four isoflavones: 8-O-metilretusin, cladrastrin, 7,3'-dihydroxy-8,4'-dimethoxy-isoflavone and the 7,3'-dihydroxy-5,6,4'-trimethoxy-isoflavone, this last one is reported for the first time. The fractionation of the methanolic extract of the alburnum of *A. parviflora* in CC led the isolation of the isoflavone genistein, and in the methanolic extract of *A. parviflora*'s core were isolated the 7,5',6'-trihydroxy-4'-methoxy-isoflavan and biochanin A. The resulting mother liquor of biochanin A, was evaluated by HPLC-EFS-NMR, leading to the isolation and identification of substances 3,8-dihydroxy-9-methoxypterocarpan, 8-dihydroxy-9-methoxypterocarpan, nissolin, medicarpin, biochanin A and the novel bipterocarpan medicarpin secundiflorol-I (OC 3 → C-3'). In this work were identified by spectroscopic techniques flavonoids (isoflavone, isoflavan and pterocarpan) typical of the Fabaceae family.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Pterocarpanoides relatados no gênero <i>Swartzia</i>	24
Tabela 2. Saponinas isoladas no gênero <i>Swartzia</i>	32
Tabela 3. Ácidos graxos identificados no óleo fixo das amêndoas de <i>D. lacunifera</i>	40
Tabela 4. Metabólitos secundários reportados no gênero <i>Andira</i>	51
Tabela 5. Reunião das frações de SLD	67
Tabela 6. Reunião das frações de SLD-9H	69
Tabela 7. Reunião de frações de DOH	72
Tabela 8. Reunião de frações de DOMAD	75
Tabela 9. Reunião das frações de DOMAD-9	76
Tabela 10. Reunião das frações da coluna de DOMAD-9-12	77
Tabela 11. Reunião das frações de DOMAD-9-12-6C	79
Tabela 12. Reunião das frações de AAPM	82
Tabela 13. Reunião das frações de AAPM-13	82
Tabela 14. Reunião das frações de AAPM-13-7	82
Tabela 15. Reunião das frações de CAPM	87
Tabela 16. Reunião das frações de CAPM-9	87
Tabela 17. Reunião das frações de CAPM-9-15	87
Tabela 18. Reunião de frações de CAPM-11	88
Tabela 19. Reunião de frações de CAPM-11-2	88
Tabela 20. Valores de ^1H , ^{13}C e correlações encontradas no HSQC e HMBC de SLD9s	96
Tabela 21. Dados espectroscópicos de DO9a e RMN ^{13}C da literatura	103
Tabela 22. Deslocamento de RMN ^1H , ^{13}C , HMBC de DO9b	109

Tabela 23. Dados de RMN ^1H , HSQC, HMBC de 4 DO9c e RMN ^{13}C da literatura	115
Tabela 24. Dados de RMN ^1H , HSQC e HMBC de DO9d	119
Tabela 25. Dados de ressonância magnética de CAPM-11a e RMN ^{13}C da literatura	125
Tabela 26. Dados de RMN ^1H , HMBC e HSQC de CAPM-9a	130
Tabela 27. Dados de RMN ^1H , HMBC, HSCQ de AAP13a e RMN ^{13}C da literatura	136
Tabela 28. Dados de RMN ^1H e HSQC de MA e comparação com a literatura	141
Tabela 29. Dados de RMN ^1H , HSQC e HMBC de MB	145
Tabela 30. Dados de correlações no HMBC de MD	151
Tabela 31. Dados de correlações no HMBC de MD	152
Tabela 32. Dados de RMN ^1H , HSQC e HMBC de ME	157
Tabela 33. Dados de RMN ^1H , HSQC e HMBC de MF	162

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição espacial das espécies da família Fabaceae no mundo	21
Figura 2. Distribuição das espécies do gênero <i>Swartzia</i> no mundo	23
Figura 3. Estrutura das saponinas encontradas no gênero <i>Swartzia</i>	31
Figura 4. Foto da árvore Saboarana (<i>Swartzia laevicarpa</i>)	37
Figura 5. Mapa da distribuição das espécies de <i>Diteryx</i> no globo	39
Figura 6. Muda de <i>Dipteryx odorata</i>	45
Figura 7. Mapa da distribuição espacial das espécies do gênero <i>Andira</i>	49
Figura 8. Cromatograma da amostra CAPM-9-15-7 e os picos “trapeados”	90
Figura 9. Espectro de RMN ^1H de SLD9s	97
Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C de SLD9s	98
Figura 11. Mapa de correlação HSQC de SLD9s	99
Figura 12. Mapa de correlação HMBC de SLD9s	100
Figura 13. 8-hidroxi-3,4,9,10-tetrametoxipterocarpano (SLD9s)	95
Figura 14. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, Acetona-d 6) de DO9a	104
Figura 15. Espectro RMN ^{13}C de DO9a	105
Figura 16. Mapa de correlação HSQC de DO9a	106
Figura 17. Mapa de correlação HMBC de DO9a	107
Figura 18. Estrutura da 8-O-metilretusina (DO9a)	102
Figura 19. Espectro de RMN ^1H de DO9b	110
Figura 20. Mapa de correlação HSQC de DO9b	111
Figura 21. Mapa de correlação HMBC de DO9b	112
Figura 21a. Ampliação do mapa de correlação HMBC de DO9b	113
Figura 22. Estrutura da substância DO9b (cladrastina)	109

Figura 23. Espectro de RMN ¹ H de DO9c	116
Figura 24. Espectro de HSQC de DO9c	117
Figura 25. Estrutura da 7,3'-dihidroxi-8,4'-dimetoxi-isoflavona substância DO9c	114
Figura 26. Espectro de RMN ¹ H de DO9d	120
Figura 27. Mapa de correlação HSQC de DO9d	121
Figura 28. Mapa de correlação HMBC de DO9d	122
Figura 28a. Ampliação do mapa de correlação HMBC de DO9d	123
Figura 29. Estrutura da substância DO9d	119
Figura 30. Espectro de RMN ¹ H de CAPM-11a	126
Figura 31. Mapa de correlação HSQC de CAPM-11a	127
Figura 32. Mapa de correlação HMBC de CAPM-11a	128
Figura 33. Estrutura de CAPM-11a	124
Figura 34. Espectro de RMN ¹ H CAPM-9a	130
Figura 35. Mapa de correlação HSQC de CAPM-9a	132
Figura 36. Mapa de correlação HMBC de CAPM9a	133
Figura 37. Estrutura de CAPM-9a	130
Figura 38. Espectro de RMN ¹ H de AAP13a	137
Figura 39. Mapa de correlação HSQC de AAP13a	138
Figura 40. Mapa de correlação HMBC de AAP13a	139
Figura 41. Estrutura da AAP13a (genisteína)	135
Figura 42. Espectro de RMN ¹ H de MA	142
Figura 43. Mapa de correlação HSQC de MA	143
Figura 44. Estrutura proposta para MA	140
Figura 45. Espectro de RMN ¹ H de MB	146
Figura 46. Mapa de correlação HSQC de MB	147

Figura 47. Mapa de correlação HMBC de MB	148
Figura 48. Estrutura de MB	145
Figura 49. Espectro de RMN ¹ H de MD	153
Figura 50. Mapa de correlação HSQC de MD	154
Figura 51. Mapa de correlação HMBC de MD	155
Figura 52. Estrutura proposta para a substância MD	150
Figura 53. Espectro de RMN ¹ H de ME	158
Figura 54. Mapa de correlação HSQC de ME	159
Figura 55. Mapa de contorno HMBC de ME	160
Figura 56. Estrutura da medicarpina (ME)	157
Figura 57. Espectro de RMN ¹ H de MF	163
Figura 58. Mapa de correlação HSQC de MF	164
Figura 59. Mapa de correlação HMBC de MF	165
Figura 60. Estrutura da biochanina A (MF)	161

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Obtenção dos extratos da amostra de <i>Swartzia laevicarpa</i> (saboarana)	64
Esquema 2. Esquema de maceração de <i>Dipteryx odorata</i> , cerne e alburno de <i>Andira parviflora</i>	65
Esquema 3. Fracionamento cromatográfico de SLD	66
Esquema 4. Purificação de 1 (SLD 9s) e filtração em celulose da fração SLD-9H	68
Esquema 5. Partição do extrato SLM em CH ₂ Cl ₂ e Acetato de Etila	70
Esquema 6. Fracionamento do extrato DOH	72
Esquema 7. Partição do extrato metanólico de <i>Dipteryx odorata</i>	74
Esquema 8. Fracionamento de DOMAD em sílica gel	75
Esquema 9. Fracionamento cromatográfico de DOMAD-9	76
Esquema 10. Fracionamento da fração DOMAD-9-12-6	78
Esquema 11. Coluna cromatográfica de DOMAD-9-12-6C	78
Esquema 12. Fracionamento do extrato metanólico do alburno <i>Andira parviflora</i>	81
Esquema 13. Fracionamento exploratório do extrato metanólico do cerne <i>A. parviflora</i>	84
Esquema 14. Fracionamento de CAPM-9 e isolamento da substância 7	85
Esquema 15. Fracionamento de CAPM-11 e isolamento da substância 8	86

LISTA DE QUADROS E LISTAS

Quadro 1. Estruturas dos pterocarpanoides isolados no gênero <i>Swartzia</i>	25
Quadro 2. Isoflavonoides presentes no gênero <i>Swartzia</i>	28
Quadro 3. Terpenoides isolados no gênero <i>Swartzia</i>	34
Quadro 4. Esteroides e estilbeno isolados no gênero <i>Swartzia</i>	35
Quadro 5. Metabólitos secundários isolados em <i>Swartzia laevicarpa</i>	38
Quadro 6. Metabólitos secundários isolados no gênero <i>Dipteryx</i>	41
Quadro 7. Substâncias identificadas na espécie <i>D. odorata</i>	46
Quadro 8. Metabólitos secundários reportados no gênero <i>Andira</i>	53
Quadro 9. Substâncias isoladas em <i>A. parviflora</i>	57
Lista 1. Nome das famílias que pela similaridade genética são consideradas Fabaceae	21
Lista 2. Sinonímias botânicas de <i>Swartzia laevicarpa</i>	36
Lista 3. Sinonímias botânicas da espécie <i>Dipteryx odorata</i>	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAPH:	Extrato hexânico do alburno de <i>Andira parviflora</i>
AAPM:	Extrato metanólico do alburno de <i>Andira parviflora</i>
AcOEt:	Acetato de etila
APG III:	Angiosperm Phylogeny Group
Å:	Ångström
α -Rhm:	Alfa-raminosil
β -Glc:	Beta-glicopiranosil
β -Xyl:	Beta-xilopiranosil
CAPH:	Extrato hexânico do cerne de <i>Andira parviflora</i>
CAPM:	Extrato metanólico do cerne de <i>Andira parviflora</i>
CC:	Cromatografia em Coluna
CCD:	Cromatografia em Camada Delgada
cm:	Centímetro
d:	Dubleto
dd:	Duplo dubleto
ddd:	Duplo duplo dubleto
DOH:	Extrato hexânico de <i>Dipteryx odorata</i>
DOM:	Extrato metanólico de <i>Dipteryx odorata</i>
h:	Altura
δ :	Deslocamento químico em parte por milhão

<i>J</i> :	Constante de acoplamento
θ :	Diâmetro
Hz:	Hertz
HSQC:	<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
HMBC:	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
IC ₅₀ :	Concentração mínima inibitória da metade do máximo
IC ₁₀₀ :	Concentração mínima inibitória do máximo
uL:	Microlitro
mm:	Milimetro
μm :	Micrometro
nm:	Nanometro
MeOH:	Metanol
m:	Multipleto
NP-PEG:	Difenilboriloxietilamina-Polietilenoglicol
SLH:	Extrato hexânico de <i>Swartzia laevis</i>
SLD:	Extrato diclorometânico de <i>Swartzia laevis</i>
SLM:	Extrato metanólico de <i>Swartzia laevis</i>
SLMA:	Fase acetato da partição do extrato metanólico de <i>S. laevis</i>
SLMD:	Fase diclorometânica da partição do extrato metanólico de <i>S. laevis</i>
UV:	Ultravioleta
MeOD:	Metanol-d ₄

RMN:	Ressonância Magnética Nuclear
Rf:	Razão de frente do solvente/ fator de retardamento
s:	Singleto
t:	Tripleto
CLAE:	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
EFS:	Extração em Fase Sólida.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 A problemática do desperdício de resíduos madeireiros	19
1.2 A família Fabaceae Lindley	20
1.3 O gênero <i>Swartzia</i> Schreb	22
1.3.1 Flavonoides de <i>Swartzia</i>	23
1.3.2 Saponinas de <i>Swartzia</i>	30
1.3.3 Terpenoides e outros metabólitos secundários isolados de <i>Swartzia</i>	33
1.3.4 <i>Swartzia laevicarpa</i> Amshoff	36
1.4 O gênero <i>Dipteryx</i> Schreber	39
1.4.1 <i>Dipteryx odorata</i> (Aubl.) Willd	43
1.5 O gênero <i>Andira</i> Lam	48
1.5.1 Aspectos químicos e biológicos do gênero <i>Andira</i> Lam	49
1.5.2 <i>Andira parviflora</i> Ducke	57
2. OBJETIVO	58
2.1 Objetivo geral	59
3. EXPERIMENTAL	60
3.1 Materiais utilizados	61
3.2 Equipamentos	62
3.3 Amostras dos resíduos madeireiros	63
3.3.1 Obtenção e identificação das espécies	63
3.3.2 Obtenção dos extratos brutos	63
3.4 Extratos de <i>Swartzia laevicarpa</i> (saboarana)	66
3.4.1 Fracionamento do extrato diclorometânico (SLD)	66

3.4.2 Fracionamento do extrato metanólico (SLM)	69
3.4.2.1 Fracionamento da fase diclorometânica (SLMD)	70
3.5 Extratos de <i>Dipteryx odorata</i> (cumaru)	71
3.5.1 Fracionamento do extrato hexânico (DOH)	71
3.5.2 Fracionamento do extrato metanólico (DOM)	73
3.6 Extratos de <i>Andira parviflora</i> (sucupira-vermelha)	80
3.6.1 Fracionamento do extrato metanólico do alburno (AAPM)	80
3.6.2 Fracionamento do extrato metanólico do cerne (CAPM)	83
3.6.2.1 O sistema CLAE-EFS-RMN	89
3.6.2.2 Aperfeiçoamento das condições cromatográficas para a análise e isolamento das substâncias da fração CAPM-9-15-7	89
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	91
4.1 Estruturas das substâncias identificadas	92
4.2 Identificação da substância isolada em <i>Swartzia laevicarpa</i>	94
4.2.1 Identificação da substância 1 codificada SLD9s	94
4.3 Identificação das substâncias isoladas em <i>Dipteryx odorata</i>	101
4.3.1 Identificação de DO9a	101
4.3.2 Identificação de DO9b	108
4.3.3 Identificação de DO9c (substância 4)	113
4.3.4 Identificação de DO9d substância 5	118
4.4 Identificação das substâncias isoladas no cerne de <i>Andira parviflora</i>	123
4.4.1. Identificação da substância CAPM-11a	123

4.4.2 Identificação de CAPM-9a	129
4.5 Identificação da substância isolada no alburno de <i>Andira parviflora</i>	134
4.5.1 Identificação da substância AAP13a	134
4.6 Identificação das substâncias MA, MB, MD, ME e MF isolados no CLAE-EFS-RMN	140
4.6.1 Identificação de MA	140
4.6.2 Identificação de MB	144
4.6.3 Identificação de MD	149
4.6.4 Identificação de substância ME	156
4.6.5 Identificação de MF	161
5. CONCLUSÃO	166
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	169

1. INTRODUÇÃO

1.1 A problemática do desperdício de resíduos madeireiros

A floresta Amazônica é uma das maiores e mais ricas florestas do mundo, sendo uma das regiões com maior biodiversidade do planeta. Porém, nos últimos anos, essa riqueza vem sofrendo crescentes ameaças, principalmente por causa do desmatamento, consequência do avanço da pecuária, cultivo de grãos e fibras, garimpo além da prática indiscriminada da extração de madeira (SOARES-FILHO et al., 2006). Dados do Projeto PRODES do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais indicam que no ano 2001, uma área de aproximadamente 6.418 km² foi desmatada na Amazônia Legal (INPE, 2010).

Outros problemas presentes no setor madeireiro é o descarte dos resíduos em locais inadequados, além do desperdício causado pelos baixos rendimentos no processo de beneficiamento da madeira. Segundo Clement e Higuchi (2006), apenas 30% de uma tora é aproveitada, ou seja, 70% tornam-se lixo urbano e rural no ato do processamento. Na tentativa de amenizar esses problemas têm surgido alguns projetos como a produção de pequenos objetos a partir de resíduos (sobras de madeira) proposta por Nascimento (2007), que é uma forma sócio-econômica de agregar valor a esses rejeitos. Outras propostas interessantes é a utilização dos resíduos de *Eucalyptus sp.* na produção de carvão ativado (COUTO, 2009) e o aproveitamento de resíduos madeireiros utilizando-os na produção de adubos orgânicos para a produção de cogumelos comestíveis da espécie *Lentinus strigosus* de ocorrência na Amazônia (CAMPOS e ANDRADE, 2011).

Na busca de agregação de valor a material descartado de madeira, Hayasida e Colaboradores (2008) conduziram estudos fitoquímicos em resíduos do cerne de pau-rainha (*Brosimum rubescens* Taubert, Moraceae), do qual obteve alto teor de xantiletina (2,35%), uma cumarina reportada por apresentar potencial biológico como atividades antiplaquetária (TENG et al., 1992), antifúngica (GODOY et al., 2005) e herbicida (ANAYA et al., 2005). No estudo realizado com alburno desta mesma espécie foram identificados o triterpeno 3β-

acetoxi-olean-12-eno-28-al e o esteroide β -sitosterol. É interessante destacar a diferença química entre essas duas partes da madeira, pois ficou evidenciada a ausência da xantiletina no alborno (HAYASIDA et al., 2011). Considerando a relevância dos estudos relatados acima, aliado a carência de estudos químicos e biológicos relacionados às espécies madeireiras com valor comercial, esse projeto visou o estudo fitoquímico de resíduos madeireiros das espécies de Fabaceae *Dipteryx odorata* (cumaru), *Swartzia laevis* (saboarana), *Andira parviflora* (sucupira-vermelha) para conhecimento do perfil químico.

1.2 A família Fabaceae Lindley

A família Fabaceae/Leguminosae com cerca 730 gêneros e mais de 19400 espécies é a terceira maior entre as angiospermas, perdendo apenas para Orchidaceae e Asteraceae. É subdividida em três subfamílias Faboideae (ou Papilionoideae), Caesalpinioideae e Mimosoideae, que são nomes consagrados das antigas famílias Mimosaceae, Caesalpinaceae e Fabaceae que segundo estudos mais recentes da APG III (MOBOT, 2012) foram reunidas na família Fabaceae/Leguminosae, além destas, outras famílias foram consideradas como sendo Fabaceae (Lista 1). Suas espécies estão amplamente distribuídas nas regiões tropicais e subtropicais do globo (Figura 1). Em relação à economia mundial é considerada a segunda família botânica mais importante, ficando atrás somente da família Poaceae. Entre as espécies de Fabaceae com maior destaque econômico, temos as leguminosas que apresentam suma importância na indústria alimentícia como *Glycine max* (soja), *Phaseolus vulgaris* (feijão), *Arachis hypogea* (amendoim), *Medicago sativa* (alfalfa), *Cicer arietinum* (grão de bico) (MOBOT, 2012; GUNN, 1984).

Lista 1. Nome das famílias que pela similaridade genética são consideradas Fabaceae

Sinonímias de Fabaceae				
Acaciaceae	Cassiaceae	Daleaceae	Inocarpaceae	Phaseolaceae
Aspalathaceae	Ceratoniaceae	Detariaceae	Leguminosae	Swartziaceae
Astragalaceae	Ciceraceae	Galedupaceae	Lotaceae	Tamarindaceae
Bauhiniaceae	Coronillaceae	Geoffroeeaceae	Mimosaceae	Trifoliaceae
Caesalpiniaceae	Dalbergiaceae	Hedysaraceae	Papilionaceae	Viciaceae

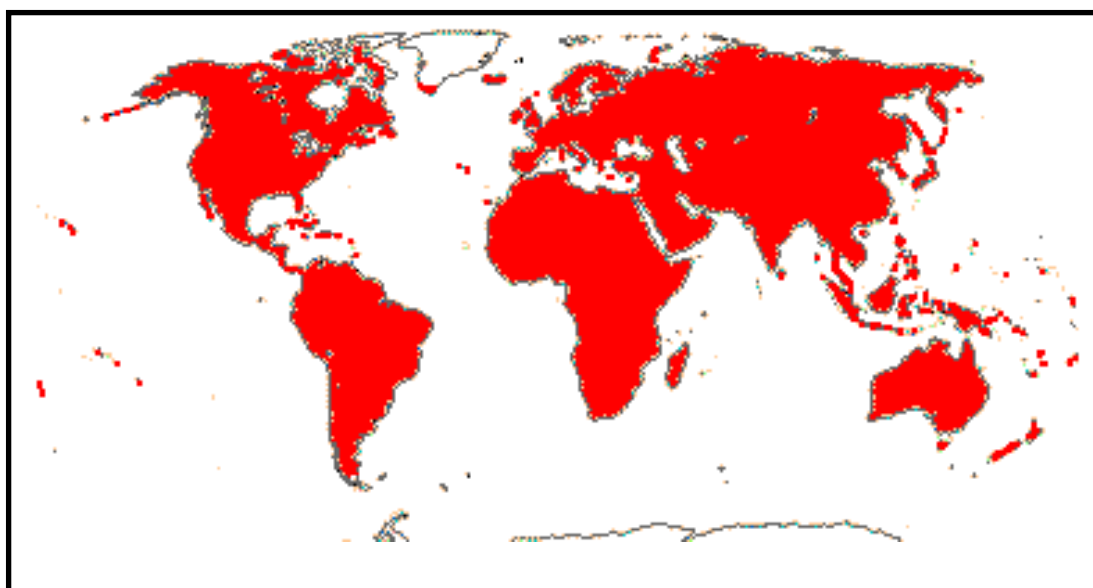


Figura 1. Distribuição espacial das espécies da família Fabaceae no mundo

Não bastasse, a família apresenta também um papel importante na nutrição dos solos de áreas agrícolas, pois as espécies da subfamília Faboideae (em sua maioria) apresentam nódulos nos quais ficam alojadas, em uma relação simbiótica, bactérias nitrificantes principalmente do tipo *Rhizobium*, que estão envolvidas no ciclo biogeoquímico do nitrogênio

e são elas que fixam N₂ nos nódulos presentes nas raízes (NIEUWENHUIS e NIEUWELINK 2003; SOUZA et al., 1994).

As espécies de Fabaceae apresentam um grande volume de estudos químicos e biológicos, principalmente em folhas, galhos, sementes e frutos sendo escassos os trabalhos com madeira. Quimicamente, a família caracteriza-se pela presença de flavonoides, alcaloides, lignanas, saponinas e terpenoides. Com destaque para o isoflavonoides que são quase restritos a família, e mais especificamente a subfamília Faboidea, com raras exceções de relatados em outras famílias.

1.3 O gênero *Swartzia* Schreb

É um gênero de plantas lenhosas de ocorrência na região neotropical do globo, principalmente em terras baixas desde a província de Nayarit, no México até o sul do Brasil no Rio Grande do Sul (Figura 2). Está inserida na subfamília Faboideae e possui cerca de 180 espécies distribuídas nos mais diversos biomas, porém são especialmente comuns e diversas nas florestas de terras baixas do norte da América do Sul, especialmente na Bacia Amazônica e Escudo das Guianas (TORKE e MANSANO, 2009).

Nos levantamentos químicos sobre este gênero foram encontrados relatos da presença de flavonoides, saponinas, terpenoides, cumarinas, isocumarinas, diidroisocumarinas, esteróides, estilbeno e cromona.



Figura 2. Distribuição das espécies do gênero *Swartzia* no mundo

1.3.1 Flavonoides de *Swartzia*

Entre os flavonoides isolados desse gênero predominam os isoflavonoides como isoflavonas, pterocarpanos, ptercarpenos, isoflavanona e isoflavana. Sendo os de maior frequência nos relatos encontrados os pterocarpanos, que são a segunda maior classe entre os isoflavonoides, perdendo em número apenas para as isoflavonas. No gênero *Swartzia*, os pterocarpanoides são relatados em estudos nas *S. laevicarpa*, *S. madagascariensis*, *S. ulei*, *S. apetala* e *S. leiocalycina* (Tabela 1). No cerne da espécie africana *S. madagascariensis* foram relatados pela primeira vez sete pterocarpanoides (**3-9**) (Quadro 1), além de 3 pterocarpanos já reportados na literatura (**1, 2 e 10**) (HARPER et al., 1969). Destes destacam-se a homopterocarpina (**1**) com relatos de atividade citotóxica frente a 5 linhagens de células cancerígenas, e a medicarpina (**3**) que induz a apoptose da células HL-60 (Linhagem de Leucemia Mielóide Aguda) (FALCÃO et al., 2005; MILITÃO et al., 2006).

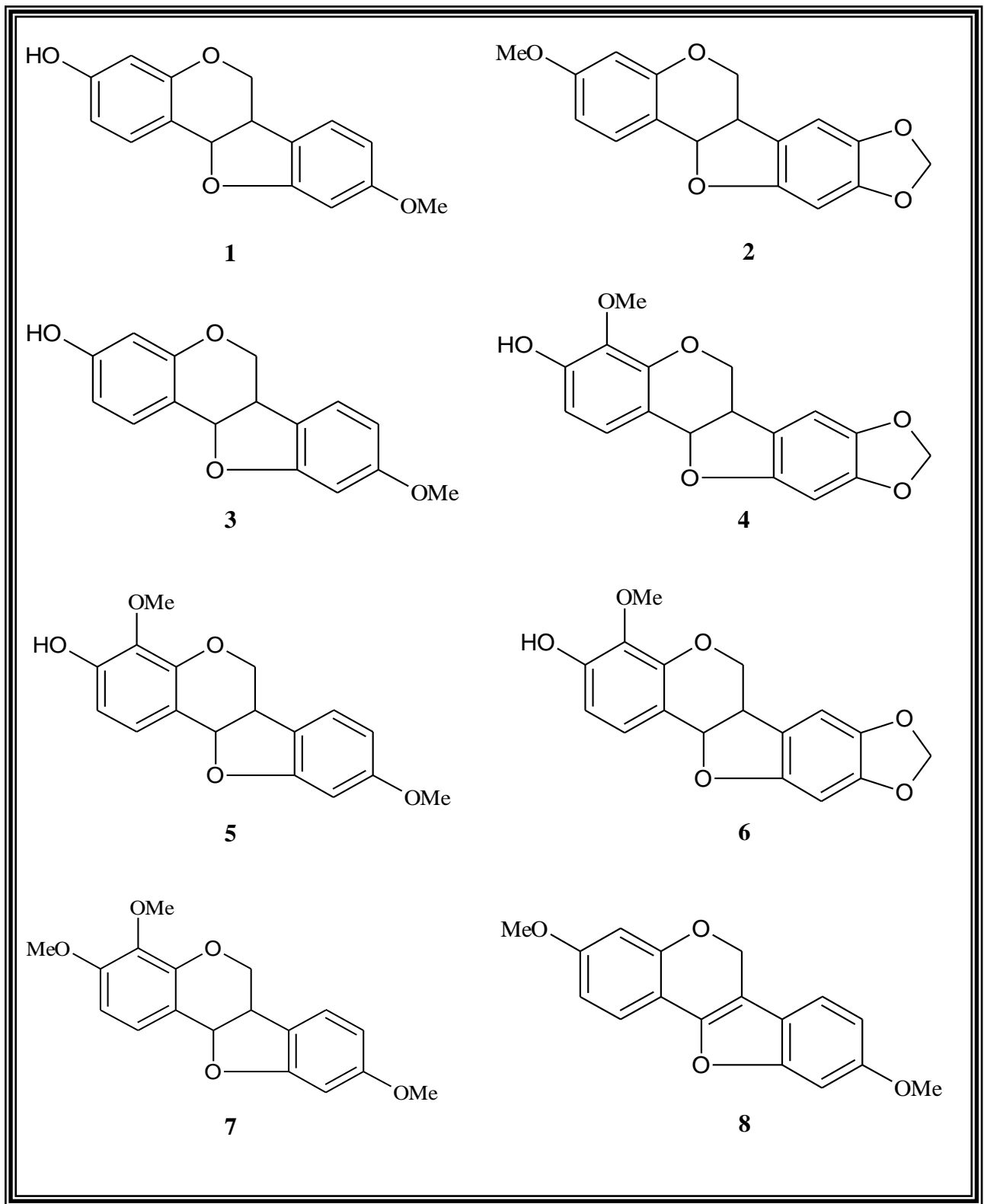
Outros tipos de pterocarpanoides foram reportados em *S. leiocanycina*, de onde foram isoladas as cumestonas 6-hidroxi-7-metoxi-11,12-metilenodioxi-cumestona (**13**) e a 6-

hidroxi-5,7-dimetoxi-11,12-metilenodioxo-cumestona (**14**), além dos compostos (**11-12**) (DONNELLY E FITZGERALD, 1971). Do tronco da espécie *S. ulei* houve apenas um relato de estudo químico na literatura no qual foi isolado o pterocarpeno (**15**) (FORMIGA et al., 1975).

Tabela 1. Pterocarpanoides relatados no gênero *Swartzia*

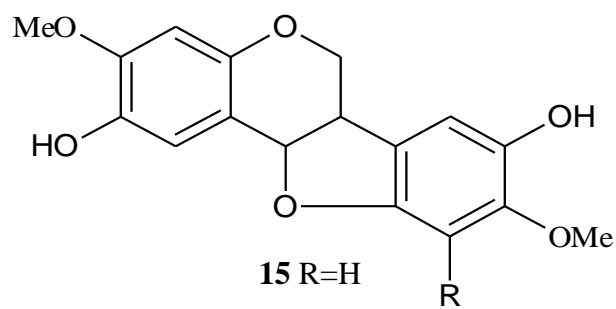
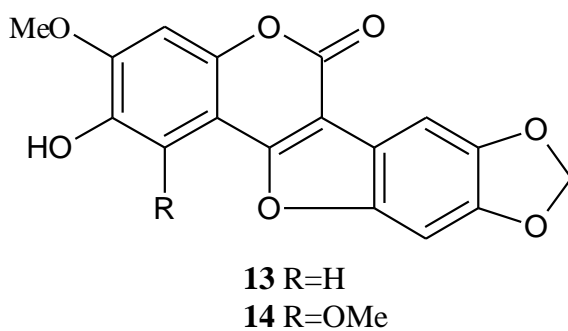
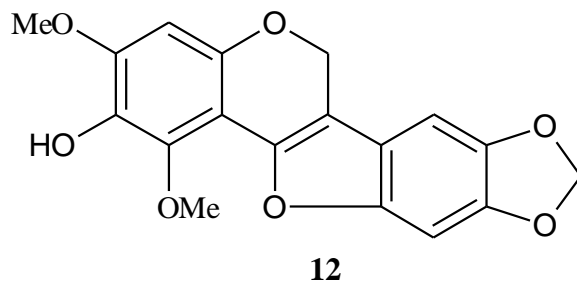
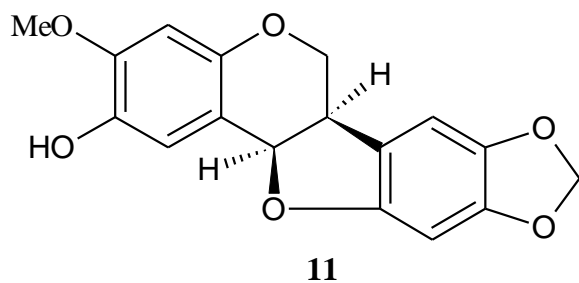
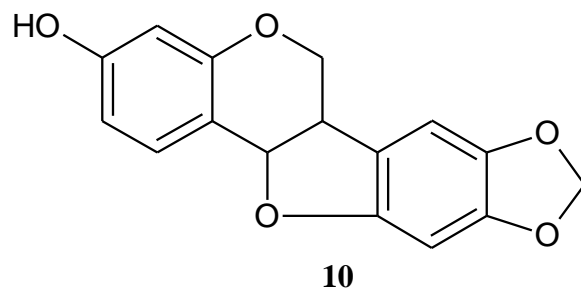
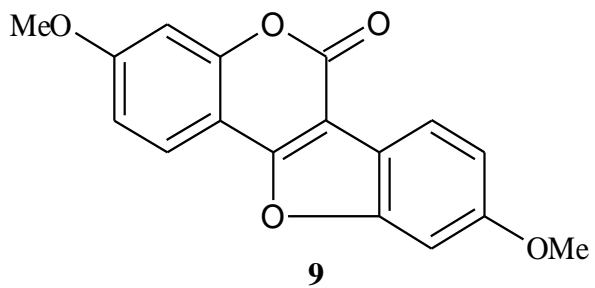
Nome da Substância	Espécies [Parte vegetativa]
Homopterocarpina (1)	<i>S. madagascariensis</i> [C]
Pterocarpina (2)	
Medicarpina (3)	
3-hidroxi-4-metoxi-8,9-metilenodioxo-pterocarpano (4)	
3-hidroxi-4,9-dimetoxi-pterocarpano (5)	
3,4-dimetoxi-8,9-metilenodioxo-pterocarpano (6)	
3,4,9-trimetoxi-pterocarpano (7)	
3,9-dimetoxi-pterocarp-6a-eno (8)	
3,9-dimetoxi-6-oxopterocarp-6a-eno (9)	
Demetilpterocarpina (10)	
(6aR,11aR)-2-hidroxi-3-metoxi-8,9-metilenedioxi-pterocarpano (11)	<i>S. leiocanycina</i> [C]
2-hidroxi-1,3-dimetoxi-8,9-metilenodioxo-pterocarp-6a-eno (12)	
6-hidroxi-7-metoxi-11,12-metilenodioxo-cumestona (13)	
6-hidroxi-5,7-dimetoxi-11,12-metilenodioxo-cumestona (14)	
3-hidroxi-4-metoxi-8,9-metilenodioxo-pterocarp-6a-eno (15)	<i>S. ulei</i> [T]

Legenda: C = Cerne, M = Madeira, T = Tronco

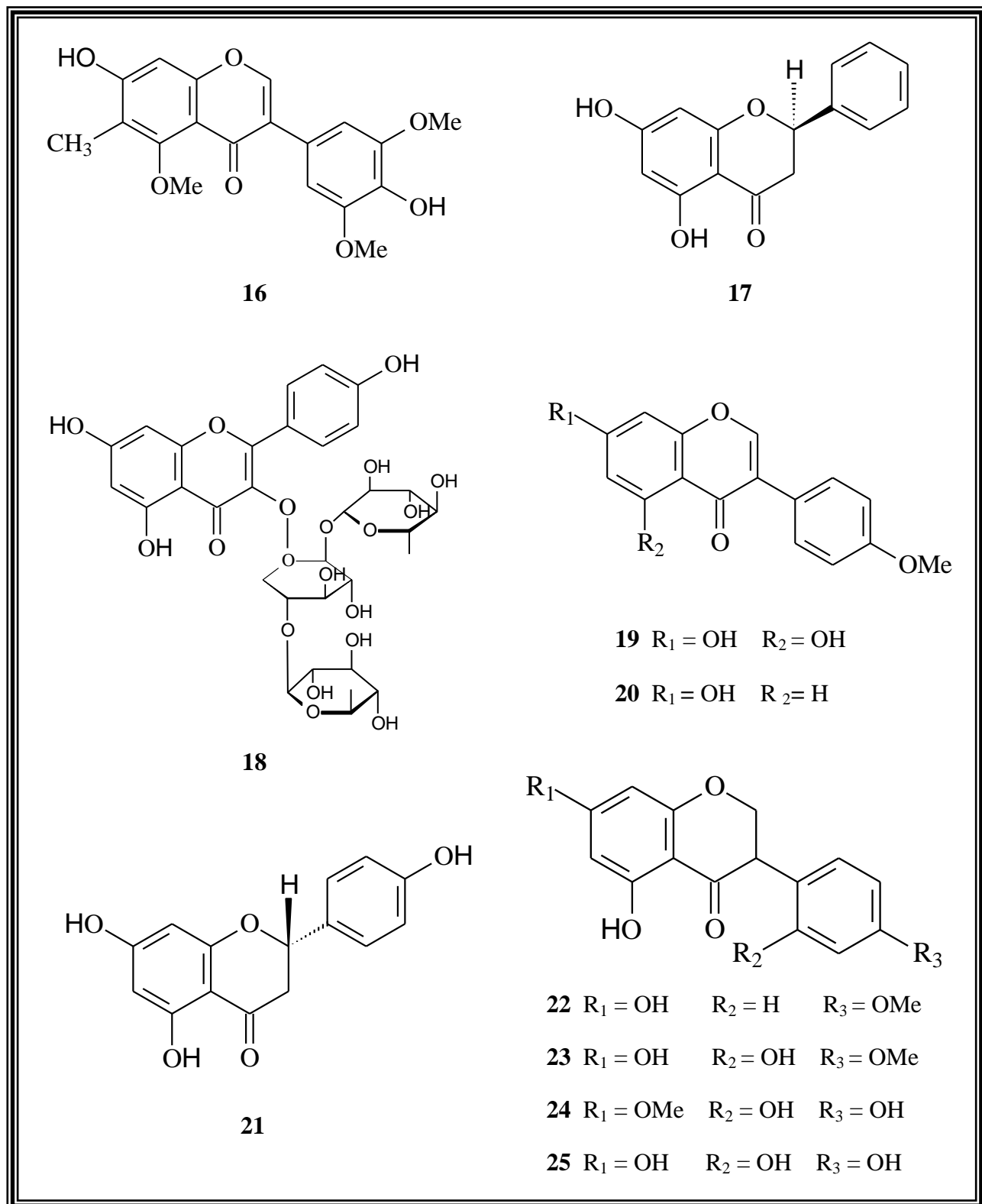


Quadro 1. Estruturas dos pterocarpanoides isolados no gênero *Swartzia*

CONTINUAÇÃO

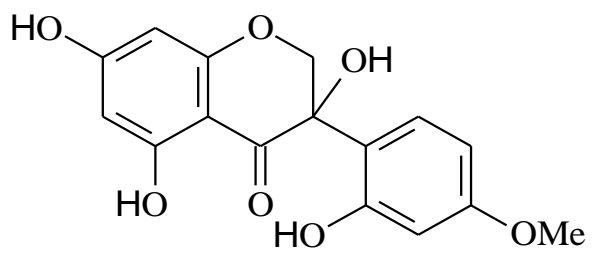


Os demais flavonoides desse gênero (Quadro 2) foram relatados em 4 espécies. Em madeira de *S. brachyrachis* foi isolada uma isoflavona inédita, nomeada brachyrachisina (**16**) (Sanchez, 1999), e em *S. apetala*, estudos com a madeira, Araújo e colaboradores (2009) reportaram o isolamento da flavanona pinocembrina (**17**) e um flavonoide trisacarídeo (**18**). A primeira apresentou moderada atividade frente aos fungos do gênero *Candida*, em especial nas espécies *C. albicans* e *C. parapsilosis*. No cerne de *S. polyphylla* foram isolados os isoflavonoides biochanina A (**19**), formonetina (**20**), dihidrobiochanina A (**22**), ferreirina (**23**), dihidrocajanina (**24**), dalbergioidina (**25**), ferreirinol (**26**) e a dihidrolicoisflavona (**27**), além da flavana naringenina (**21**) (OSAWA et al., 1992; DUBOIS et al., 1995; DUBOIS et al., 1996). Nas vagens de *S. madagascariensis* foram identificados quatro flavonoides pentaglicosilados cordilasina A (**28**), cordilasina B (**29**) e os seus hexosil isômeros (**30** e **31**) (STEVENSON et al., 2010). Com relação a este último trabalho, deve ser destacado que foi encontrado com a espécie nomeada como *Bobgunnia madagascariensis*, que é uma das sinonímias botânicas da espécie *S. madagascariensis*.

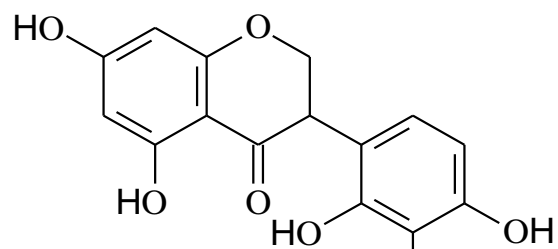


Quadro 2. Isoflavonoides presentes no gênero *Swartzia*

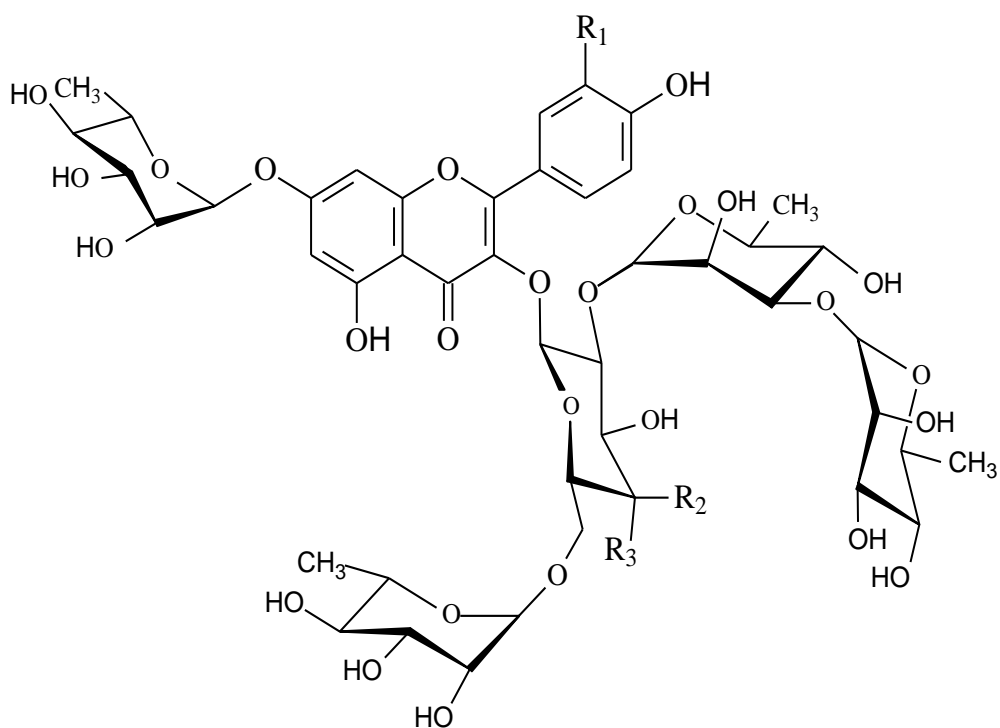
CONTINUAÇÃO



26



27



28 $R_1 = R_2 = OH$ $R_3 = H$

29 $R_1 = R_3 = H$ $R_2 = OH$

30 $R_1 = R_2 = OH$ $R_3 = H$

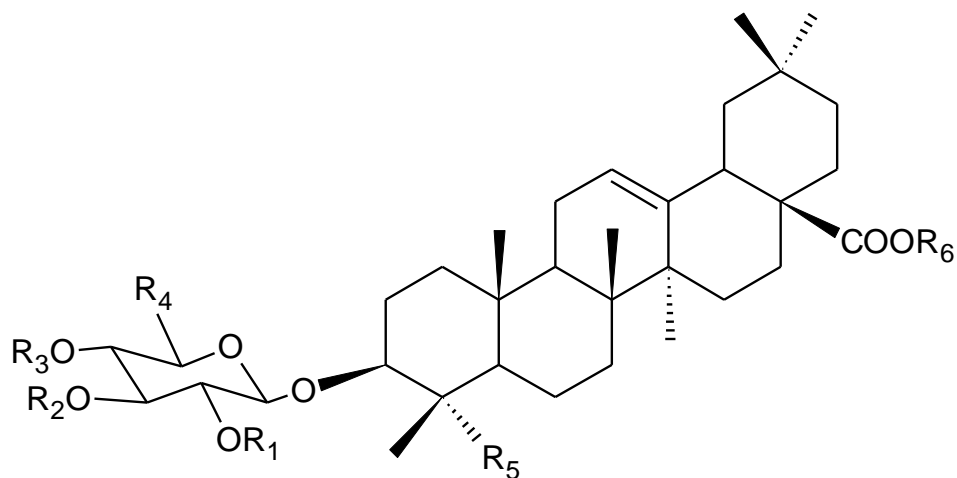
31 $R_1 = R_2 = H$ $R_3 = OH$

1.3.2 Saponinas de *Swartzia*

As saponinas de triterpenos (Figura 3) bem como o seu potencial biológico têm sido relatada nas espécies *S. schomburgkii*, *S. langsdorffii*, *S. simplex* e *S. madagascariensis*. Nos estudos dos extratos metanólicos de folhas e galhos de *S. schomburgkii* conduzidos por Abdel-Kader e colaboradores (2000), foram isoladas 8 saponinas: androseptosídio **A(1)**, HN-saponina D1(**2**), randianina(**3**), swartziadioside (**4**), ácido 3-soforosil-oleanólico (**5**), swartziatrioside (**6**), anchusosídio 2 (**7**), araliasaponina IV (**8**) (Tabela 2). As saponinas **2** e **4-7** foram submetidas a ensaio antitumoral frente a linhagem de célula tumoral M-109 (carcinoma de fígado), porém as únicas que apresentaram uma leve atividade foram as saponinas **4-6** apresentando $IC_{50}=15,5; 28,7$ e $24,3$ $\mu\text{g/ml}$ respectivamente.

Na espécie *S. simplex* foram identificadas, do extrato metanólico das folhas, sete saponinas **9, 10, 13** e **14-17**, destacando-se entre elas o ácido α -L-raminopiranosil-(1 \rightarrow 3)- β -D-glucopiranosil-(1 \rightarrow 3)-3 β -hidroxiolean-12-en-28-óico (**14**) que foi testado frente a adultos de *Biomphalaria glabrata* que apresentou um $LC_{100}= 3,0$ mg/L, sendo considerada uma substância muito ativa(BOREL et al., 1987).

As outras saponinas foram identificadas nas vagens da espécie africana *S. madagascariensis* (**9, 10**) (STEVENSON et al., 2010), e das folhas de *S. langsdorffii* foram isoladas as saponinas **5, 11, 12** e **13** (MARQUI et al., 2008; MAGALHÃES et al., 2003). Nessa espécie as frações ricas em saponinas foram testadas frente à *Biomphalaria glabrata*, que é o principal molusco hospedeiro das cercárias de *Schistosomas*, causadoras da esquistossomose, e todas as frações demonstraram significativa atividade frente ao molusco adulto, porém se mostraram inativas frente aos ovos do molusco (MAGALHÃES et al., 2003).



No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
1	H	H	H	CH ₂ OH	CH ₃	H
2	H	H	H	CH ₂ OH	CH ₂ OH	H
3	H	β-Glc	H	CH ₂ OH	CH ₃	H
4	H	β-Glc	H	CH ₂ OH	CH ₂ OH	H
5	β-Glc	H	H	CH ₂ OH	CH ₃	H
6	β-Xyl	β-Glc	H	CH ₂ OH	CH ₃	H
7	β-Glc	β-Glc	H	CH ₂ OH	CH ₃	H
8	β-Xyl	β-Glc	CH ₃	β-Glc	H	CH ₂ OH
9	β-Xyl	β-Rhm	H	COOH	CH ₃	β-Glc
10	β-Xyl	α-Rhm	H	COOH	CH ₃	β-Glc
11	H	H	H	CH ₂ OMe	CH ₃	β-Glc
12	H	H	H	COOH	CH ₃	β-Glc
13	H	α-Rhm	H	COOH	CH ₃	β-Glc
14	H	α-Rhm	H	COOH	CH ₃	H
15	H	H	H	COOH	CHO	β-Glc
16	H	H	β-Glc	COOH	CH ₃	β-Glc
17	H	H	H	COOH	COOH	β-Glc

Figura 3. Estrutura das saponinas encontradas no gênero *Swartzia*

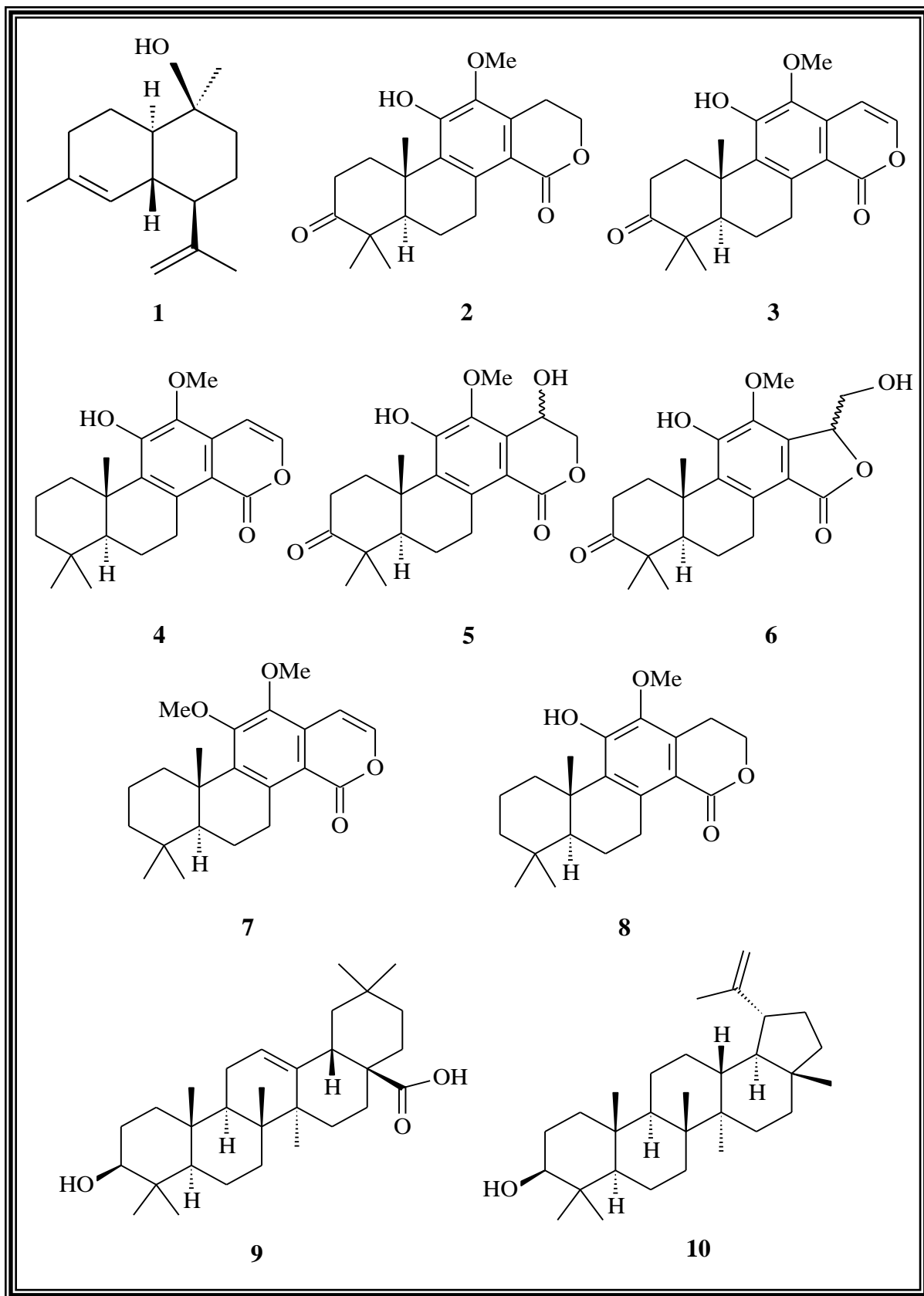
Tabela 2. Saponinas isoladas no gênero *Swartzia*

Nº	Nome	Espécie [parte vegetativa]	Referências
1	Androseptosídio A	<i>S. schomburgkii</i> [F,G]	[1]
2	HN-saponina D1		
3	Randianina		
4	Swartziadiosídio		
5	ácido 3-soforosil-oleanólico	<i>S. langsdorfii</i> [F] <i>S. schomburgkii</i> [F, G]	[1], [37] e [39]
6	Swartziatriosídio	<i>S. schomburgkii</i> [F,G]	[1]
7	Anchusosídio 2		
8	Araliasaponina IV		
9	Ácido 3-O-β-xilopiranosil(1→2)[α-raminopiranosil (1→3)]-β-glucuronopiranosil-28-O-β-glucopiranosil-oleanólico	<i>S. madagascariensis</i> [V] <i>S. simplex</i> [F]	[5] e [67]
10	Ácido 3-O-α-raminopiranosil(1→3)-β-glucurono piranosil-28-O-β-glucopiranosil-oleanólico (putranosidio C)	<i>S. madagascariensis</i> [V] <i>S. simplex</i> [F] <i>S. langsdorfii</i> [F]	[5], [37], [39] e [67]
11	3-O-β-D-(6'-metil)glucopiranosil-28-O-β-D-glucopiranosil-oleanólico	<i>S. langsdorfii</i> [F]	[37] e [39]
12	Éster β-D-glucopiranosil-(1→3)-β-D-glucurono piranosil-(1→3)-3β-hidroxiolean-12-en-28-oato		
13	Éster β-D-glucopiranosil[α-L-raminopiranosil-(1→3)-β-D-glucuronopiranosil-(1→3)-3β-hidroxiolean-12-en-28-oato	<i>S. langsdorfii</i> [F] <i>S. simplex</i> [F]	[5], [37] e [39]
14	Ácido α-L-raminopiranosil-(1→3)-β-D-gluco piranosil-(1→3)-3β-hidroxiolean-12-en-28-óico	<i>S. simplex</i> [F]	[5]
15	Éster β-D-Glucopiranosil [β-D-glucuronopiranosil(1→3)]-3-β-hidroxiolean-12-en-23-al-28-oato		
16	Éster β-D-glucopiranosil [β-D-glucuronopiranosil (1→4) β-D glucuronopiranosil(1→3)] 3β-hidroxiolean-12-em-28-oato		
17	Éster β-D-glucopiranosil [β-D-glucuronopiranosil (1→3)] 3-β-hidroxiolean-12-en-23-óico-28-oato		

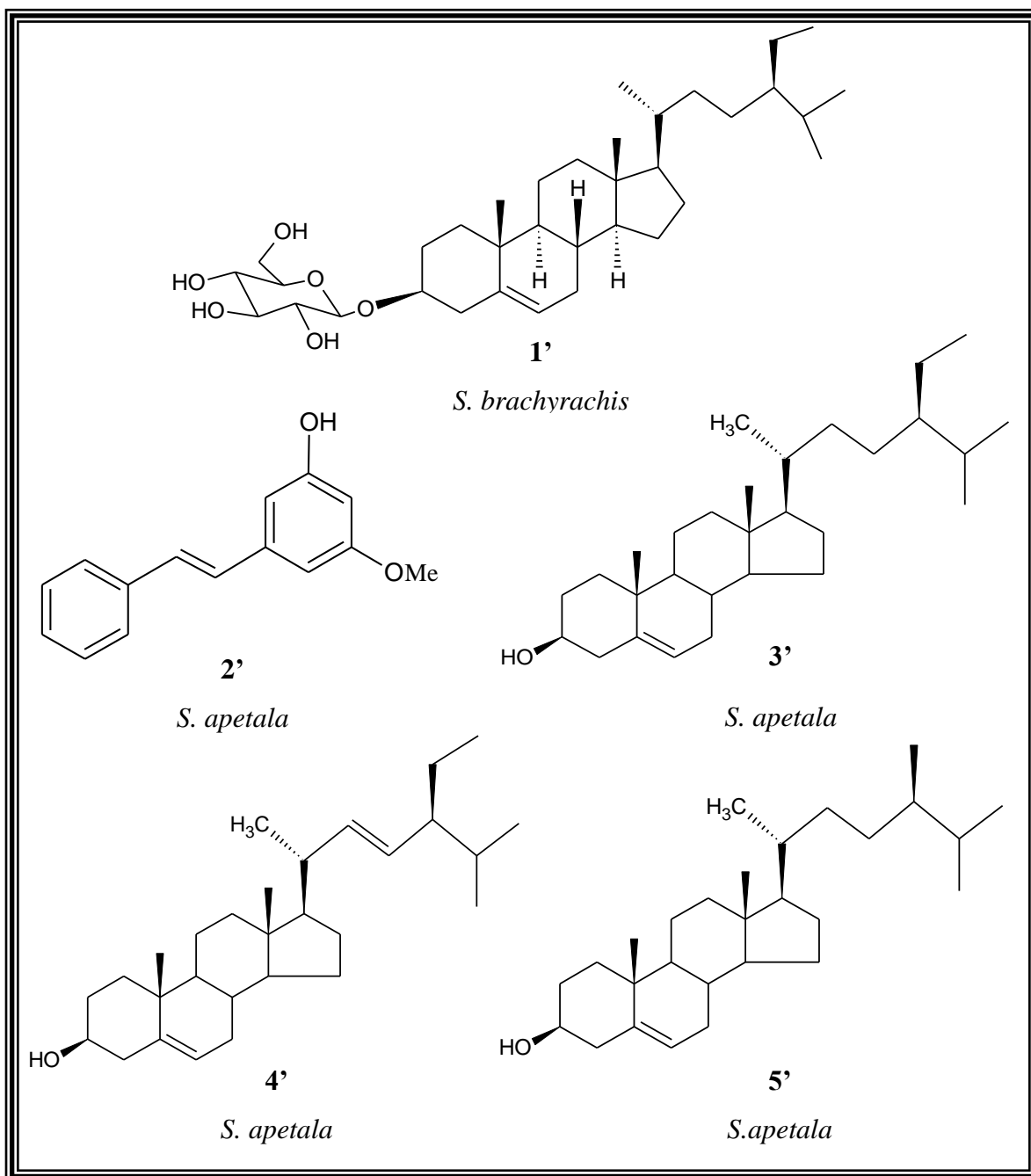
Legenda: F = Folhas, G = Galhos, V = Vagens

1.3.3 Terpenoides e outros metabólitos secundários isolados de *Swartzia*

Conforme mostra o Quadro 3, existem poucos registros de terpenoides no gênero *Swartzia*. O *t*-cadinol (**1**), um sesquiterpeno com esqueleto cadinano, foi identificado em *S. polyphylla* (Rojas et al., 2006), os diterpenos do tipo cassano swartziaboreois A-E (**2-6**) identificados nas raízes de *S. arborences*, 11-O-metilswartziarboreol C (**7**) e o 15,16-dihidroswartziarboreol C (**8**), nas raízes de *S. langsdorffii* (MAGALHÃES et al., 2005). Os triterpenos relatados no gênero são o ácido oleanólico (**9**) em *S. langsdorffii* e o lupeol (**10**) em em *S. langsdorffii* (Marqui et al., 2008) e *S. apetala* (ARAÚJO et al., 2009). Outros metabólitos identificados em *Swartzia* são os esteroides 3-O- β -D-glucopinarosil-sitosterol (**1'**), β -sitosterol (**3'**), stigmasterol (**4'**) e o campesterol (**5'**), o estilbeno (*E*)-3-hidroxi-5-metoxi-estilbeno (**2'**) (Quadro 4). As substâncias mencionadas foram relatadas nas espécies *S. brachyrachis* (Sanchez et al., 1999) e *S. apetala* (ARAÚJO et al., 2009).



Quadro 3. Terpenoides isolados no gênero *Swartzia*



Quadro 4. Esteroides e estilbeno isolados no gênero *Swartzia*

1.3.4 *Swartzia laevis* Amshoff

A espécie muito conhecida pelos seus nomes populares saboarana e saboarana-branca, é nativa do Brasil, porém não é endêmica no país, ocorrendo apenas na região norte, nos estados de Roraima, Rondônia, Pará e no Amazonas. No globo, a sua ocorrência é registrada no Suriname, Guianas, Venezuela e Colômbia (MOREIRA et al., 1995). Segundo dados do MOBOT (2013), a espécie apresenta seis sinônimas botânicas (Lista 2), sendo algumas delas de outros gêneros botânicos como *Touateia* Aublet e *Tunatea* J.F. Gmel. No Brasil, os indivíduos dessa espécie, podem ser encontrados em solos arenosos, nas matas de igapós e rios de água preta, sendo uma das espécies mais frequentes desse gênero (DUCKE, 1949). A árvore (Figura 4) dessa espécie é considerada de médio porte chegando a altura de 15-18 metros de altura, com troncos medindo de 8-11 metros de altura e chegando a mais de 1 metro de diâmetro (LOUREIRO e RODRIGUES, 1975).

Lista 2. Sinônimas botânicas de *Swartzia laevis*

Sinônimas

Swartzia benthamiana Miq.

Swartzia rosea Mart. Ex Benth.

Touateia benthamiana (Miq.) Taub.

Touateia rosea (Mart. Ex Benth.) Taub.

Tunatea benthamiana (Miq.) Kuntze

Tunatea rosea (Mart. ex Benth.) Kuntze



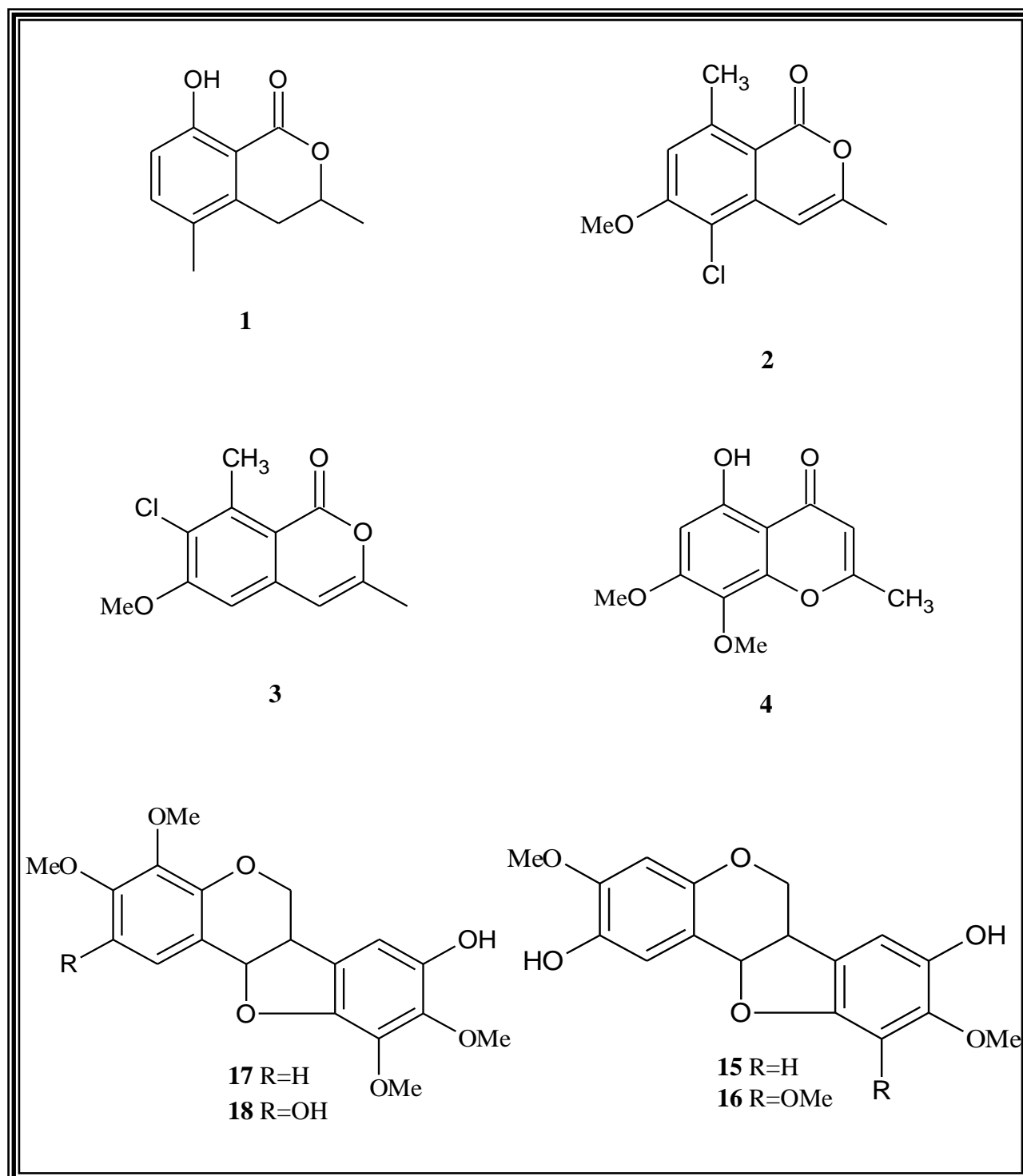
Fonte:<http://www.madeireiranicolalitoral.com.br/arvoresbrasileiras.aspx?arv=saboarana>

Figura 4. Foto da árvore Saboarana (*Swartzia laevis*)

Segundo Silva (2002), a madeira *S. laevis* é pesada com densidade de $0,85 \text{ g/cm}^3$, possui alburno de cor creme-amarelado e cerne cor creme castanho-escuro a castanho escuro com listras escuras arroxeadas, tendo uma textura fina. É uma madeira fácil de ser trabalhada, oferecendo acabamento superficial atrativo e polido. É indicada para marcenaria de luxo, carpintaria e construções em geral.

Em estudos químicos realizados com extrato etanólico do tronco da espécie foram identificados esteroides (estigmasterol e β -sitosterol), dihidroisocumarina [8-hidroxi-3,5-dimetil-3,4-dihidroisocumarina (1)], isocumarinas [5-cloro-8-hidroxi-6-metoxi-3-metilisocumarina (2) e 7-cloro-8-hidroxi-6-metoxi-3-metilisocumarina (3)], cromona [5-hidroxi-7,8-dimetoxi-2-metilcromona (4)], e os pterocarpanos [2,8-dihidroxi-3,9,10-trimetoxi-pterocarpano (5), 2,8-dihidroxi-3,9-dimetoxi-pterocarpano (6), 8-hidroxi-3,4,9,10-

tetrametoxipterocarpano (7) e 2,8-dihidroxi-3,4,9,10-tetrametoxi-pterocarpano (8)] (Quadro 5) (BRAZ-FILHO et al., 1980).



Quadro 5. Metabólitos secundários isolados em *Swartzia laevicarpa*

1.4 O gênero *Dipteryx* Schreber

O gênero reúne 13 espécies distribuídas principalmente na Amazônia e na América Central (Figura 5). Destas, 11 espécies ocorrem no Brasil. É de se destacar que as espécies desse gênero apresentam muita similaridade entre si e muitas sinonímias, o que acarreta uma confusão entre o número real de indivíduos (CARVALHO et al, 2009).



Figura 5. Mapa da distribuição das espécies de *Dipteryx* no globo

Quimicamente o gênero apresenta relatos em 3 espécies sendo identificados terpenoides, chalconas, auronas, isoflavonoides, ácidos graxos e cumarinas. Do óleo das amêndoas de *D. lacunifera* foram identificados por CG-EM, 12 ácidos graxos (Tabela 3) e do extrativo das sementes em hexano-éter foram isolados os sesquiterpenos 3- β -farneseno (**1**) e o espatulenol (**2**), os diterpenos, com esqueletos do tipo cassano 6 α -acetoxivouacapano (**3**) e 3 β ,6 α -diacetoxivouacapano (**4**) e o ácido vinhaticóico (**5**) (MENDES e SILVEIRA., 1994 ; VIEIRA-JÚNIOR et al., 2007) (Quadro 6).

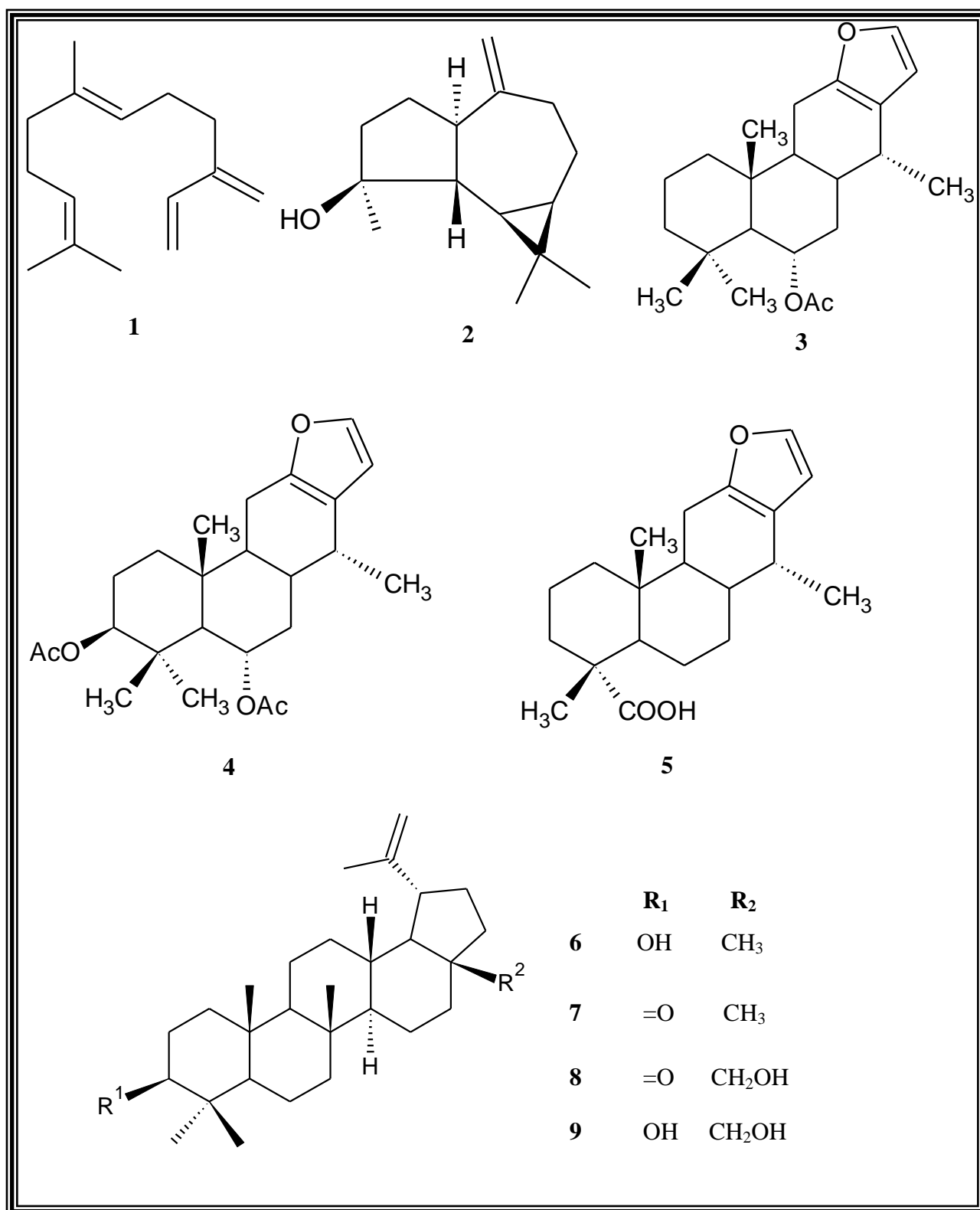
Da fase em diclorometano proveniente do extrato hidroalcolico das cascas de *D. alata* foi realizado estudo que conduziu ao isolamento de quatro triterpenos do tipo lupano: lupeol (**6**), lupenona (**7**), 28-hidroxilup-20(29)-en-3-one (**8**), betulina (**9**), nove isoflavonoides: 8-*O*-

metilretusina (**10**), 7-hidroxi-5,6,4'-trimetoxi-isoflavona (**11**), afrormosina (**12**), 7-hydroxy-8,3',4'-trimetoxi-isoflavona (**13**), 7,3'-dihidroxi-8,4'-dimetoxi-isoflavona (**14**), odoratina (**15**), 7,8,3'-trihidroxi-4'-methoxi-isoflavona (**16**), 7,8,3'-trihidroxi-6,4'-dimethoxi-isoflavona (**17**), dipteryxina (**18**), além da chalcona isoliquiritigenina (**19**), aurona sulfuretina (**20**) e compostos fenólicos ácido vanílico (**21**), vanilina (**22**) e o ácido protocatechuico (**23**) (Quadro 6).

Nessa espécie foram realizados ensaios das frações do extrato metanólico das cascas frente ao veneno de *Bothrops jararacussu* (jararacuçu), o que permitiu considerar os compostos ácido vanílico (**21**), 7,8,3'-trihidroxi-4'-methoxi-isoflavona (**16**) e sulfuretina (**20**) como sendo os principais agentes inibidores do veneno, enquanto a fração com abundância dos triterpenos lupano (6-9) apresentou-se inativa (PUEBLA et al., 2010).

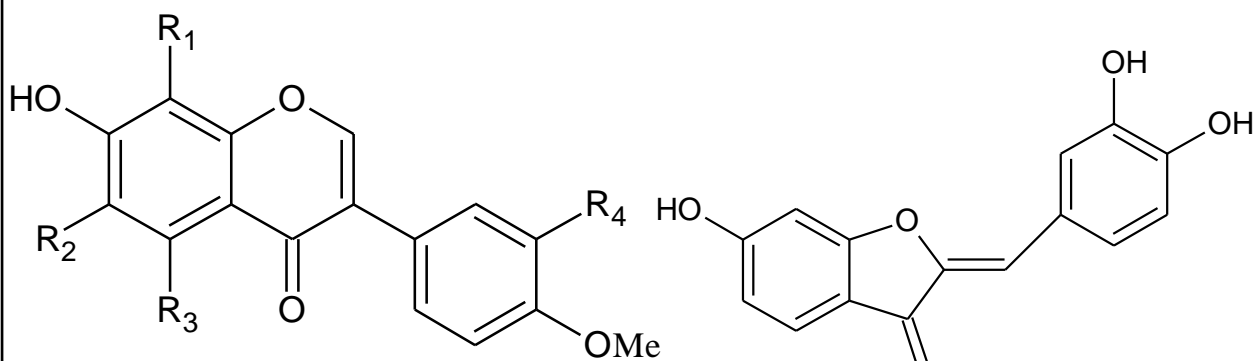
Tabela 3. Ácidos graxos identificados no óleo fixo das amêndoas de *D. lacunifera*

Nome do ácido	Porcentagem (%)	Nome do ácido	Porcentagem (%)
Cáprico	0,8	Esteárico	7,3
Láurico	1,2	araquidônico	8,7
palmítico	20,0	araquídico	1,1
Linolênico	3,0	Erucico	1,4
Linoleico	14,4	behenico	4,2
Oleico	36,1	lignocérico	1,3

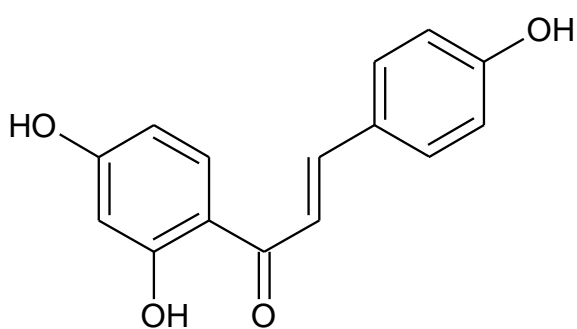
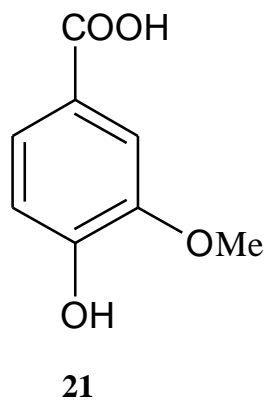


Quadro 6. Metabólitos secundários isolados no gênero *Dipteryx*

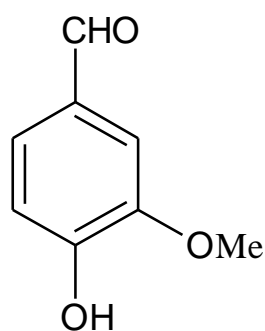
CONTINUAÇÃO



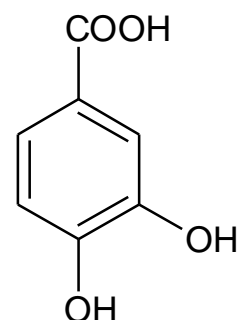
	R₁	R₂	R₃	R₄
10	OMe	H	H	H
11	H	OMe	OMe	H
12	H	OMe	H	H
13	OMe	H	H	OMe
14	OMe	H	H	OH
15	OMe	OMe	H	OH
16	OH	H	H	OH
17	OH	OMe	H	OH
18	OH	OMe	H	H



19



22



23

1.4.1 *Dipteryx odorata* (Aubl.) Willd

A espécie é popularmente conhecida como cumaru, cumaru-amarelo, cumaru-da-folha-grande, cumaru-escuro, cumaru-ferro, cumaru-rosa e cumaru-roxo. No Brasil, é encontrada em todos os estados da Amazônia Legal. Seu habitat preferencial é a floresta de terra firme e a várzea alta do baixo Amazonas, onde pode alcançar 30 metros ou mais de altura e apresentar DAP (diâmetro à altura do peito, medido a 1,30 m do solo) de 1,50 m na idade adulta (LOUREIRO, 1979; Silva 2002). O nome científico é proveniente do fato das folhas se apresentarem pareadas parecendo ser duas asas (Figura 6), originando o nome *Dipteryx*, o epíteto *odorata* é por causa do aroma forte e agradável das cumarinas presentes nos frutos e sementes (Dias, 2011). A espécie apresenta quatro sinônimas botânicas (Lista 3), sendo a *Coumarouna odorata* a mais conhecida, pois deu nome a classe das cumarinas, visto que o primeiro representante da classe foi isolado nesta espécie em 1820 (SOINE, 1964).

Na medicina popular, o óleo das sementes de *D. odorata* é utilizado para tratar úlceras bucais, coqueluche, cefaleia, dores das articulações, tuberculose e adenopatias (CARVALHO et al., 1998). É também utilizado popularmente como remédio/fortificante que é produzido através do cozimento dos frutos e sementes, sendo indicado como anestésico, vermífugo, para combate a amebíase e como moderador dos movimentos cardíacos e respiratórios (LOUREIRO et al., 1979; Silva, 2006).

A madeira da espécie é considerada muito pesada ($1,15 \text{ g/cm}^3$), apresentando albúrnio cor creme-amarelado, cerne de cor marrom a castanho-escuro; possui textura média a fina. É uma madeira muito fácil de serrar e difícil de aplainar, apresenta resistência natural alta ao ataque de organismos xilófagos, tendo como principais utilidades a fabricação de tacos e assoalhos, peças torneadas, cabos de ferramentas, estacas, tabuados, carroceria de caminhão, móveis e na construção pesada (SILVA, 2006).

Em relação à parte química de *Dipteryx odorata* existem vários estudos com diversas partes vegetativas. Nos estudos com sementes foram identificados diterpeno do tipo cassano (ácido dipterítico **1**), isoflavonolignana (5-metoxi-xantocercina **2**), chalcona (isoliquiritigenina **3**), auronas (6,4'-dihidroxi-3'-methoxi-aurona **4** e sulfuretina **5**), neolignana (balanofonina **6**) flavanonas (butina **7** e eriodictiol **8**), cromona (7-hidroxi-cromona **9**), isoflavona (7,3'-dihidroxi-8,4'-dimethoxi-isoflavona **10**), lignana ((-)-lariciresinol **11**) (JANG et al., 2003) e a cumarina (umbeliferone **12**) (SULLIVAN 1982) (Quadro 7).

Da madeira foram isolados os isoflavonoides (-)-(3R)-7,2',3'-trihidroxi-4'-metoxi-isoflavana (**13**), (+)-(3R)-8,2',3'-trihidroxi-7,4'-dimetoxi-isoflavana (**14**), (-)-fisetinidol (**15**) e (+)-*transtaxifolina* (**16**), os compostos **13** e **14** apresentaram bom potencial antioxidante (IMAI et al, 2008) e a diptodoratina (**17**) e 3',4'- metilenodioxi-5,6,7-trimethoxyisoflavona (**18**) (NAKANO 1979).

No caule foram isolados as isoflavonas 3',7-dihidroxi-4',6-dimethoxi-isoflavona (odoratina, **19**) e 7-hidroxi-4',6-dimethoxi-isoflavona (afrormosina **20**), esta ultima apresentou atividade contra a enzima gliceraldeído-3-fosfato dehidrogenase de *Trypanossoma Cruzi* (JANUÁRIO et al., 2005). Do cerne foram isolados cinco isoflavonoides retusina (**21**), éter retusina-8-metil (**22**), éter 3'-hidroxiretusina-8-metil (**10**) , odoratina (**19**) e a dipteryxina (**23**) (HAYASHI, 1974).



Fonte: <http://www.panoramio.com/photo/34649719>

Figura 6. Muda de *Dipteryx odorata*

Lista 3. Sinónímias botânicas da espécie *Dipteryx odorata*

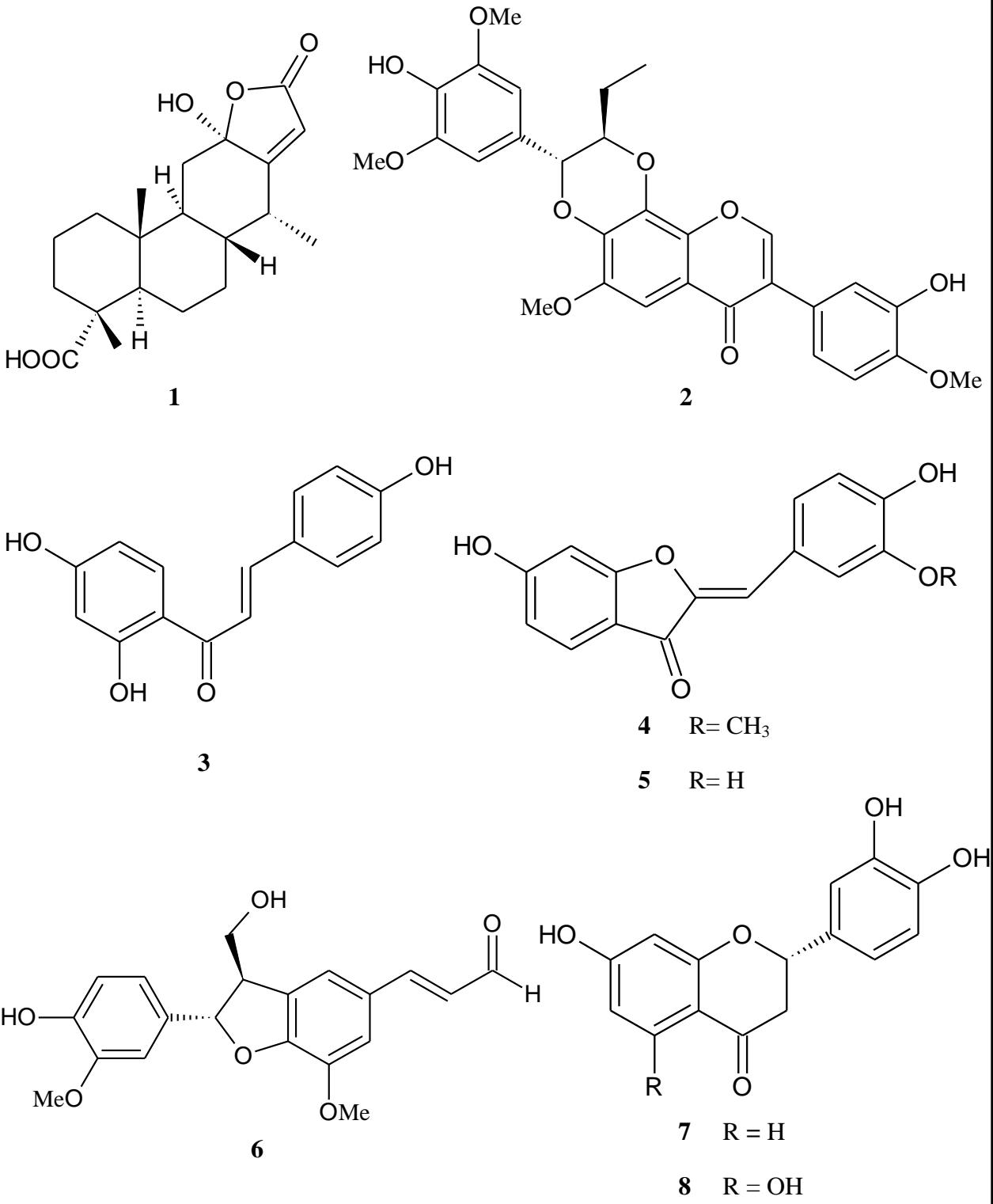
Sinónímias

*Coumarouna micrantha*_(Harms) Ducke

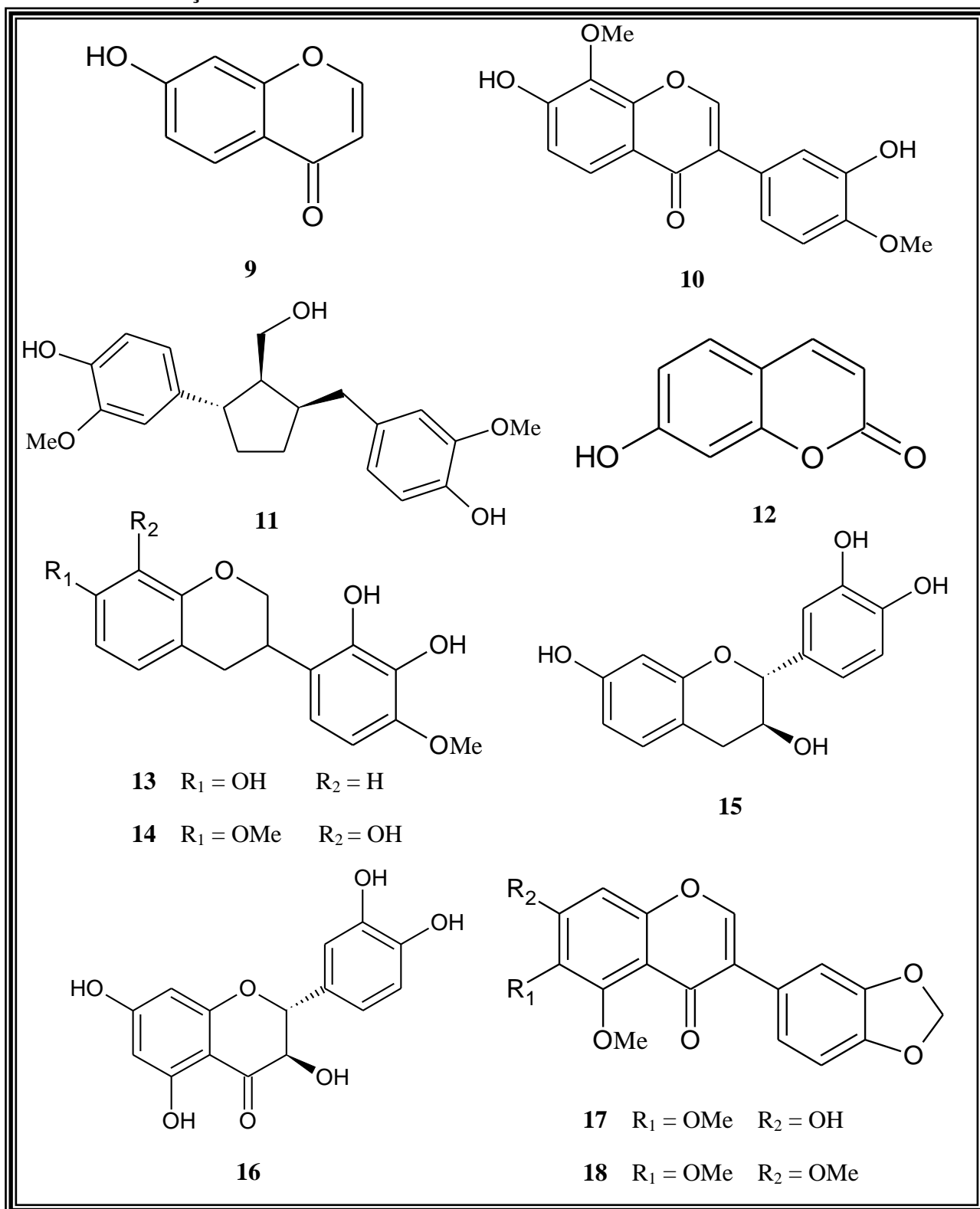
*Coumarouna odorata*_Aubl.

*Dipteryx micrantha*_Harms

*Dipteryx tetraphylla*_Spruce ex Benth

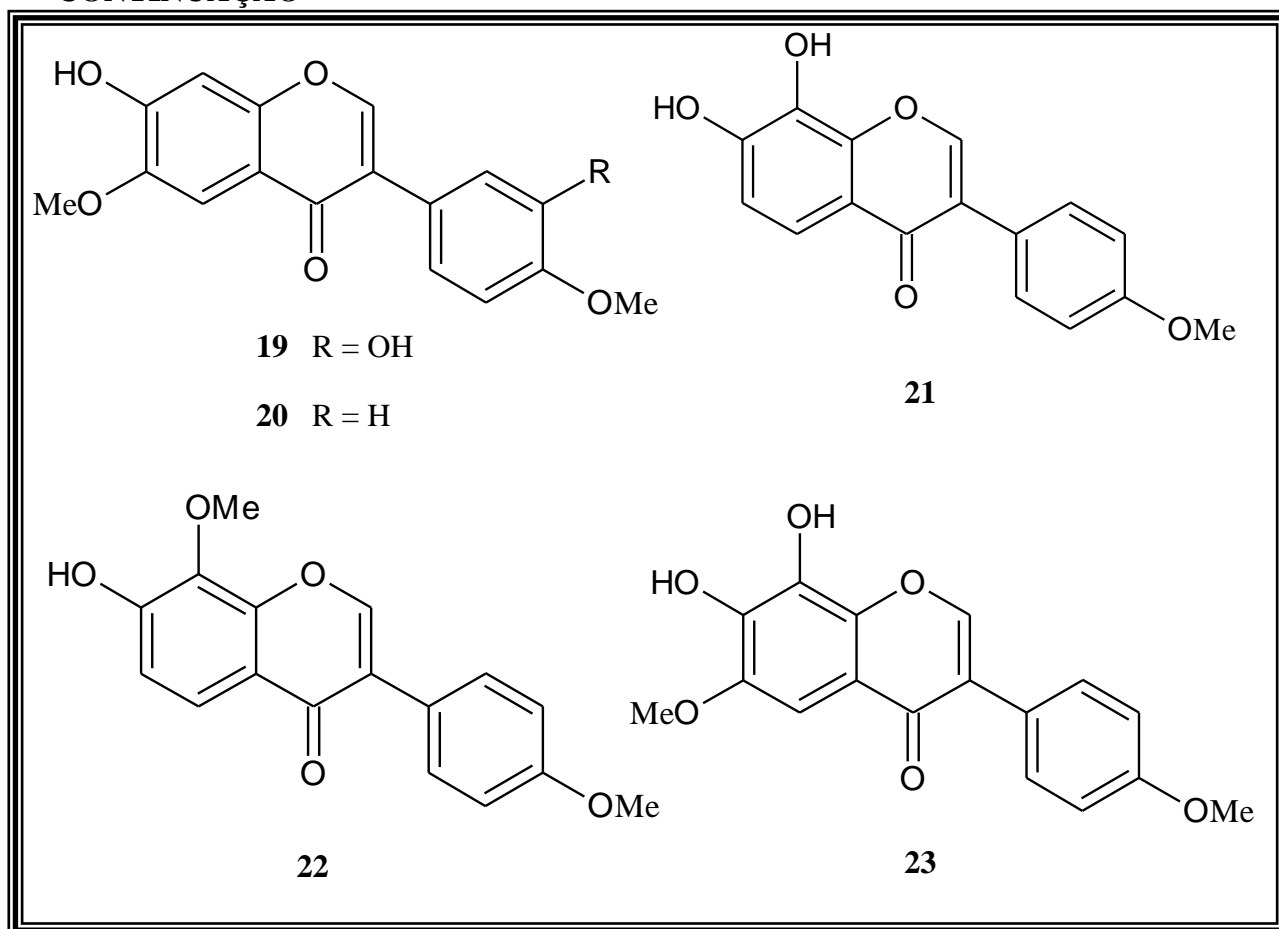


CONTINUAÇÃO



Quadro 7. Substâncias identificadas na espécie *D. odorata*

CONTINUAÇÃO



1.5 O gênero *Andira* Lam

O gênero engloba o grupo de plantas popularmente conhecidas por angelins (MATTOS, 1979), representado por cerca de 30 espécies distribuídas na região neotropical do globo, sendo a grande maioria originária do Brasil, e com duas sub-espécies na África (Figura 7). No Brasil, foram catalogadas 29 espécies, sendo que o maior número de espécies se encontra na Amazônia (PENNINGTON, 2000). Desde 1755 esse gênero já era utilizado por médicos e farmacêuticos de diversos países da Europa como medicamento, devido às suas propriedades vermífugas. Na época, preconizavam a industrialização das cascas, transformando-as em pó, com o qual procuravam obter uma droga de aplicação anti-helmíntica (MATTOS, 1979;

PENNINGTON, 1995). Algumas espécies pertencentes ao gênero *Andira*, como *A. anthelmia* e *A. fraxinifolia* ainda são utilizadas popularmente como anti-helmínticas.



Fonte: <http://www.tropicos.org/Name/40013896?tab=maps>

Figura 7. Mapa da distribuição espacial das espécies do gênero *Andira*

1.5.1 Aspectos químicos e biológicos do gênero *Andira* Lam

O gênero apresenta estudos com relação aos metabólitos secundários, tendo 8 espécies com constituintes químicos relatadas na literatura. Na espécie *A. spectabilis* foi identificado nas folhas o aminoácido N-metil-tirosina (**1**) (SILVA, 2006 *apud* ALOY e RABAUT, 1911). Nos embriões (frutos) de *A. legalis*, também foi encontrado o aminoácido 1, além do esteroide β -sitosterol (ALMEIDA, 1973).

Na madeira de *A. inermis* foram reportados os pterocarpanos pterocarpina (**2**) e inermina (**3**) e as isoflavonas biochanina A (**4**) prunetina (**5**), genisteína (**6**), pratenseína (**7**), formononetina (**8**) e calicosina (**9**) (Tabela 4; Quadro 8) (COCKER, 1962; KRAFT et al., 2000), destes destacam-se a genisteína (**6**) e a calicosina (**9**) que apresentaram atividade *in vitro* frente a linhagens de *Plasmodium falciparum* sensíveis e resistentes a cloroquina (KRAFT et al., 2000). Nas folhas, foram encontradas algumas isoflavonas já reportadas na

madeira, além da daidzeína (10), pseudobaptigenina (11) e o flavonol taxifolina (12) (LOCK et al., 1991).

Ainda nessa parte vegetativa, Kraft e colaboradores (2001) reportaram a presença de um novo esqueleto do tipo 2-arilbenzofurano-3-carbaldeídos, andinermal A, B e C (13-15), além do relato de 3 compostos inéditos: o andirol A (16), andirol B (17) e andidermol (18). Outros metabolitos relatados nessa espécie são os flavononois glicosilados (19-21), e as isoflavonas afrormosina (22), calicosina (9), formononetina (8) e prunetina (5). Dessas substâncias, os andinermals A e C se destacam-se por apresentarem atividade frente ao *Plasmodium falciparum* com IC₅₀ de 2,3 e 3,9 mg/mL, respectivamente (KRAFT et al., 2002). Com relação a estudos sobre as raízes da espécie, tem-se apenas o relato de Silva e colaboradores (2000), de onde foram isoladas isoflavonas di e triglicosiladas na posição C-7 (23-25).

Na espécie *A. fraxinifolia* foram identificadas, nas raízes, a mistura dos esteroides β -sitosterol e estigmasterol, os triterpenos lupeol (26) e ácido betulínico (27), um esteroide glicosilado (28), as isoflavonas biochanina A (4) e a pratenseína (7), a cromona eucrifina (29), e os flavanonóis: isoengeletina (30) e isoastilbina (31) (SILVA 2006 e 2007).

Estudos conduzidos com as raízes de *A. anthelmia* levou ao isolamento do ácido ursólico (32), ácido *p*-hidroxibenzoico (33), catequina (34), biochanina A (4), calicosina (9), genisteína (8), isoflavonas glicosiladas (23, 35-37), flavononóis astilbina (20) e engeletina (21) além de um cerebrosídeo (38) (SILVA, 2006 e 2007)

Na espécie *A. humilis*, estudos com o caule subterrâneo reportaram a presença das isoflavonas biochanina A (4), genisteína (6) e pratenseína (7), as isoflavonas glicosiladas 15 e 35-37, os flavonóis canferol (39) e canferol-3-*O*-{[α -L-raminopiranosil(1 \rightarrow 6)]- β -D-xilopiranosil(1 \rightarrow 3)]- β -D-galactopiranosídeo (40) e isoflavana dihidrogenisteína(41)

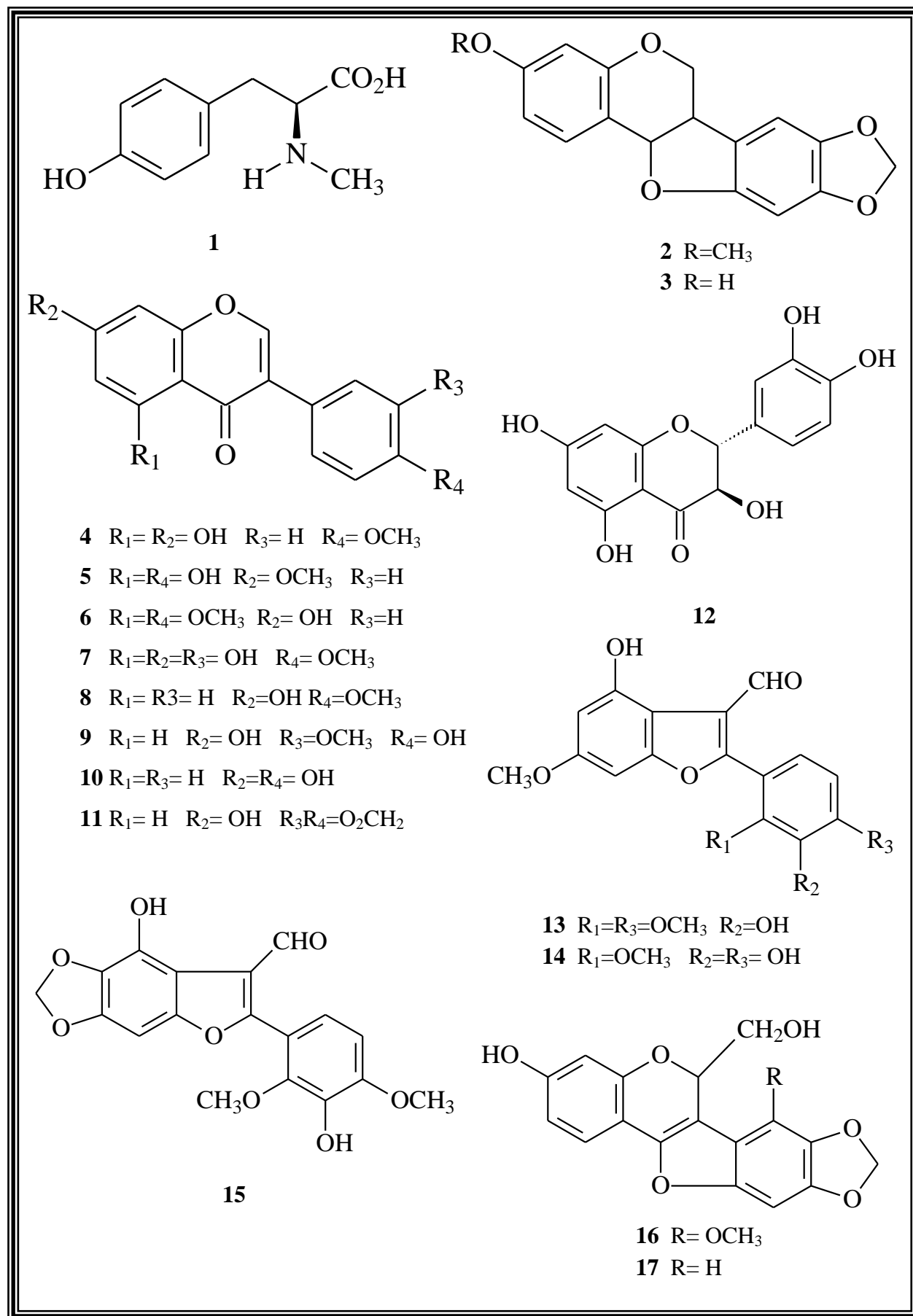
(GARCEZ et al., 2010) (Quadro 8). Outra espécie da qual se encontrou relatos foi *A. araroba*, na qual foi isolada a crisarobina (42) (SILVA, 2006 *apud* TUNMANN, 1915).

Tabela 4. Metabólitos secundários reportados no gênero *Andira*

Nº	Nome da substância	Espécie [Parte vegetativa]	Referências
1	N-metil-tirosina	<i>A. spectabilis</i> [F] <i>A. legalis</i> [E]	[2] e [62] <i>apud</i> Aloy e Rabaut, 1911
2	Pterocarpina	<i>A. inermis</i> [M]	[11] e [35]
3	Inermína		
4	Biochanina A	<i>A. inermis</i> [M, F, R] <i>A. fraxinifolia</i> [R] <i>A. anthelmia</i> [R] <i>A. humilis</i> [C]	[11], [35], [62] e [63]
5	Prunetina	<i>A. inermis</i> [F, M]	[11] e [35]
6	Genisteína	<i>A. inermis</i> [F, M] <i>A. anthelmia</i> [R] <i>A. humilis</i> [C]	[11], [20], [35], [62] e [63]
7	Pratenseína	<i>A. inermis</i> [M] <i>A. fraxinifolia</i> [F] <i>A. humilis</i> [C]	[11], [20], [35], [62] e [63]
8	Formononetina	<i>A. inermis</i> [M, F]	[11] e [35]
9	Calicosina	<i>A. inermis</i> [F, M] <i>A. anthelmia</i> [R]	[11] e [35]
10	Daidzeína	<i>A. inermis</i> [F]	[31], [35]
11	Pseudobaptigenina		
12	Taxifolina		
13	Andinermal A		
14	Andinermal B		
15	Andinermal C	<i>A. inermis</i> [F] <i>A. humilis</i> [C]	[20] e [35]
16	Andirol A	<i>A. inermis</i> [F]	[35]
17	Andirol B		
18	Andidermol		
19	Taxifolina-3-O-(3''-O-trans-cinamoil)- α -L-ramnopiranosídeo		
20	Astilbina	<i>A. inermis</i> [F]	[35], [62] e [63]
21	Engeletina	<i>A. anthelmia</i> [R]	
22	Afrormosina		[59]

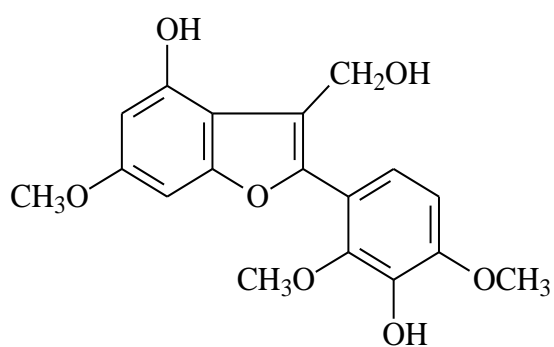
23	biochanina A 7-O-β-D-apiofuranosil (1→5)- β -D-apiofuranosil-(1→6)- β -D-glicopiranosídeo	<i>A. inermis</i> [F]	
24	Genisteína 7-O-β-D-apiofuranosil-(1→6)- β-D-glicopiranosídeo		
25	Lanceolarina 7-O-β-D-apiofuranosil-(1→6)-β-D-glicopiranosídeo	<i>A. inermis</i> [F]	[59]
26	Lupeol		
27	Ácido betulínico		
28	3-O-β-D-glicopiranosilsterol	<i>A. fraxinifolia</i> [R]	[62] e [63]
29	Eucrifina		
30	Isoastilbina		
31	Isoengeletina		
32	Ácido ursólico		
33	Ácido p-hidroxibenzoico	<i>A. anthelmia</i> [R]	[62] e [63]
34	Catequina		
35	Biochanina A-7-O-β-D-glucopiranosídeo		
36	Genisteína-7-O-β-D-glucopiranosídeo	<i>A. anthelmia</i> [R] <i>A. humilis</i> [C]	[20], [62] e [63]
37	Biochanin-A-7-O-rutinosídeo		
38	1-O-β-D-glicopiranosil-2-(2'-hidroxiacil -cis-en-amida)-3,4-dihidroxi-cis alquenil(Cerebrosídeo)	<i>A. anthelmia</i> [R]	[62] e [63]
39	Canferol		
40	Canferol-3-O-{{[α-L-raminopiranosil (1→6)]-β-D-xilopiranosil (1→3)}}-β-D-galactopiranosídeo	<i>A. humilis</i> [C]	[20]
41	Dihidrogenisteína		
42	Crisarobina	<i>A. araroba</i> [R]	[42] <i>apud</i> TANMANN, 1915

Legenda: C = Caule, E = Embrião, F = Folhas, M = Madeira, R = Raízes

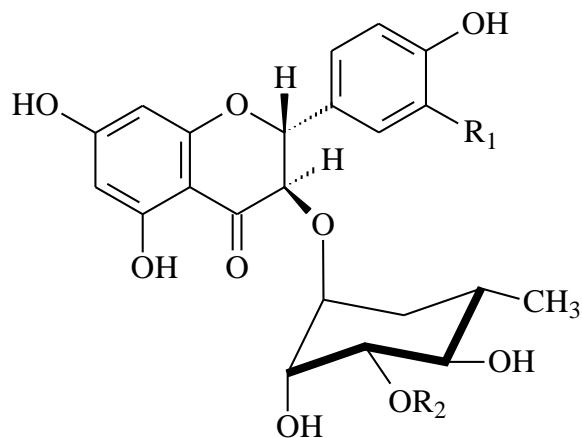


Quadro 8. Metabólitos secundários reportados no gênero *Andira*

CONTINUAÇÃO



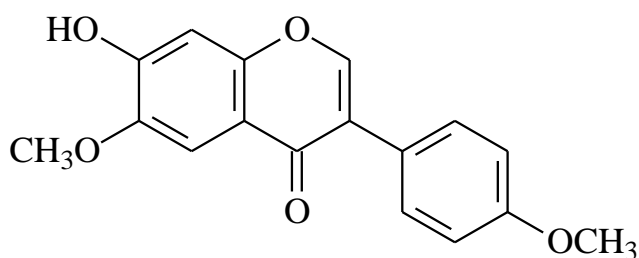
18



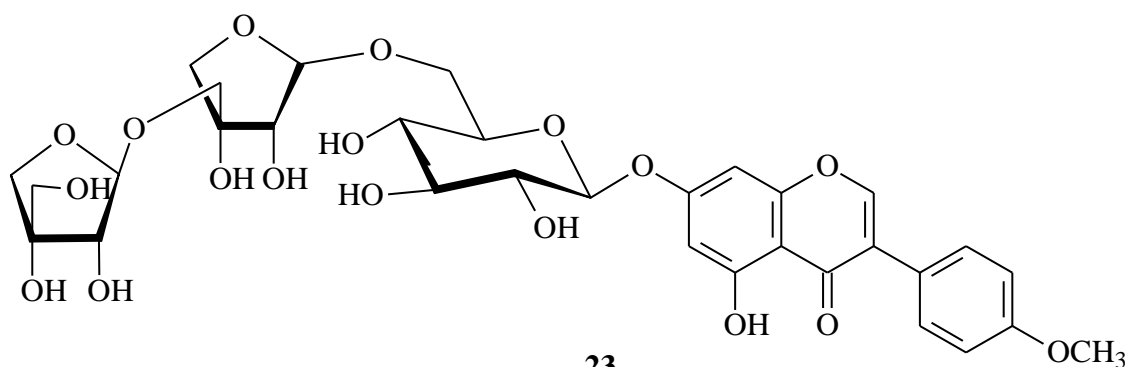
19 $R_1 = \text{OH}$ $R_2 =$

20 $R_1 = \text{OH}$ $R_2 = \text{H}$

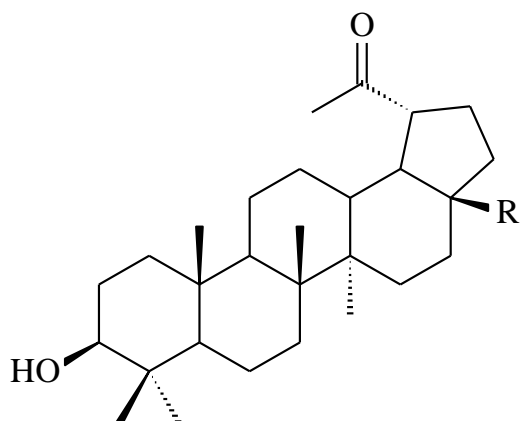
21 $R_1 = R_2 = \text{H}$



22

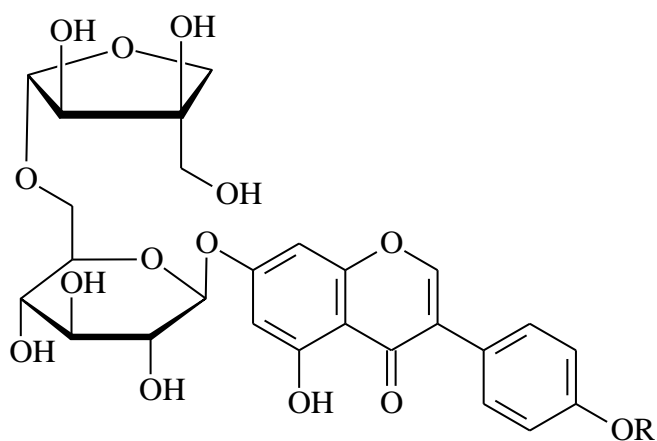


23



26 $R = \text{CH}_3$

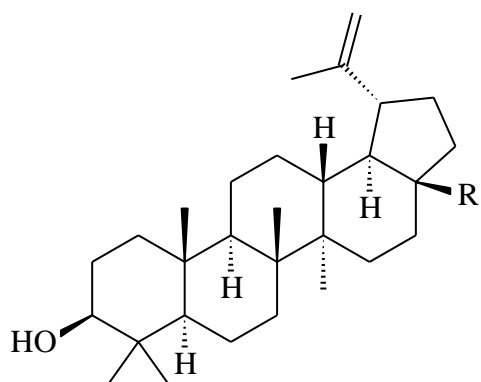
27 $R = \text{COOH}$



24 $R = \text{H}$

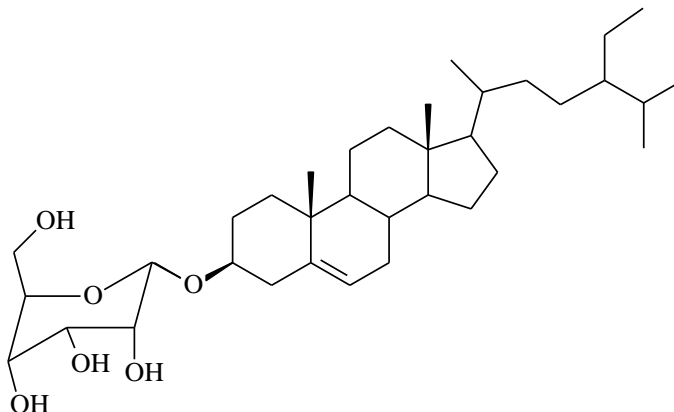
25 $R = \text{OCH}_3$

CONTINUAÇÃO

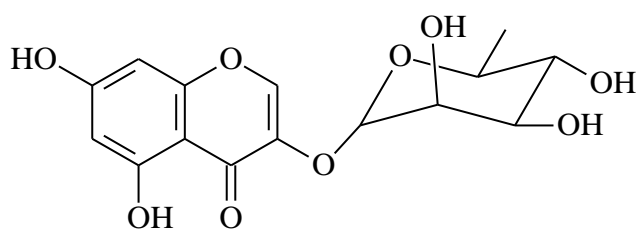


26 R = CH₃

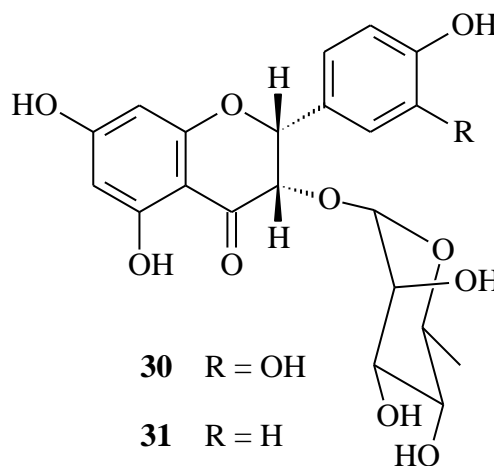
27 R = COOH



28

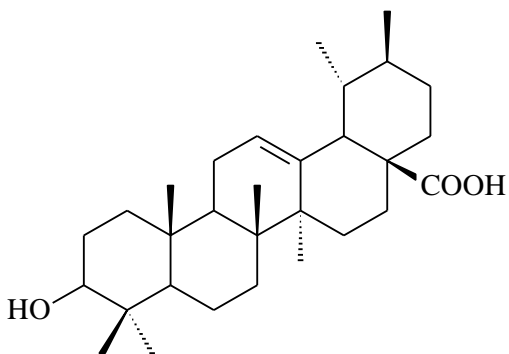


29

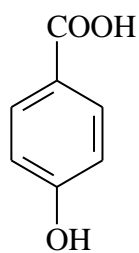


30 R = OH

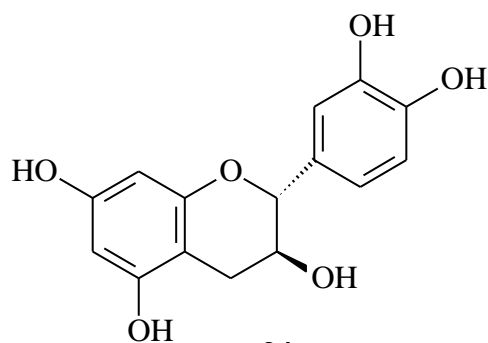
31 R = H



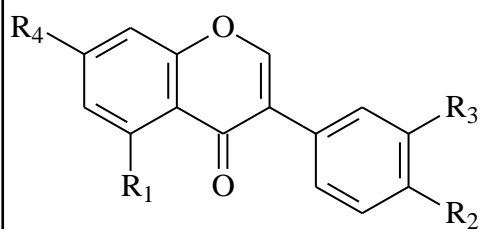
32



33



34

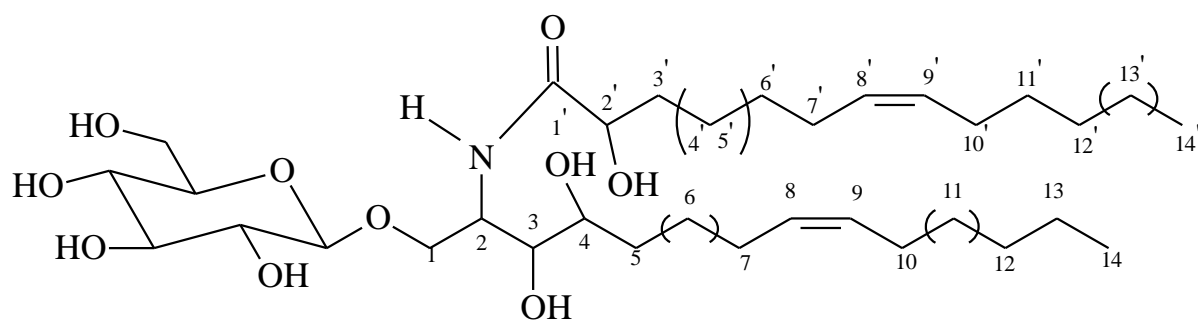


35 R₁ = OH R₂ = OCH₃ R₃ = H R₄ = Glc

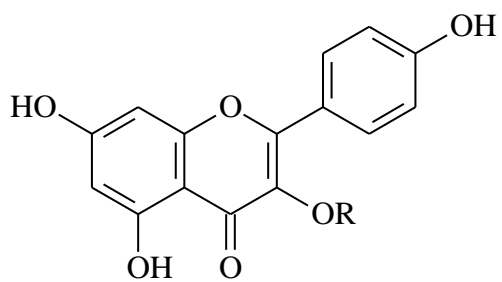
36 R₁ = R₂ = OH R₃ = H R₄ = O-β-Glc

37 R₁ = OH R₂ = OCH₃ R₃ = H R₄ = O-β-Glc(6''→1'')-Rhm

CONTINUAÇÃO

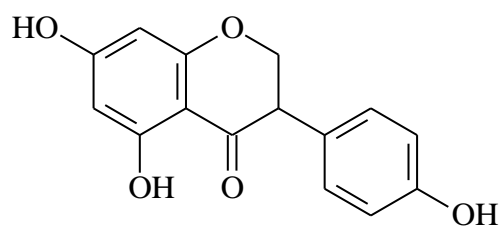


38

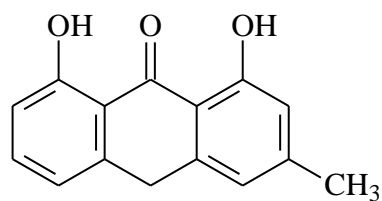


39 R = H

40 R = α -Rhm(1 \rightarrow 6)[xyl(1 \rightarrow 2)]gal



41

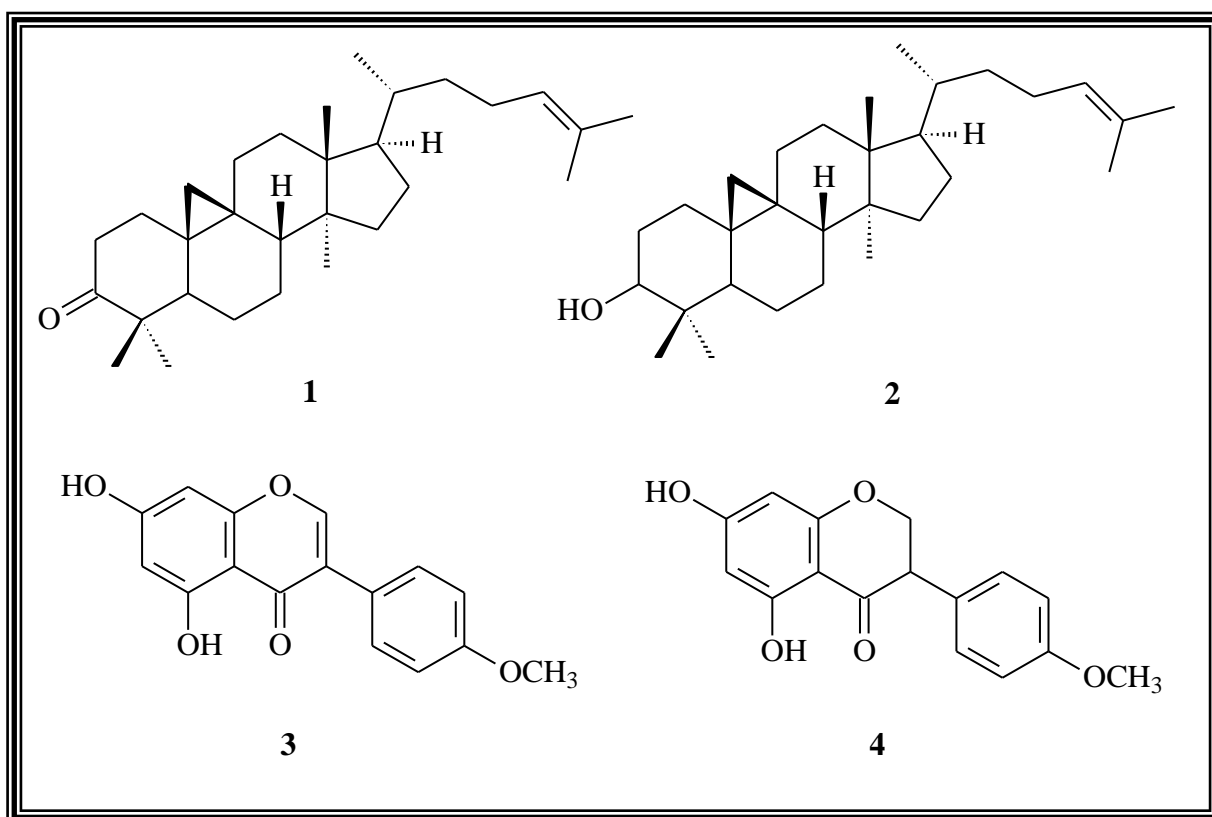


42

1.5.2 *Andira parviflora* Ducke

É conhecida popularmente por sucupira-vermelha e angelim-vermelho e segundo a base de dados do MOBOT, a espécie não apresenta nenhuma sinonímia botânica. A madeira é considerada pesada, com coloração vermelha, apresentando fundo fibroso amarelado/branco. Apresenta boa secagem e trabalhabilidade (desenvolve tensões internas), sendo de difícil colagem, necessita de uma pré-furação para se usar prego e possui boa durabilidade natural ao ataque de organismos xilófagos. É indicada para ebanisteria, carroceria de caminhão, tábuas de assoalho e carpintaria de interiores.

Com relação aos estudos fitoquímicos, tem-se apenas o trabalho realizado por BRAZ-FILHO e colaboradores (1973), os quais relatam a presença dos terpenos cicloartenona (**1**) e cicloartenol (**2**), da isoflavona biochanina A (**3**) e da 5,7-dihydroxy-4'-methoxyisoflavanona (2,3-dihidrobiochanina A) (**4**) da fração benzênica do tronco da espécie (Quadro 9).



Quadro 9. Substâncias isoladas em *A. parviflora*

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Considerando a diversidade de metabólitos secundários, o potencial biológico em espécies dos gêneros *Andira*, *Dipteryx* e *Swartzia* (Fabaceae), bem como a carência de estudos químicos/biológicos em madeira, aliado a necessidade de criar estratégias de aproveitamento de resíduos sólidos o objetivo deste trabalho foram os estudos fitoquímicos em resíduos madeireiros de *Swartzia laevis*, *Dipteryx odorata* e *Andira parviflora* visando conhecer o perfil químico da madeira destas espécies, agregar valor a materiais descartados e auxiliar na cadeia produtiva do setor madeireiro, além de contribuir para amenizar o desperdício e poluição ao meio ambiente.

3. EXPERIMENTAL

Os estudos fitoquímicos clássicos foram realizados no Laboratório de Química de Produtos Naturais (LQPN) da Coordenação de Tecnologia e Inovação do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (COTI-INPA). Os fracionamentos no CLAE-EFS-RMN e as análises por RMN foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Os resíduos madeireiros foram obtidos no Laboratório de Tecnologia da Madeira (LTM) da Coordenação de Tecnologia e Inovação do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (COTI-INPA).

3.1. Materiais utilizados

- ✓ **Cromatografia em Coluna (CC)** – Utilizaram-se colunas de vidro de tamanhos variados, dependendo das quantidades de amostras a serem fracionadas.
- ✓ **Suportes para Cromatografia em Coluna** – Sílica gel 60 (70-230 mesh, 230-400 mesh) da Merck; Sephadex LH-20 da Sigma-Aldrich e celulose microcristalina Avicel (Merck).
- ✓ **Cromatografia em Camada Delgada (CCD)** – Utilizaram-se cromatofolhas de alumínio com sílica gel 60, indicador de fluorescência F254 e 0,2 mm de espessura da Merck. Os reveladores empregados foram radiação ultravioleta (254 e 365 nm) e vanilina sulfúrica, NP-PEG (difenilboriloxietilamina 1,0% em metanol, seguida de solução de polietilenoglicol 4000 5,0% em etanol)
- ✓ **Solventes** – Nas análises cromatográficas empregaram-se solventes comerciais destilados no LQPN-INPA. Para o CLAE foi utilizada água mili-Q e metanol grau CLAE da marca: Panreac lote: 400473.

3.2. Equipamentos

- ✓ **Evaporador rotativo** – Yamato, modelo RE500, equipado com banho Yamato BM 200

- ✓ **Balança Analítica** – marca Tecnal, modelo Mark 210A com capacidade de até 320 g

- ✓ **Moinho** - Marca Marconi, modelo MA-340

- ✓ **Chapa de aquecimento** - marca Fisatom, modelo 753A

- ✓ **Sistema de Cromatografia Líquida acoplada a Extração em Fase Sólida e Ressonância Magnética Nuclear Nuclear (CLAE-EFS-RMN)**
Bruker, modelo AVANCE III, 14,1 Tesla (600 MHz para frequência do hidrogênio), equipado com trocador automático de amostra, criosonda TCI . (*Triple-resonance Cryprobe Inverse*) ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$) de 5 mm com ATMA (*Automatic Tuning Matching*) e gradiente de campo em z, sonda BBI de 5 mm com ATMA, gradiente de campo em z, unidade de temperatura variável, unidade geradora de gradiente de campo, unidade cryo-fit[®] e unidade LC-EFS acoplado (CLAE*-EFS-RMN).
- * CLAE: AGILENT TECHNOLOGIES, 1200 SERIES, contendo uma bomba quaternária com degaseificador G1322A, detector ultravioleta com arranjo de diodos (UV-DAD) G1315D e auto injetor G1329A. O cromatógrafo é controlado através do software HyStar 3.2. e está acoplado a interface PROSPEKT 2 (sistema de extração em fase sólida, EFS), que faz a conexão com o aparelho de RMN.

- ✓ **Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**
Aparelho Bruker DRX-400 (400 MHz para RMN ^1H e 100 MHz para RMN ^{13}C) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

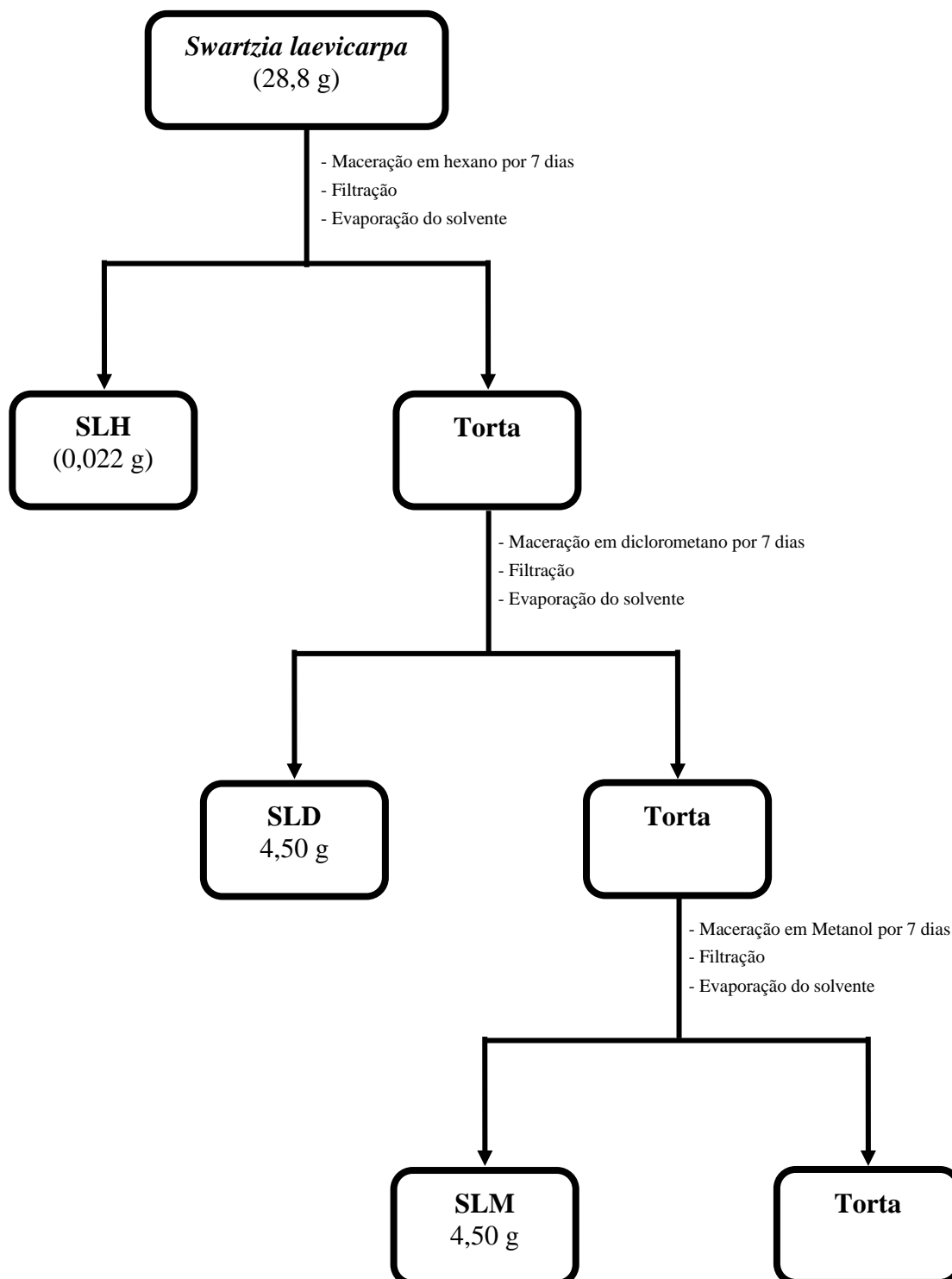
3.3. Amostras dos resíduos madeireiros

3.3.1 Obtenção e identificação das espécies

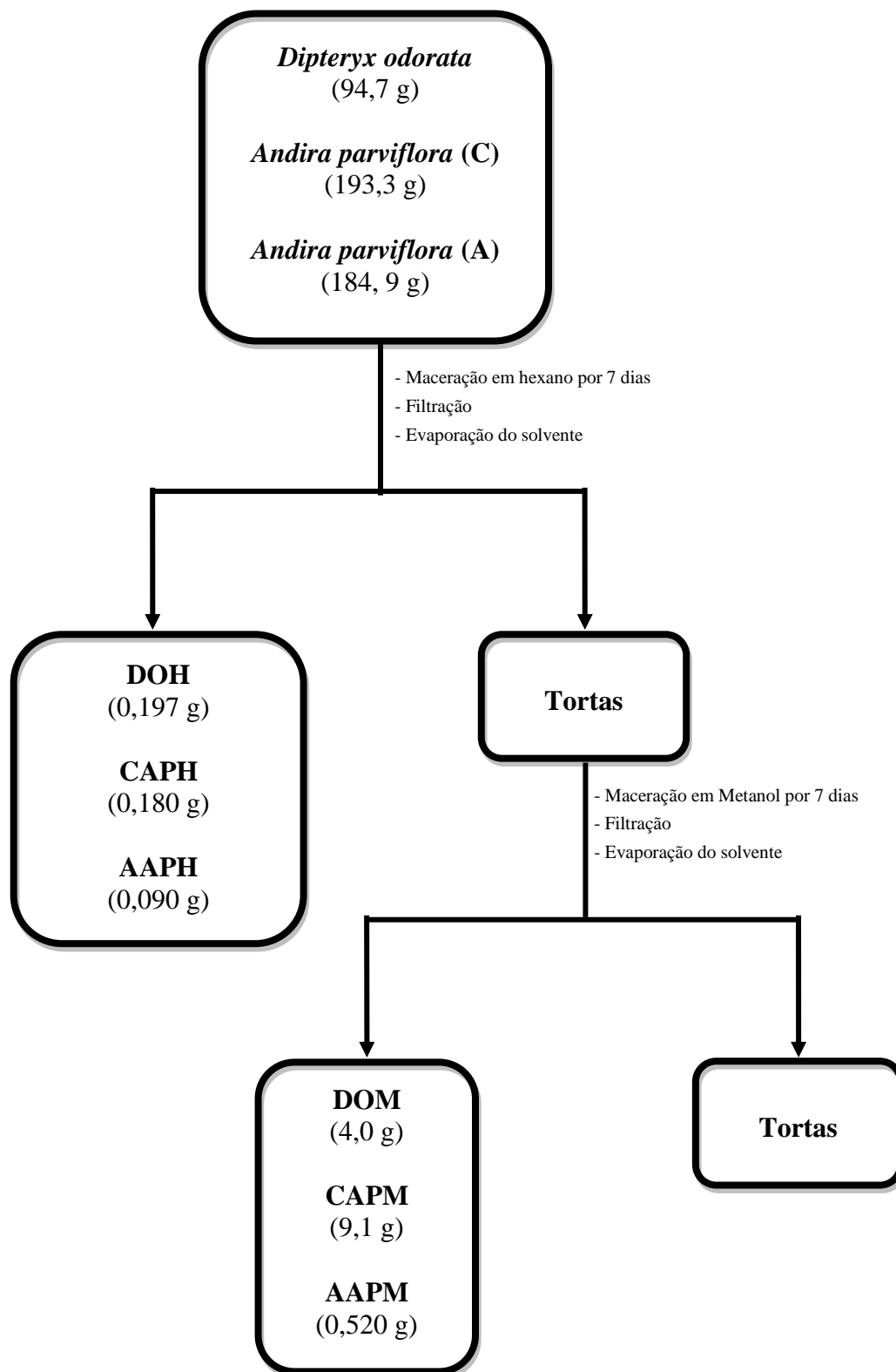
As amostras são oriundas da confecção de pequenos objetos do Projeto Jovens Cientistas do Amazonas e de área de manejo no âmbito do projeto da INCT- Madeiras da Amazônia. A identificação das espécies foi realizada por botânicos integrantes do projeto e quando os resíduos madeireiros foram recebidos, também foi realizada a comparação macroscópica dos mesmos com amostras das espécies disponíveis na Xiloteca do Laboratório de Tecnologia da Madeira (COTI-INPA)

3.3.2 Obtenção dos extratos brutos

Para a espécie *Andira parviflora* foi realizada a separação entre cerne e albúrnio nas amostras obtidas, enquanto que nos resíduos de *Swartzia laevicarpa* e *Dipteryx odorata* não foi realizada a separação devido à impossibilidade de distinção entre essas duas partes. Após este procedimento, os materiais obtidos foram triturados, pesados e em seguida submetidos a uma maceração à frio conforme mostram os Esquemas 1, 2. Os extratos brutos foram obtidos por meio de evaporação dos solventes em evaporador rotativo.



Esquema 1. Obtenção dos extratos da amostra de *Swartzia laevicarpa* (saboarana)



A-Alburno; C-cerne

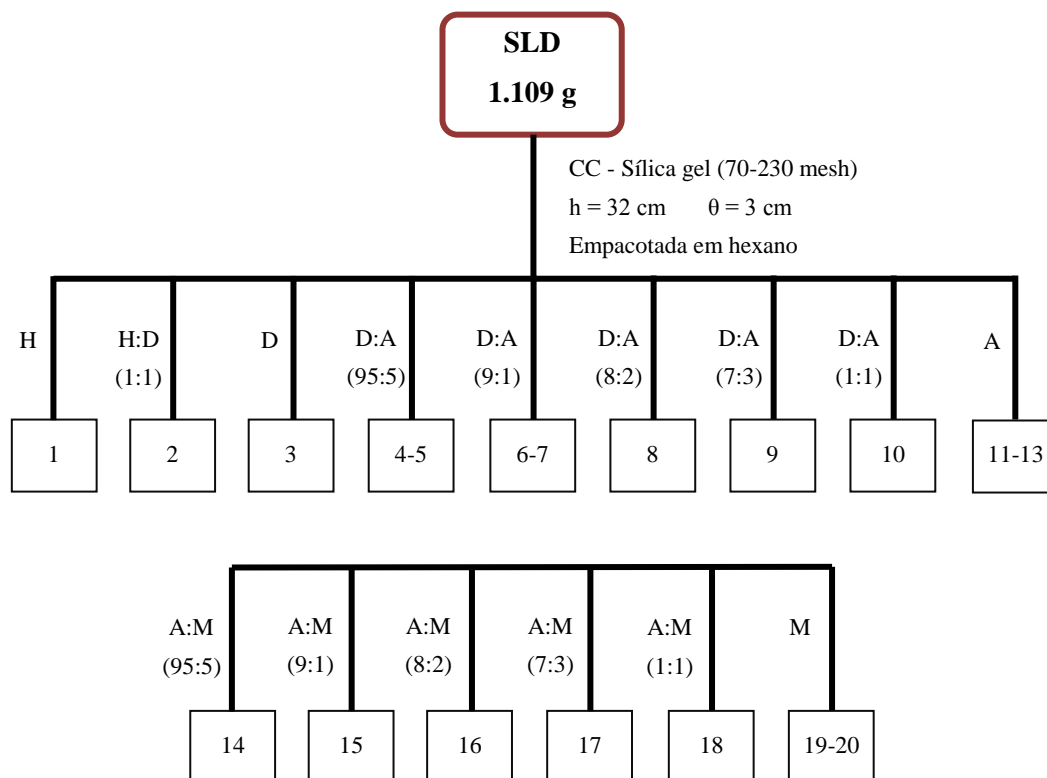
Esquema 2. Esquema de maceração de *Dipteryx odorata*, cerne e alburno de *Andira parviflora*

3.4. Extratos de *Swartzia laevicarpa* (saboarana)

Nas avaliações em CCD, o extrato hexânico (SLH) foi considerado não promissor por apresentar material apolar (ácidos graxos) e pouca massa. Sendo assim, o extrato selecionado para iniciar os fracionamentos foi o extrato diclorometânico (SLD) que embora apresentasse características similares ao extrato metanólico (SLM), foi trabalhado separadamente, pois parecia apresentar menor quantidade de pigmento.

3.4.1 Fracionamento do extrato diclorometânico (SLD)

O extrato diclorometânico foi submetido a uma coluna filtrante em sílica gel 70-230 mesh, eluída em hexano, diclorometano, acetato de etila e metanol em gradientes crescentes de polaridade, como apresentado no Esquema 3, fornecendo 20 frações que foram reunidas com base em CCD (Tabela 5).



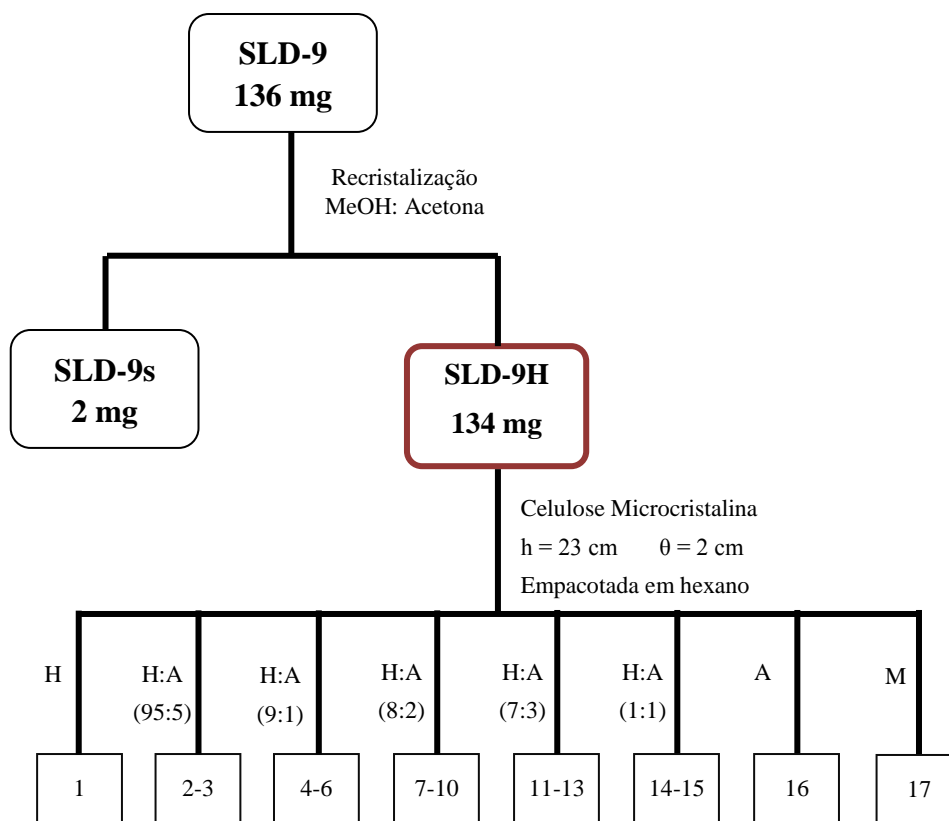
Legenda: CC = Coluna Cromatográfica, h = Altura, θ = Diâmetro, H = Hexano, D = Diclorometano, A = Acetato de Etila, M = Metanol

Esquema 3. Fracionamento cromatográfico de SLD

Tabela 5. Reunião das frações de SLD

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-4	SLD-1	4
5	SLD-5	2
6-8	SLD-6	292
9	SLD-9	136
10-11	SLD-10	150
12	SLD-12	91
13-20	SLD-13	120

A fração 9 (SLD-9), por apresentar cristais foi recristalizada em metanol com gotas de acetona (a quente) fornecendo a substância **1**, que foi codificada como SLD-9s (2 mg). A água-mãe (SLD-9H) ainda apresentava quantidade significativa da substância **1**, por isso na tentativa de obtenção de maior quantidade da substância utilizou-se tratamentos em acetona e recristalização em hexano:acetona a quente, porém as tentativas não foram bem sucedidas provavelmente devido a presença de grande quantidade de pigmento amarelado. Assim, optou-se por realizar uma filtração em celulose (Esquema 4) para remoção do pigmento. A coluna forneceu 17 frações que foram reunidas após comparação em CCD como exposto na Tabela 6.



Legenda: CC = Coluna Cromatográfica, h = Altura, θ = Diâmetro,
H = Hexano, D = Diclorometano, A = Acetato de Etila, M = Metanol

Esquema 4. Purificação da substância 1 (SLD 9s) e filtração em celulose da fração SLD-9H

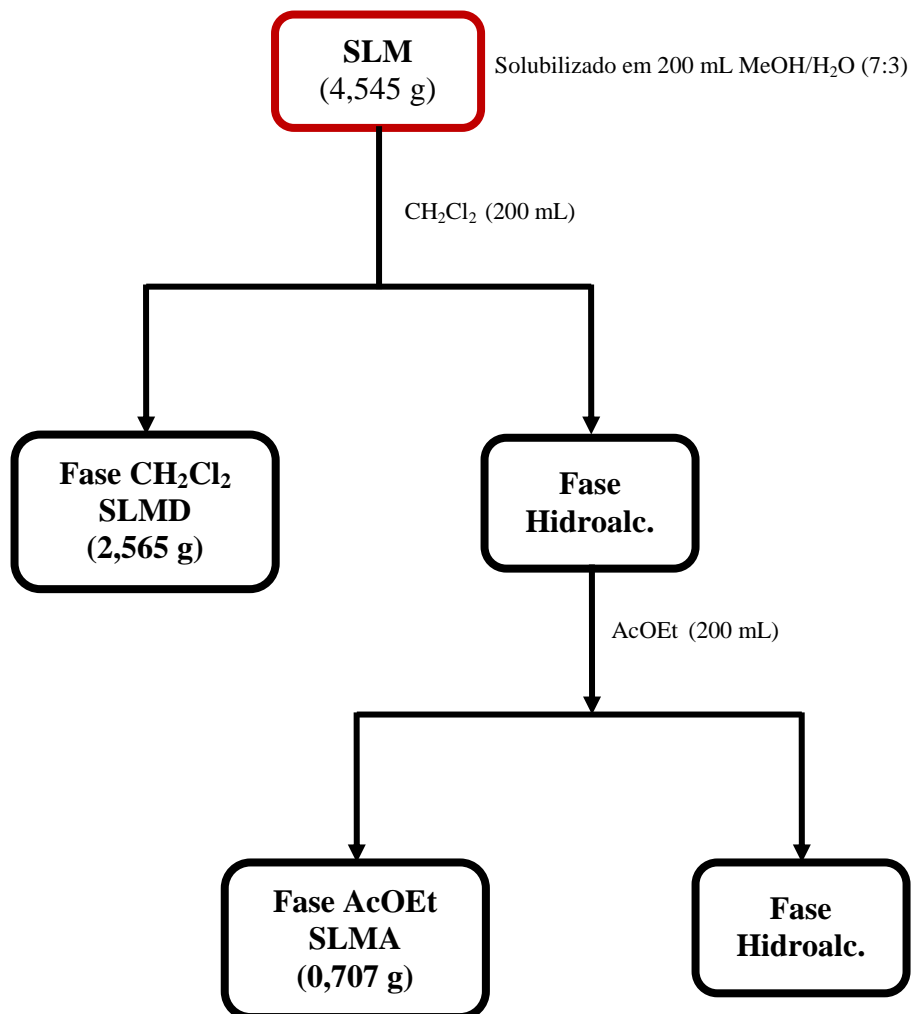
Tabela 6. Reunião das frações de SLD-9H

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1	SLD-9H-1	4
2-3	SLD-9H-2	40
4-6	SLD-9H-4	23
7	SLD-9H-7	60

As frações SLD-9H-2 e SLD-9H-4 apresentavam cristais, por isso foram submetidas, separadamente, a tratamento em acetona, fornecendo juntas 23 mg da substância **1**.

3.4.2 Fracionamento do extrato metanólico (SLM)

O extrato metanólico apresentava uma coloração muito escura e aspecto viscoso, por isso foi submetido primeiramente a uma partição líquido-líquido, dando origem a duas fases, conforme o Esquema 5. Após análise em CCD das fases, optou-se por fracionar a fase diclorometânica (SLMD), que embora estivesse semelhante em CCD com a fase acetato de etila (SLMA), macroscopicamente apresentava menor quantidade de pigmento.



Esquema 5. Partição do extrato SLM em CH₂Cl₂ e Acetato de etila

3.4.2.1 Fracionamento da fase diclorometânica (SLMD)

A fase SLMD foi fracionada em coluna de sílica gel (70-230 mesh) para uma melhor análise dos constituintes químicos, pois em CCD apresentou poucos machas significativos, porém possui uma massa significativa. O fracionamento de SLMD originou 15 frações, das quais as frações de 7 a 10 foram as únicas que aparentavam ter um material promissor, possuindo uma fluorescência amarela em luz UV 365 nm. Por isso foram reunidas e codificadas como SLMD-7 (140 mg) e foram submetidas a um novo fracionamento em coluna de sílica flash 230-400 mesh, fornecendo 25 frações que mesmo após a reunião apresentavam

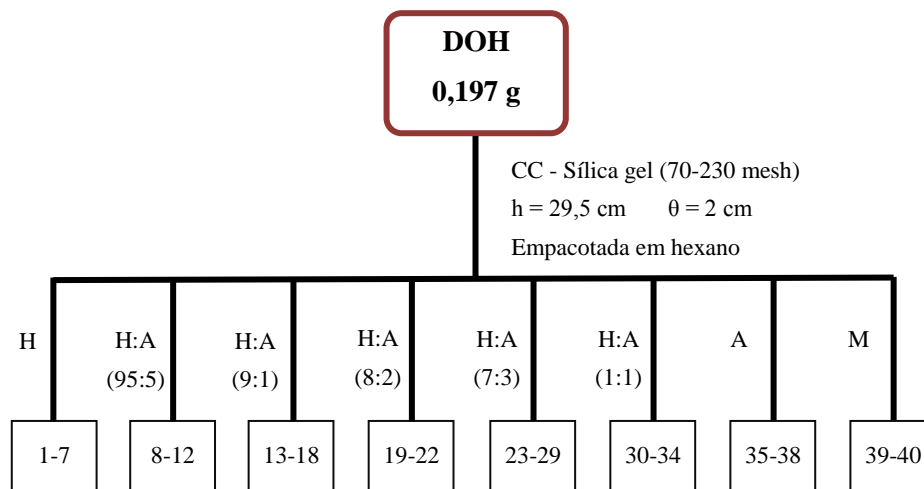
pouca massa e muitas substâncias, sendo que não aparentava nenhuma predominante, assim optou-se por encerrar os trabalhos com esse material.

3.5 Extratos de *Dipteryx odorata* (cumaru)

Na avaliação em CCD o extrato hexânico (DOH) apresentou fluorescência verde em luz ultravioleta (UV) 365 nm, por isso foi o primeiro a ser trabalhado, seguido do extrato metanólico que apresentava algumas manchas interessantes embora apresentasse grande quantidade de pigmento de cor marrom.

3.5.1 Fracionamento do extrato hexânico (DOH)

Foi submetido a uma coluna filtrante tendo como fase estacionária sílica gel 70-230 mesh, e eluída em hexano, hexano:acetato de etila, acetato de etila e metanol, conforme Esquema 6. O fracionamento forneceu 40 frações que foram reunidas com base em CDD, como pode ser observado na Tabela 7. Nas frações 17-25 (DOH-17) foi possível observar a presença do esteroide sitosterol como sendo a substância predominante, e nas frações de 26-33 (DOH-26) foi observada uma fluorescência esverdeada em luz UV 365 nm, que na tentativa de purificar o material com aspecto sólido, realizou-se recristalizações (1.hexano:acetona, 2.hexano:diclorometano, 3.metanol:acetona), e também tratamento a frio e a quente nos diversos solventes orgânicos disponíveis no laboratório, porém o isolamento não foi possível, encerrando assim o trabalho com o extrato hexânico.



Legenda: CC = Coluna Cromatográfica, h = Altura, θ = Diâmetro
H = Hexano, A = Acetato de Etila, M = Metanol

Esquema 6. Fracionamento do extrato DOH

Tabela 7. Reunião de frações de DOH

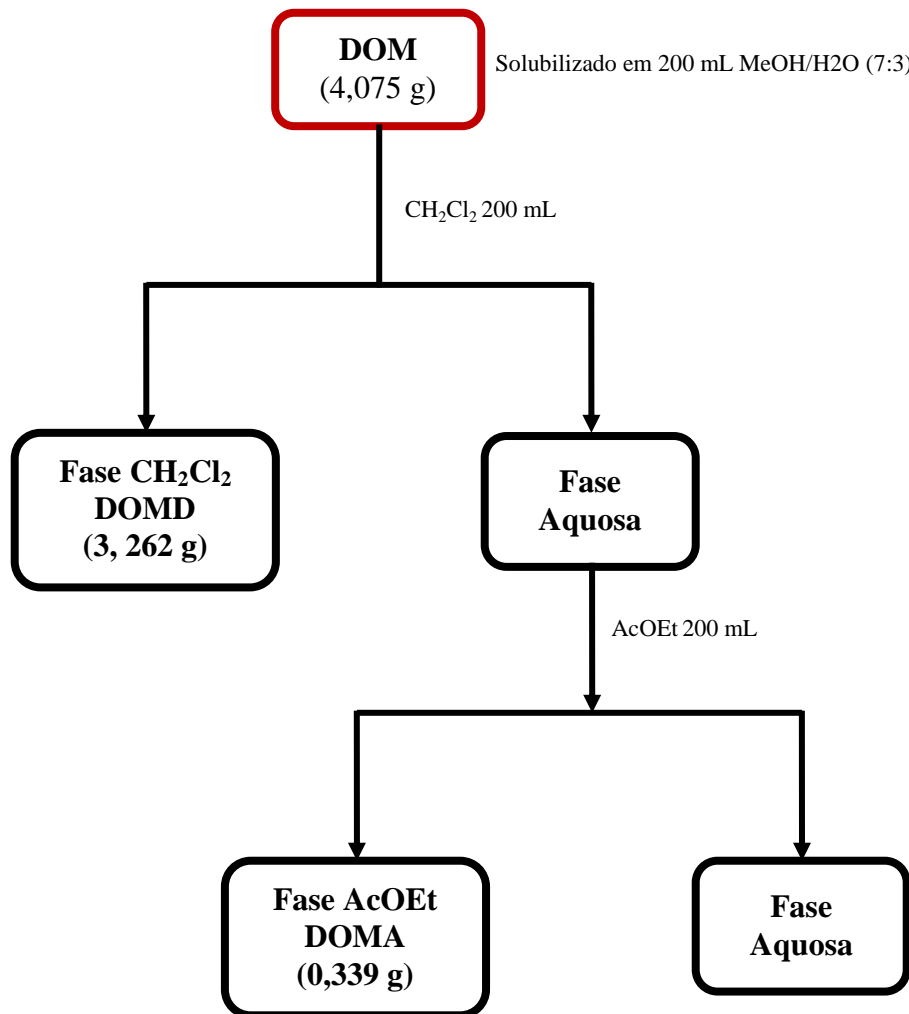
Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-11	DOH-1	2,0
12-16	DOH-12	2,0
17-25	DOH-17	15,0
26-33	DOH-26	48,0
34-40	DOH-34	26,0

3.5.2 Fracionamento do extrato metanólico (DOM)

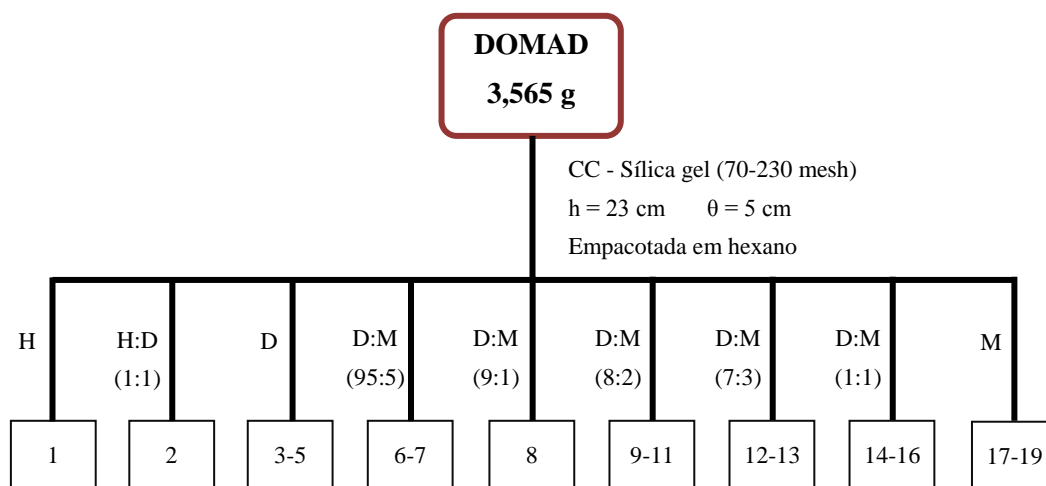
O extrato metanólico foi primeiramente submetido a uma partição líquido-líquido (Esquema 7), dando origem a duas fases (diclorometânica e acetato de etila), porém após a análise em CCD as fases foram reunidas e codificadas como DOMAD que foi então fracionada em coluna de sílica gel (Esquema 8) fornecendo 19 frações que foram reunidas de acordo com a similaridade em CDD (Tabela 8).

As frações de 9-11 (DOMAD-9) apresentando uma boa massa e substâncias que quando reveladas em vanilina sulfúrica apresentavam coloração rosa, foi refracionada em coluna de sílica gel 230-400 mesh (Esquema 9), produzindo 29 frações que foram reunidas (Tabela 9). As frações de 3 a 10 indicaram a presença de sitosterol quando comparada em placa com padrão, enquanto as frações 12-14 (DOMAD-9-12) por apresentarem a formação de um sólido amorfo foram reunidas e cromatografadas pelo método de exclusão em uma coluna com Sephadex LH-20 eluída somente em metanol, fornecendo 22 frações reunidas com base em CCD (Tabela 10).

A fração DOMAD-9-12-6, contendo sólido amorfo, foi filtrada em coluna de celulose (Esquema 10) para remoção do pigmento, a qual forneceu 17 frações. Basicamente todas as frações foram reunidas e codificada como DOMAD-9-12-6C (526 mg), sendo novamente fracionadas em coluna de sílica gel (230-400 mesh) em sistema isocrático, diclorometano:acetona (95:5) conforme Esquema 11, fornecendo 31 frações (Tabela 11). Destas, as frações reunidas 6-8 (DOMAD-9-12-6-8-6), 12-16 (DOMAD-9-12-6-8-12), 18-26 (DOMAD-9-12-6-8-18) e 27-29 (DOMAD-9-12-6-8-27) foram tratadas com acetona fornecendo as substâncias **2** (DO9a, 36 mg), **3** (DO9b, 1 mg), **4** (DO9c, 2 mg) e **5** (DO9d, 1 mg).



Esquema 7. Partição do extrato metanólico de *Dipteryx odorata*

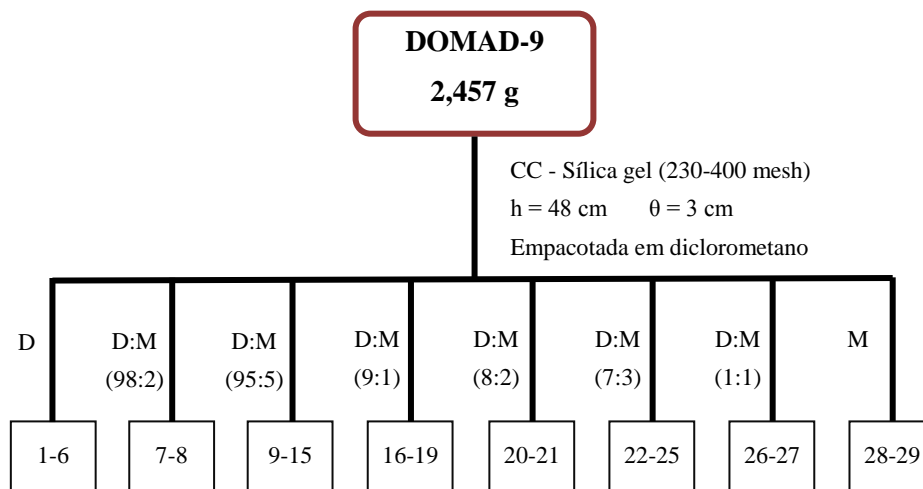


Legenda: CC = Coluna Cromatográfica, h = Altura, θ = Diâmetro
H = Hexano, D = Diclorometano, M = Metanol

Esquema 8. Fracionamento de DOMAD em sílica gel

Tabela 8. Reunião de frações de DOMAD

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-7	DOMAD-1	10
8	DOMAD-8	23
9-11	DOMAD-9	2457
12-17	DOMAD-12	235
18-19	DOMAD-18	98



Legenda: CC = Coluna Cromatográfica, h = Altura, θ = Diâmetro, D = Diclorometano, M = Metanol

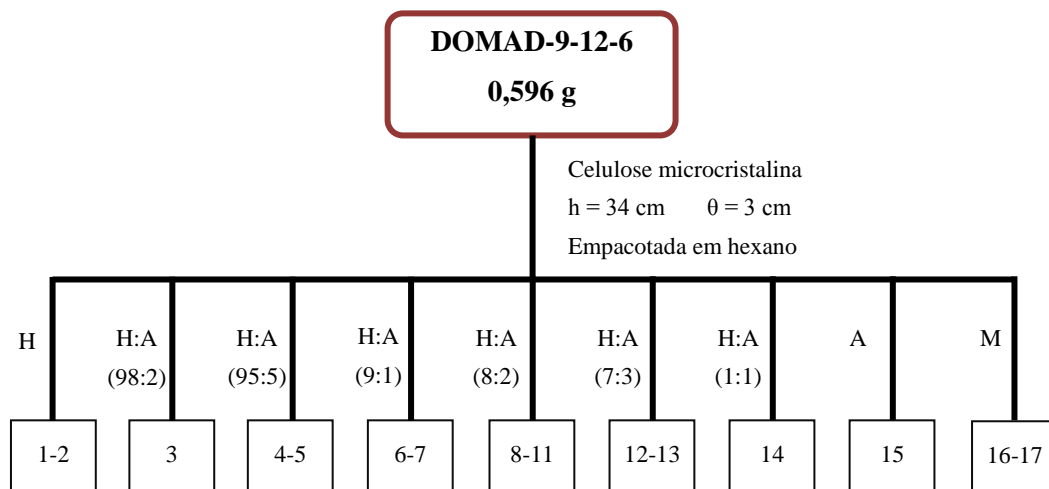
Esquema 9. Fracionamento cromatográfico de DOMAD-9

Tabela 9. Reunião das frações de DOMAD-9

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-2	DOMAD-9-1	8
3-6	DOMAD-9-3	19
7-8	DOMAD-9-7	22
9-10	DOMAD-9-9	14
11	DOMAD-9-11	23
12-14	DOMAD-9-12	1852
15-20	DOMAD-9-15	270
21-29	DOMAD-9-21	98

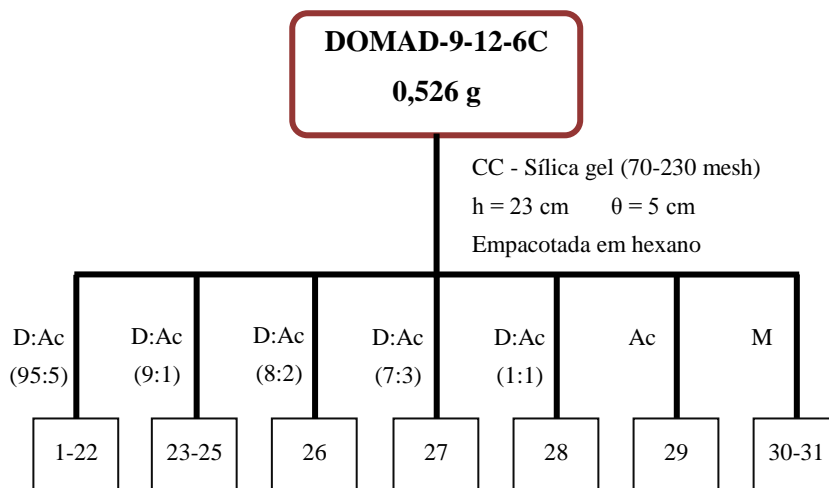
Tabela 10. Reunião das frações da coluna de DOMAD-9-12

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-3	DOMAD-9-12-1	31
4-5	DOMAD-9-12-4	41
6-8	DOMAD-9-12-6	596
9	DOMAD-9-12-9	15
10-12	DOMAD-9-12-10	458
13-14	DOMAD-9-12-13	95
15-17	DOMAD-9-12-15	79
18	DOMAD-9-12-18	9
19-22	DOMAD-9-12-21	6



Legenda: CC = Coluna Cromatográfica, h = Altura, θ = Diâmetro,
H = Hexano, A = Acetato de Etila, M = Metanol

Esquema 10. Fracionamento da fração DOMAD-9-12-6



Legenda: CC = Coluna Cromatográfica, h = Altura, θ = Diâmetro,
, D = Diclorometano, Ac = Acetona, M = Metanol

Esquema 11. Coluna cromatográfica de DOMAD-9-12-6C

Tabela 11. Reunião das frações de DOMAD-9-12-6C

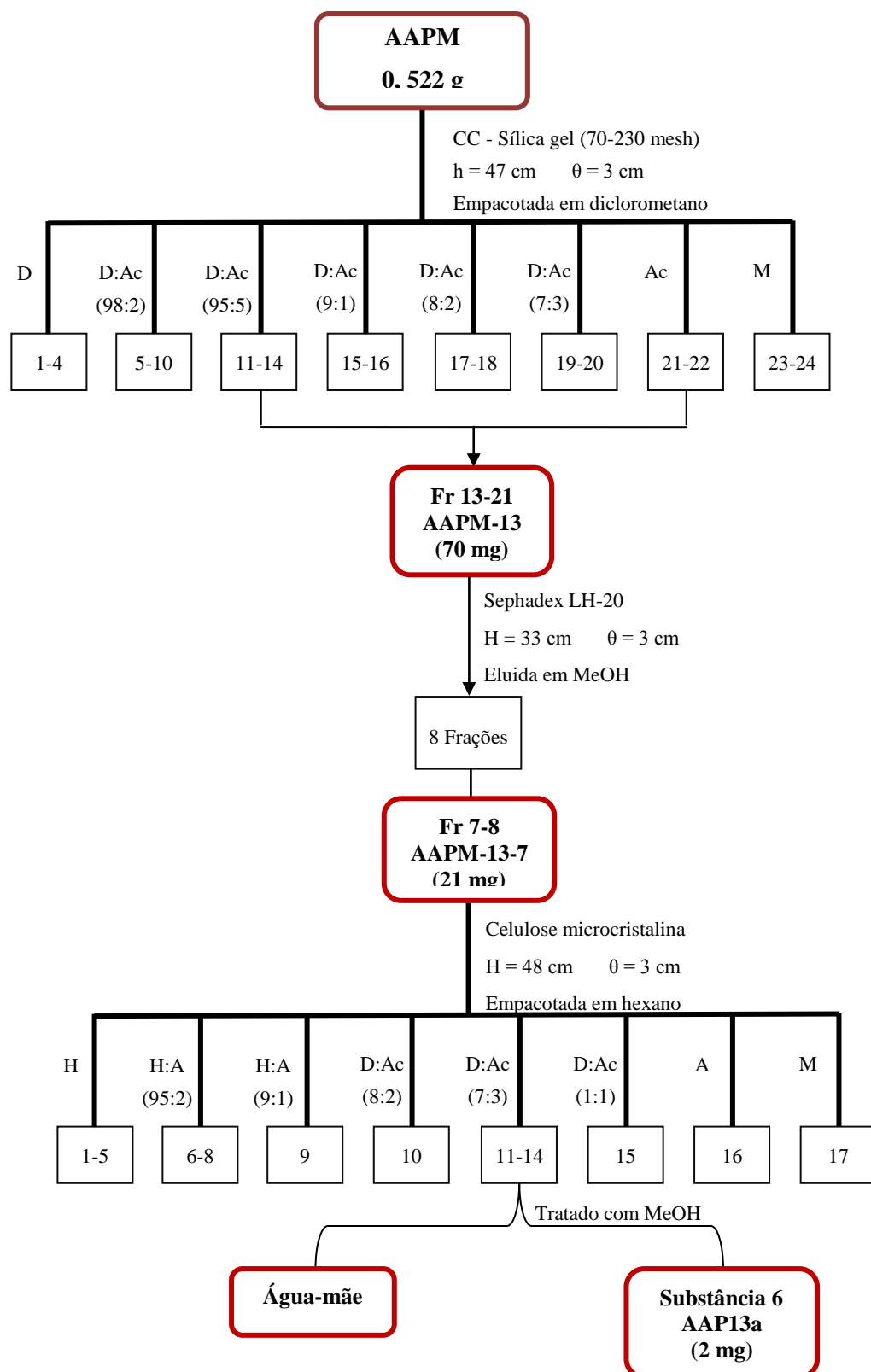
Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1	DOMAD-9-12-6C-1	4
2-4	DOMAD-9-12-6C-2	40
5	DOMAD-9-12-6C-5	8
6-8	DOMAD-9-12-6C-6	85
9-10	DOMAD-9-12-6C-9	33
11	DOMAD-9-12-6C-11	14
12-16	DOMAD-9-12-6C-12	14
17	DOMAD-9-12-6C-17	7
18-26	DOMAD-9-12-6C-18	62
27-29	DOMAD-9-12-6C-27	37
30-31	DOMAD-9-12-6C-30	-

3.6 Extratos de *Andira parviflora* (sucupira-vermelha)

Foram obtidos os 4 extratos de *Andira parviflora*, sendo dois do cerne (hexânico e metanólico) e os outros dois pertencentes ao alburno (hexânico e metanólico). Visualmente o extrato metanólico do alburno (AAPM) era o que menos apresentava pigmentos, e em CCD mostrou a predominância de uma substância com fluorescência em luz ultravioleta de comprimento 256 nm. Por isso o trabalho foi iniciado com o extrato metanólico do alburno de *Andira*. Os extratos hexânicos não foram trabalhados por apresentar material graxo e pouca massa.

3.6.1 Fracionamento do extrato metanólico do alburno (AAPM)

O extrato AAPM foi cromatografado em coluna de sílica gel 70-230 mesh, eluída em diclorometano, acetona e metanol em gradientes crescente de polaridade originando 24 frações, reunidas com base em CCD (Tabela 12). As frações 13-22 reunidas e codificadas como AAPM-13 foi considerada promissora, sendo submetida a um novo fracionamento em coluna de Sephadex LH-20, eluída exclusivamente em metanol, originando 8 frações (Tabela 13). A fração 7 (AAPM-13-7) contendo material sólido e pigmento amarelado foi submetida a uma filtração em celulose (Esquema 12), eluída em hexano, acetato de etila e metanol, fornecendo 17 frações, e então, o tratamento em metanol das frações reunidas 11-14 (Tabela 14), resultou no isolamento da substância 6 (AAP13a, 2 mg).



Legenda: CC = Coluna Cromatográfica, h = Altura, θ = Diâmetro H = Hexano, D = Diclorometano, A = Acetato de Etila, Ac = Acetona, M = Metanol

Esquema 12. Fracionamento do extrato metanólico do alburno *Andira parviflora*

Tabela 12. Reunião das frações de AAPM

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-2	AAPM-1	2
3-6	AAPM-3	17
7-12	AAPM-7	89
13-21	AAPM-13	70
22-24	AAPM-22	227

Tabela 13. Reunião das frações de AAPM-13

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-2	AAPM-13-1	3
3-4	AAPM-13-3	29
5-6	AAPM-13-5	14
7-8	AAPM-13-7	21

Tabela 14. Reunião das frações de AAPM-13-7

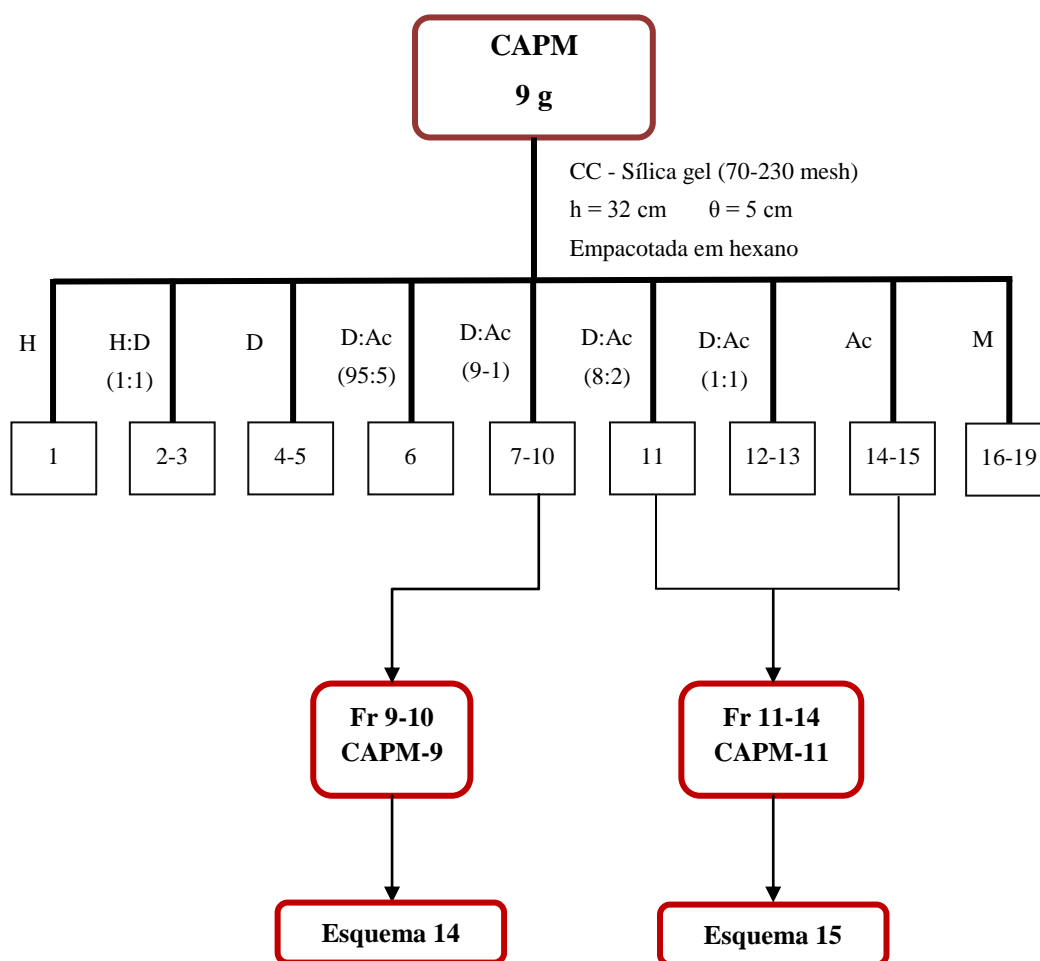
Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-10	AAPM-13-7-1	3
11-14	AAPM-13-7-10	4
15-17	AAPM-13-7-15	5

3.6.2 Fracionamento do extrato metanólico do cerne (CAPM)

O extrato CAPM (9 g) foi primeiramente submetido a um fracionamento em coluna de sílica gel, tipo filtrante, eluída em hexano, diclorometano e metanol em ordem crescente de polaridade (Esquema 13), obtendo-se 19 frações que foram analisadas e reunidas com base em CCD (Tabela 15). As frações de 9-10 (CAPM-9) e 11-14 (CAPM-11) apresentavam similaridade nos compostos menos polares, mas não foram reunidas pela diferença na pigmentação, sendo assim foram trabalhadas separadamente.

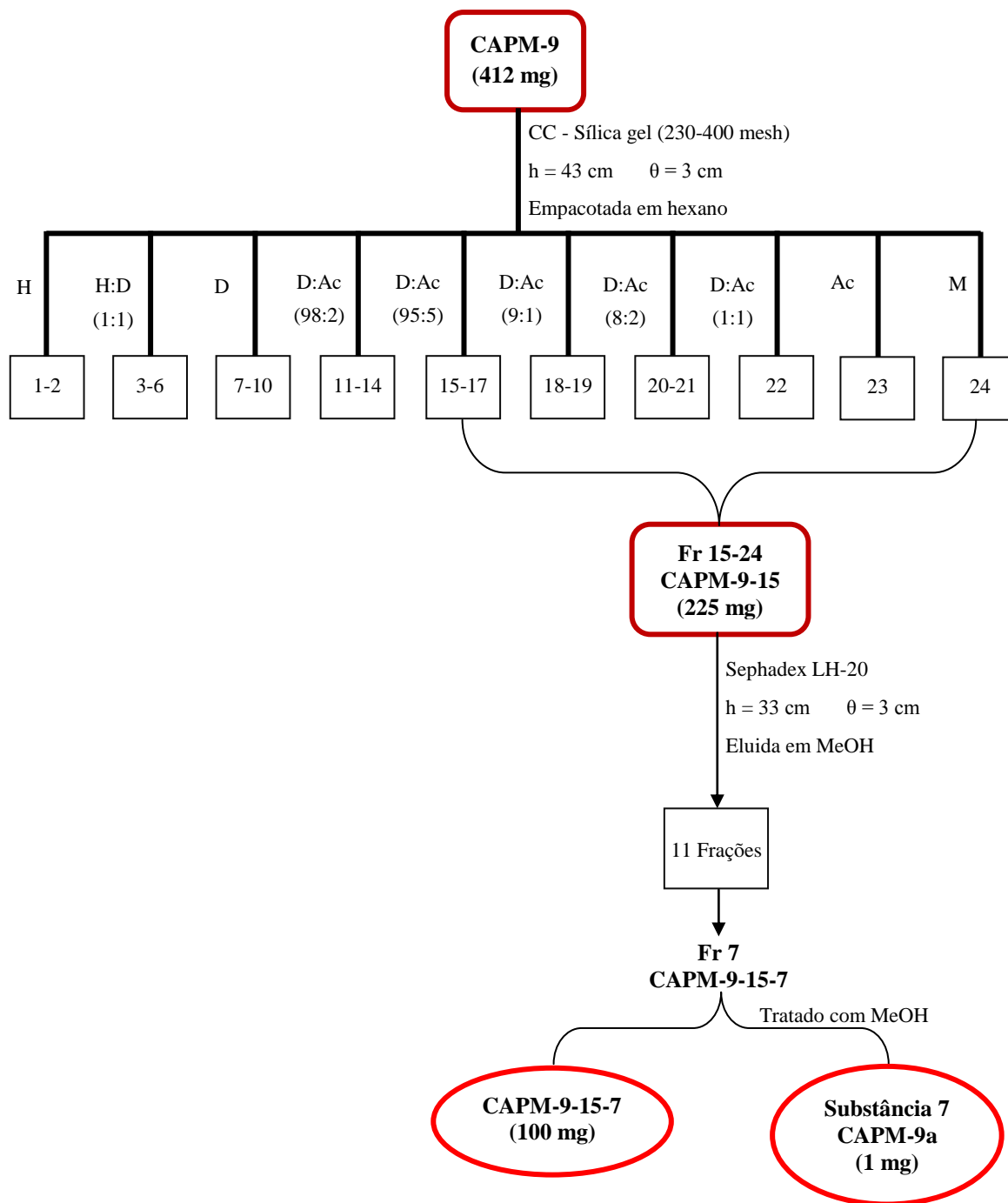
A CAPM-9 foi fracionada em coluna de sílica gel (Esquema 14) eluída com hexano, diclorometano e metanol, em ordem crescente de polaridade, fornecendo 24 frações (Tabela 16). Após as análises em CCD, as frações 15-24 foram consideradas promissoras, por isso foram reunidas e codificadas como CAPM-9-15 (225 mg), e na tentativa de isolamento foi submetida à cromatografia de exclusão em Sephadex LH-20 eluída em metanol, da qual se obteve 11 frações (Tabela 17). A fração 7 (101 mg) apresentava material sólido, por isso foi submetida a tratamento em metanol o qual resultou no isolamento da substância **7**, codificada como CAPM-9a (1 mg). A água mãe, codificada como CAPM-9-15-7, por apresentar em CCD, muitas fluorescências e machas rosas quando revelada com vanilina sulfúrica, foi considerada uma fração promissora para a cromatografia em CLAE-EFS-RMN.

A fração CAPM-11 (1,980 g) foi primeiramente submetida à filtração em celulose microcristalina, para remoção de pigmento, fornecendo 10 frações. Destas, a fração 2 (Tabela 18) apresentou menos pigmentação e material promissor em CCD, sendo novamente cromatografada, dessa vez em sílica flash e eluída em diclorometano, acetona e metanol. Este fracionamento forneceu 45 frações que foram reunidas com base em CCD (Tabela 19). As frações reunidas de 25-27 apresentavam material sólido e foram submetidas a tratamento em metanol, fornecendo 2 mg da substância **8**, codificada como CAPM-11a (Esquema 15).



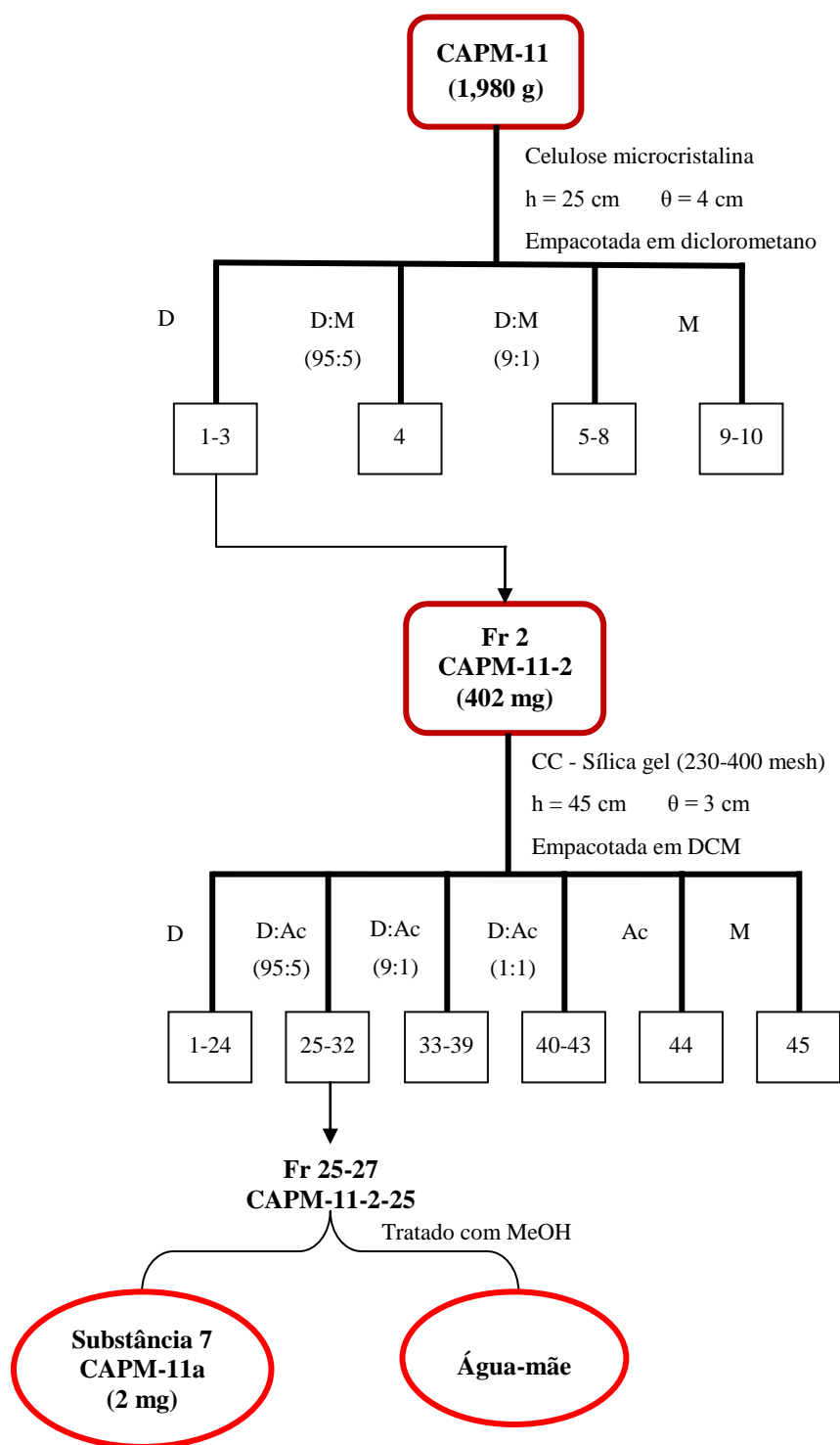
Legenda: CC = Coluna Cromatográfica, h = Altura, θ = Diâmetro, H = Hexano, D = Diclorometano, Ac = Acetona, M = Metanol

Esquema 13. Fracionamento exploratório do extrato metanólico do cerne *A. parviflora*



Legenda: CC = Coluna Cromatográfica, h = Altura, θ = Diâmetro,
 H = Hexano, D = Diclorometano, Ac = Acetona, M = Metanol

Esquema 14. Fracionamento de CAPM-9 e isolamento da substância 7



Legenda: CC = Coluna Cromatográfica, h = Altura, θ = Diâmetro, D = Diclorometano, Ac = Acetona, M = Metanol

Esquema 15. Fracionamento de CAPM-11 e isolamento da substância **8**

Tabela 15. Reunião das frações de CAPM

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-3	CAPM-1	-
4-8	CAPM-4	99
9-10	CAPM-9	412
11-14	CAPM-11	1980
15-18	CAPM-15	3549
19	CAPM-19	2002

Tabela 16. Reunião das frações de CAPM-9

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-4	CAPM-9-1	1
5-11	CAPM-9-5	14
12-13	CAPM-9-12	2
14	CAPM-9-14	21
15-24	CAPM-9-15	225

Tabela 17. Reunião das frações de CAPM-9-15

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-2	CAPM-9-15-1	25
3-5	CAPM-9-15-3	32
6	CAPM-9-15-6	7
7	CAPM-9-15-7	101
8-10	CAPM-9-15-8	43
11	CAPM-9-15-11	3

Tabela 18. Reunião de frações de CAPM-11

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1	CAPM-11-1	15
2	CAPM-11-2	402
3-6	CAPM-11-3	322
7-10	CAPM-11-7	180

Tabela 19. Reunião de frações de CAPM-11-2

Frações reunidas	Códigos	Massa (mg)
1-2	CAPM-11-2-1	-
3-5	CAPM-11-2-3	3
6-7	CAPM-11-2-6	2
8-10	CAPM-11-2-8	5
11-13	CAPM-11-2-11	4
14-15	CAPM-11-2-14	8
16	CAPM-11-2-16	3
17-24	CAPM-11-2-17	45
25-27	CAPM-11-2-25	10
28	CAPM-11-2-28	3
29-38	CAPM-11-2-29	60
39	CAPM-11-2-39	4
40-42	CAPM-11-2-40	8
43-45	CAPM-11-2-43	26
44-45	CAPM-11-2-44	42

3.6.2.1 O sistema CLAE-EFS-RMN

Encerrada a parte de bancada, selecionou-se a água-mãe CAPM-9-15-7, oriunda do extrato metanólico do cerne de *A. parviflora* (Esquema 15; 100 mg), para purificação e identificação dos constituintes químicos utilizando-se Cromatografia Líquida de Alta Eficiência através da técnica hifenada CLAE-EFS-RMN (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Extração em Fase Sólida e Ressonância Magnética Nuclear Nuclear).

3.6.2.2 Aperfeiçoamento das condições cromatográficas para a análise e isolamento das substâncias da fração CAPM-9-15-7

A preparação da amostra a ser injetada foi realizada pesando-se aproximadamente 10 mg do material e solubilizando essa massa em 1,5 ml de metanol:água (1:1) e filtradas em membranas PVDF (fluoreto de polivinilideno) da marca Tedia de 0,45 µm, obtendo-se a solução estoque. Inicialmente foi realizada uma corrida exploratória em modo reverso utilizando uma coluna ProntoSil 120-5-EuroBOND-C18 (5 µm, 120 Å, 15 cm x 4,0 mm), e tendo como fase móvel uma mistura de água:metanol com gradiente linear variando 0-100% de metanol, com vazão de 0.8 mL/min e volume de amostra injetado foi de 30 µL. O cromatograma adquirido nesta corrida exploratória apresentou 7 picos de intensidades significantes (Figura 8).

Para a purificação das substâncias utilizou-se a coluna ProntoSil 120-5-EuroBOND-C18 e fase móvel MeOH:água em eluição isocrática de 54,5% de MeOH (5 min.), seguido por gradiente linear de 54,5-84,9% de MeOH (16 min.) até 100% MeOH (1 min.) e permanecendo em MeOH por 3 min. Após este período, retornou-se às condições iniciais (100-54.5% de MeOH, 2 min, permanecendo em 54.5% de MeOH por 5 min) para condicionamento da coluna e início de nova corrida).

Esse método sendo todo automatizado foi realizado por 39 vezes seguindo o método e os picos foram “trapeados” com base na absorbância em 205 nm. Após todas as corridas terem sido realizadas, as amostras dos 7 picos (MA-MG) estavam adsorvidas nos 7 cartuchos de EFS (C-18). As amostras foram extraídas em MeOH, após secas, foram solubilizadas em MeOD para injeção e análise no RMN. As substâncias que foram identificadas foram a MA, MB, MD, ME e MF. Os picos MC e MG ainda estão em fase de identificação.

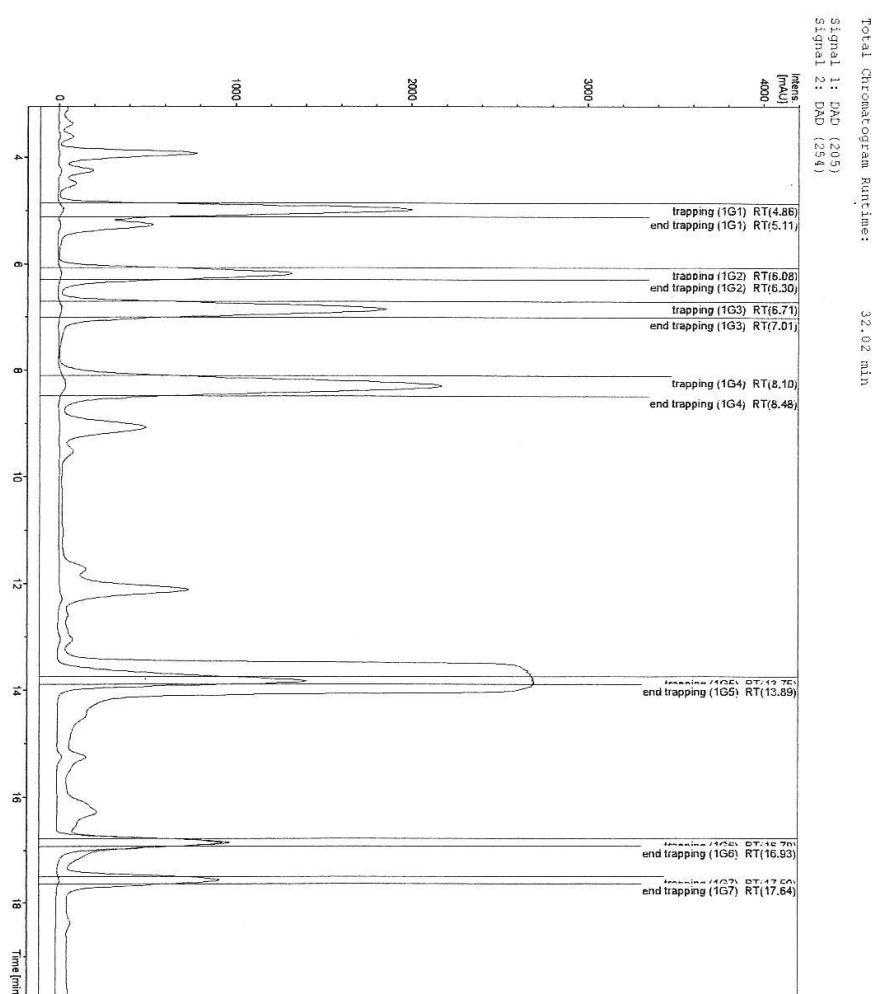
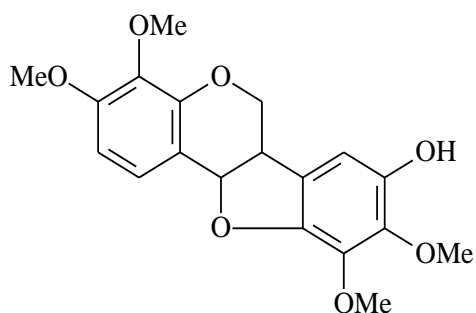


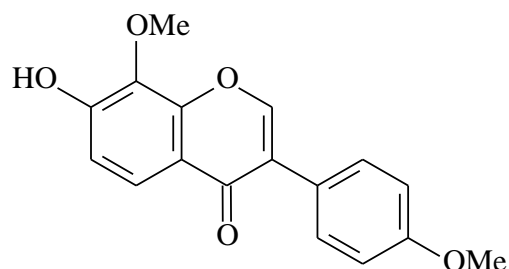
Figura 8. Cromatograma da amostra CAPM-9-15-7 e os picos “trapeados”

RESULTADOS E DISCUSSÕES

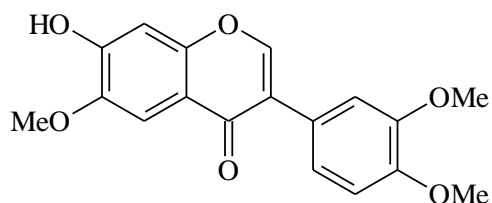
4.1 Estruturas das substâncias identificadas



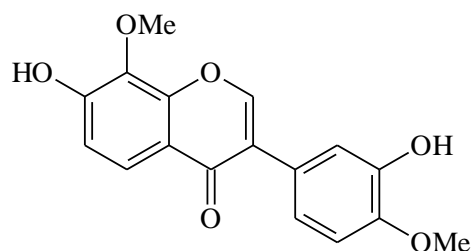
SLD9s
(8-hidroxi-3,4,9,10-tetrametoxipterocarpano)



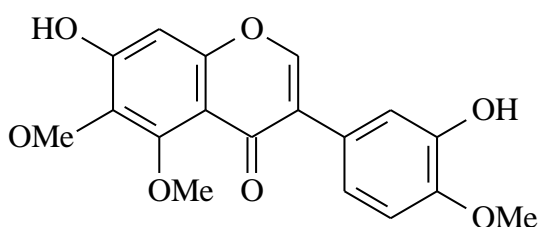
DO9a
(8-O-metilretusina)



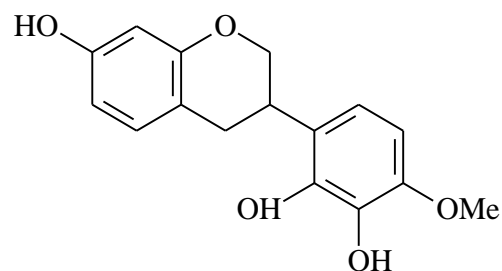
DO9b
(cladrastina)



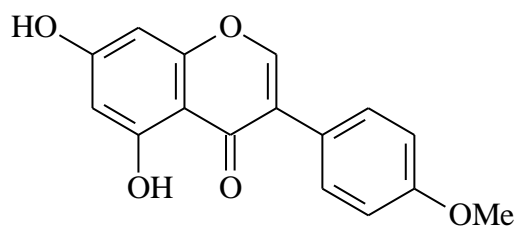
DO9c
(7,3'-dihidroxi-8,4'-dimetoxiisoflavona)



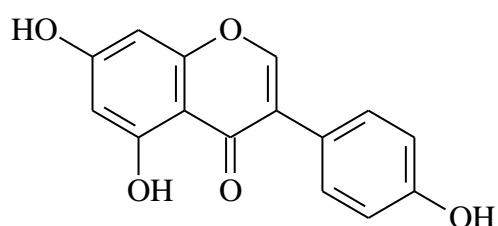
DO9d
(7,3'-dihidroxi-5,6,4'-trimetoxiisoflavona)



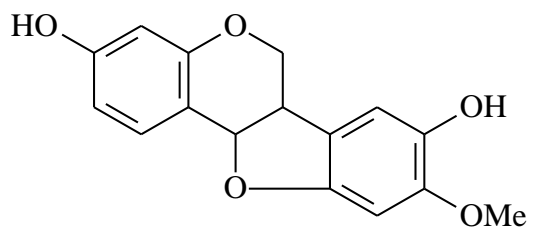
CAPM11a
(7,5',6'-trihidroxi-4'-metoxiisoflavona)



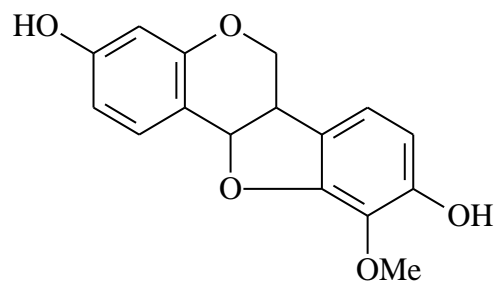
CAPM9a e MF
(biochanina A)



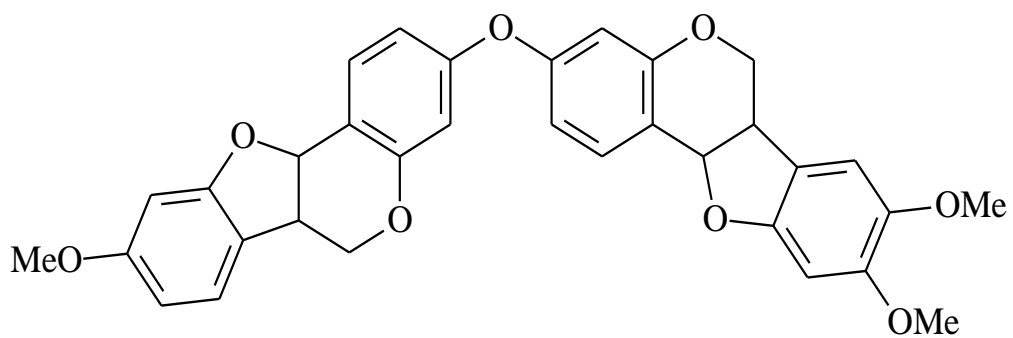
AAP13a
(genistéina)



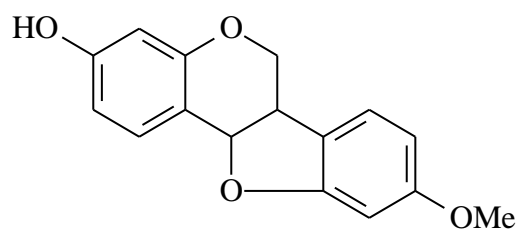
MA
(3,8-dihidroxi-9-metoxipterocarpano)



MB
(nissolina)



MD
medicarpina-secundiflorol I (C-3→O-C-3')



ME
(medicarpina)

4.2 Identificação da substância isolada em *Swartzia laevicarpa*

4.2.1 Identificação da substância 1 codificada SLD9s

A substância SLD9s apresentou aspecto cristalino com coloração branca. Em CCD apresentou $R_f = 0,66$, quando eluída em diclorometano:acetato de etila (95:5). Apresenta fluorescência roxa em 254 nm na lâmpada UV e coloração rosa quando revelada em vanilina sulfúrica.

O espectro de RMN ^1H (Figura 9) apresentou 3 sinais de hidrogênios aromáticos, sendo dois dupletos em δ 7,28 (H-1) e 6,68 (H-2), um singlete em δ 6,60 (H-7), quatro singletos de metoxilas na região de δ 3,86 à 3,99. Além, de mais quatro outros sinais atribuídos conforme a Tabela 17. Esse espectro também mostrou sinais característicos de esqueleto pterocarpano devido aos sinais em δ 5,49 (d) atribuído ao H-11a, δ 3,54 (m) ao H-6a, δ 4,38 (ddd) e 3,68 (t) de H-6. No espectro de RMN ^{13}C (Figura 10, Tabela 20) os sinais do pterocarpanos são verificados em δ 66,4 (C-11a), 40,3 (C-6a) e 78,2 (C-6). Estas respectivas correlações foram confirmadas no experimento HSQC (Figura 11).

A posição dos substituintes foi realizada através dos dados das correlações do HMBC (Figura 12), dentre estas o sinal em δ 6,60 (H-7) a J3 com o carbono em 40,3 (C-6a), a qual permite inferir que este hidrogênio estaria no anel D, e mais especificamente na posição 7. Desta forma, os outros sinais aromáticos em dubletos estariam no anel A, sendo o sinal δ 7,28 na posição 1, pois apresentou correlação à J3 com o carbono em 78,2 (C-11), inferindo que o hidrogênio em δ 6,68 está na posição 2. Assim, com os dados de RMN ^1H , RMN ^{13}C , HSQC e HMBC foi possível identificar SLD9s como o 8-hidroxi-3,4,9,10-tetrametoxipterocarpano (Figura 13).

Essa substância foi previamente isolada apenas na madeira de *Swartzia laevicarpa* (BRAZ-FILHO et al 1980), cujos dados de RMN de ^1H foram similares ao obtidos em SLD9s. Desta forma estes são os primeiros relatos de dados dos experimentos HSQC e HMBC.

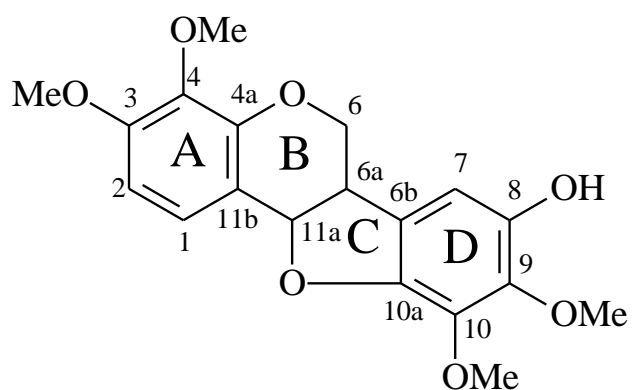


Figura 13. 8-hidroxi-3,4,9,10-tetrametoxipterocarpano (SLD9s)

Tabela 20. Valores de ^1H , ^{13}C e correlações encontradas no HSQC e HMBC de SLD9s

Posição	RMN $^1\text{H}^*$ (δ)	RMN $^{13}\text{C}^{**}$ (δ)	HMBC
1	7,28 (d 8,8 Hz)	125,8	78,2; 137,4; 149,4; 153,0
2	6,68 (d 8,8 Hz)	105,8	114,0; 137,4; 149,4; 153,0
3		153,0	
4		137,4	
4a		149,4	
6	4,38 (ddd 10,8, 5,2 e 0.8 Hz) 3,68 (t 10.8 Hz)	66,4	40,3; 78,2; 122,9; 149,4
6a	3,54 m	40,3	66,4; 122,9; 149,4
6b		122,9	
7	6,60 (s)	104,6	40,3; 138,7; 143,8
8		143,6	
9		138,7	
10		137,7	
10a		143,8	
11a	5,49 (d 6,)	78,2	66,4; 114,0; 125,8; 149,4
11b		114,0	
MeO-3	3,89 (s)	56,1	153,0
MeO-4	3,86 (s)	61,0	137,4
MeO-9	3,91 (s)	61,3	138,7
MeO-10	3,99 (s)	60,3	137,7
OH	5,39 (s)		104,6; 138,7; 143,8

*(400 MHz, clorofórmio-d); **(100 MHz, clorofórmio-d)

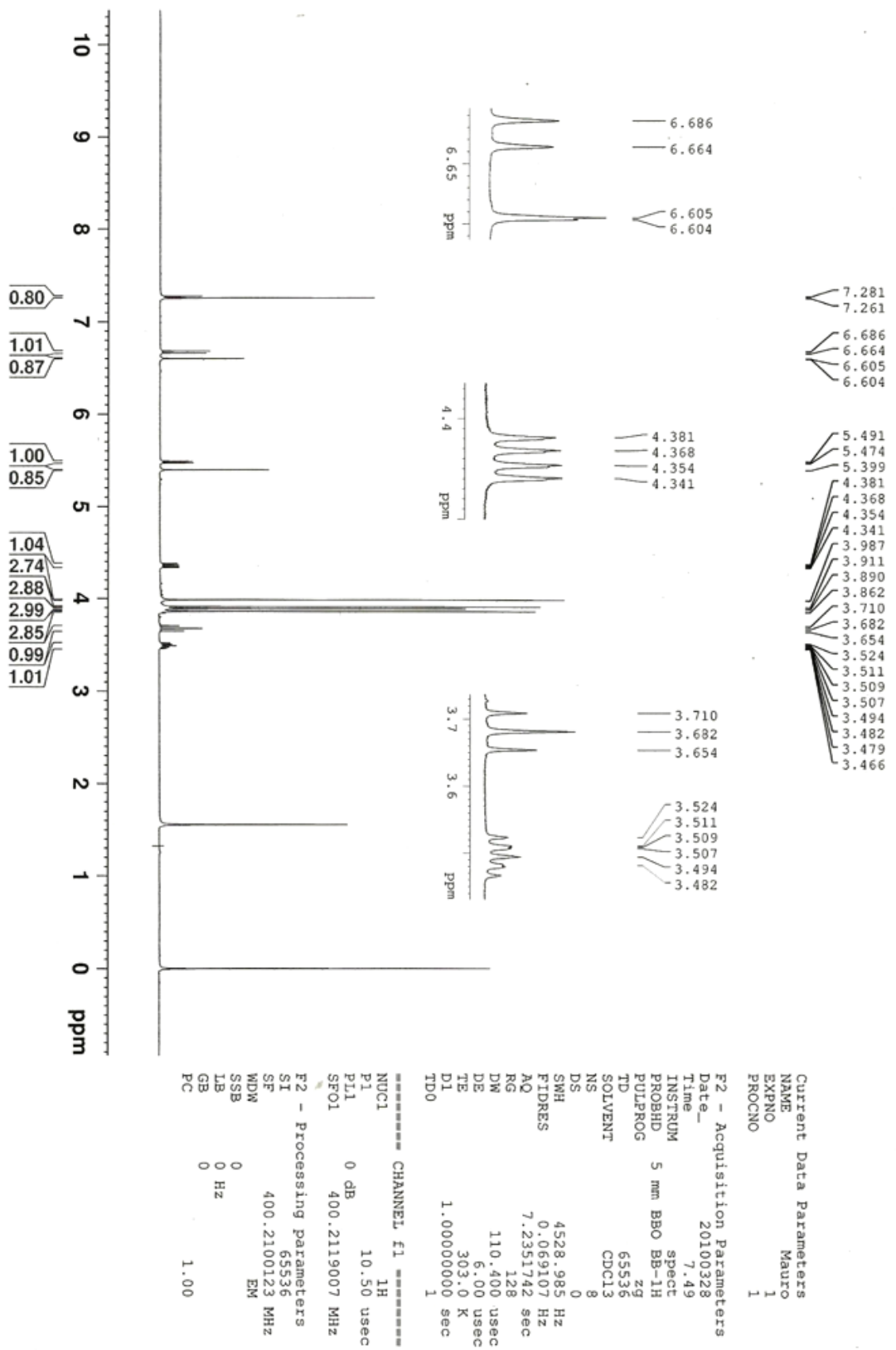


Figura 9. Espectro de RMN ¹H de SLD9s

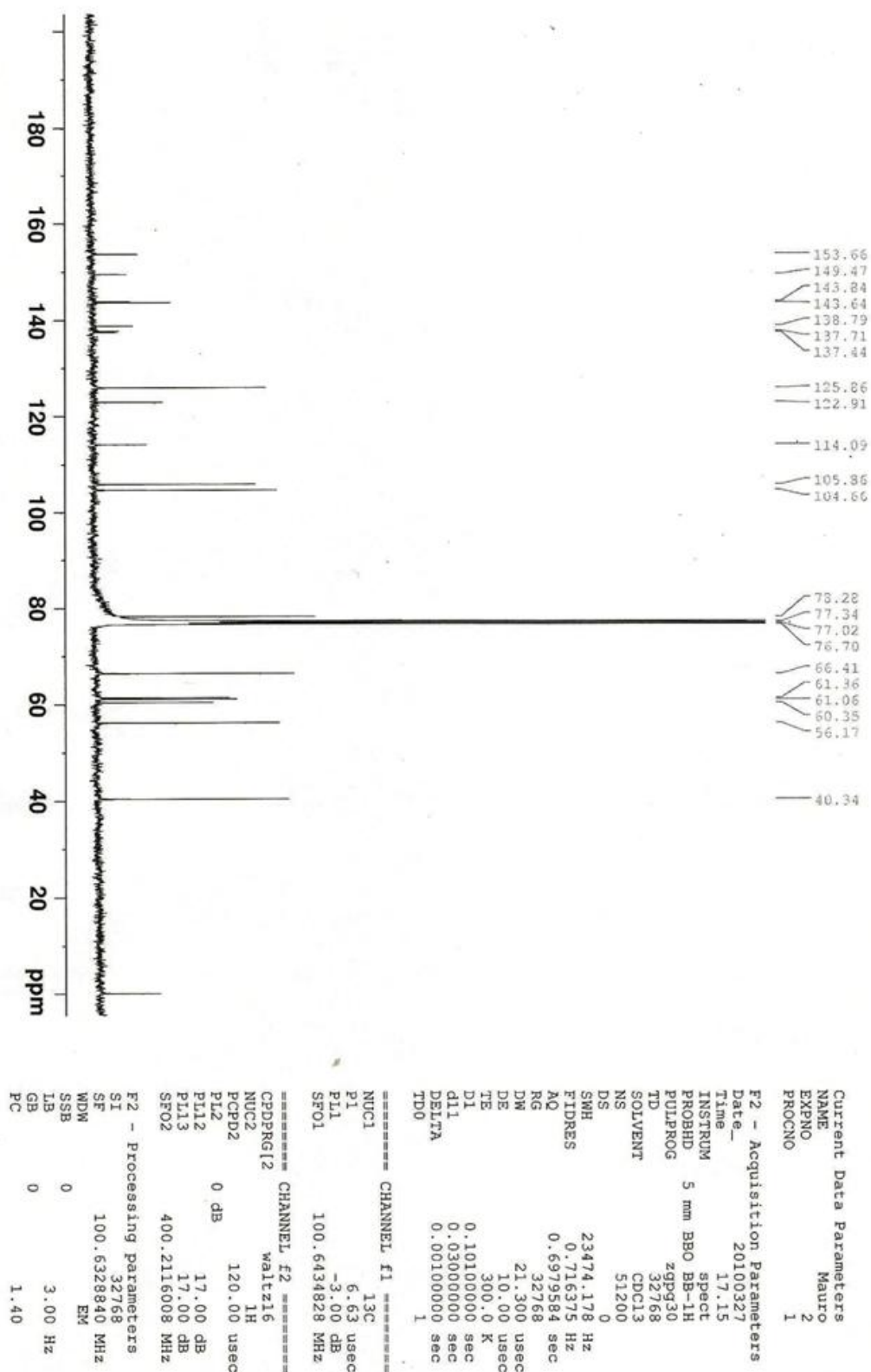


Figura 10. Espectro de RMN ¹³C de SLD9s

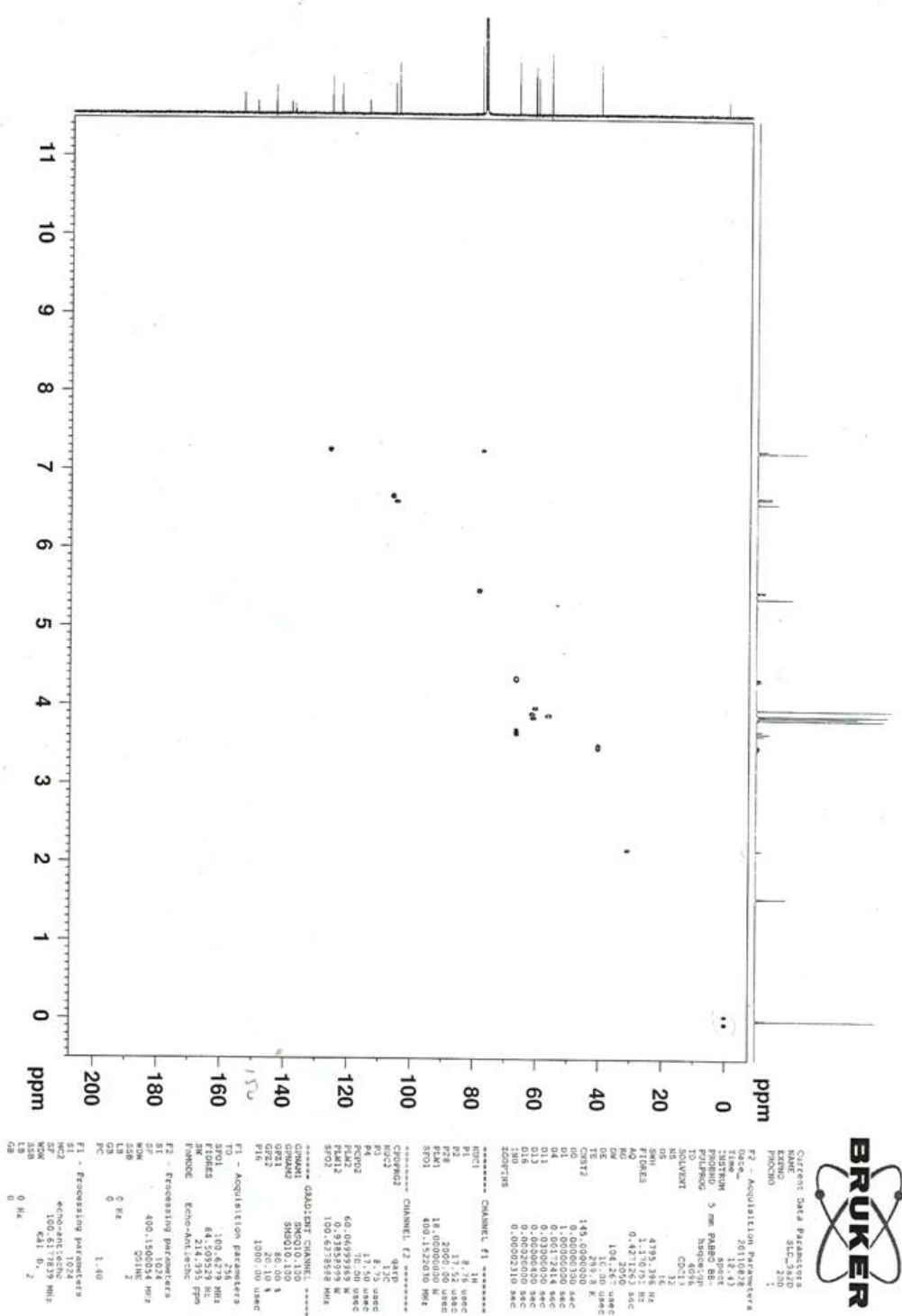
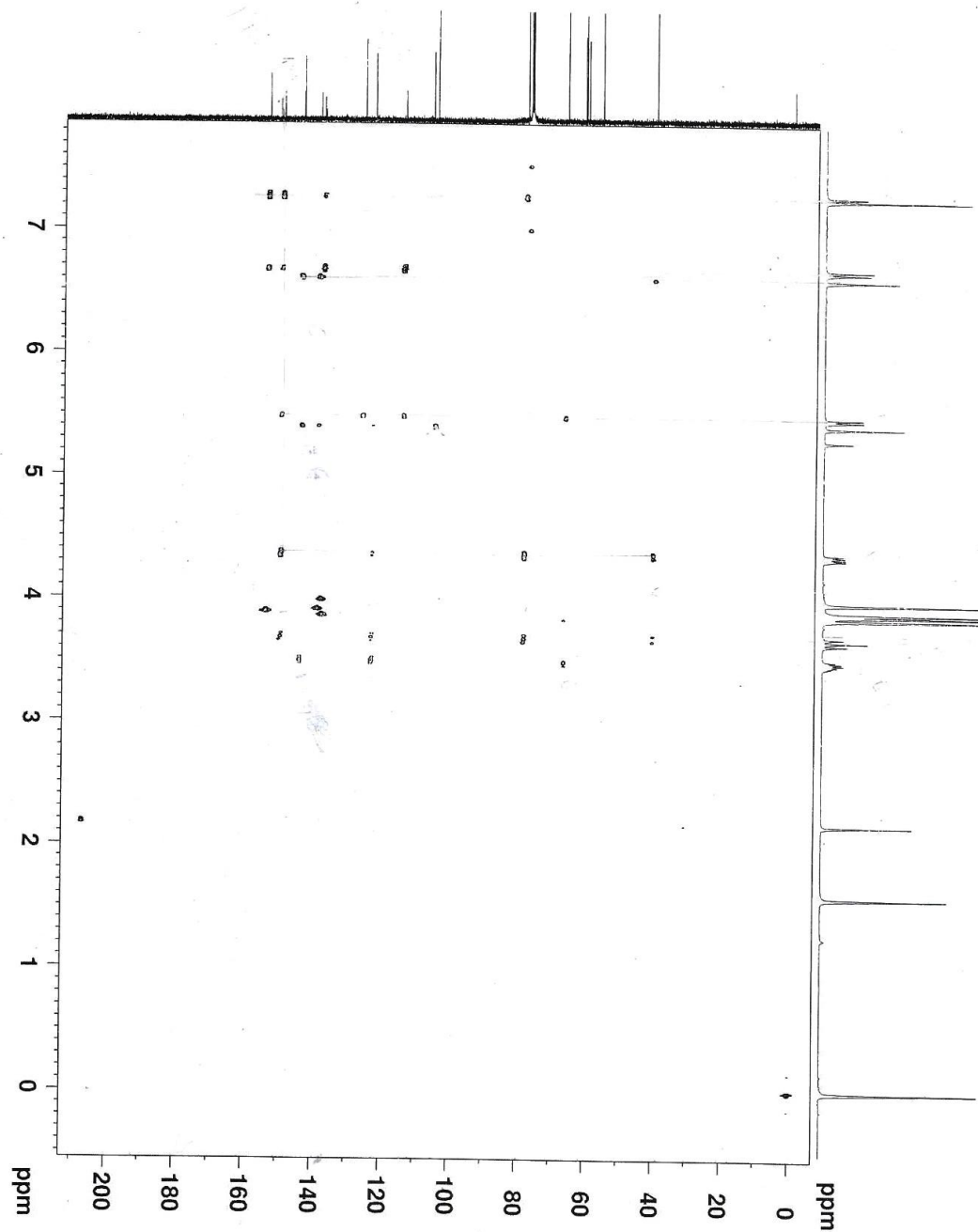


Figura 11. Mapa de correlação HSQC de SLD9s



Current Data Parameters
 NAME SLD_942D
 EXNO 300
 FPROBHD 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20110828
 Time_ 22.03
 INSTRUM spect
 PROCBR 5 mm PABBO BB-
 PULPROG hmcpg1pndqf
 TO 4096
 SOLVENT hmc
 NS 16
 DS 16
 SMH 6793.478 Hz
 AQ 1.65954 Hz
 RG 0.30 2050
 DW 73.600 usec
 DE 19.000 usec
 TE 300.2 K
 CHST1 145.0000000
 CHST2 10.0000000
 CHST3 10.0000000
 D0 0.000000000 sec
 D1 0.000000000 sec
 D2 0.00344828 sec
 D5 0.050000000 sec
 D6 0.000200000 sec
 D16 0.000200000 sec

===== CHANNEL F1 =====
 NUC1 1H
 P1 8.76 usec
 P2 1.70 usec
 PL1 18.00000000 W
 SFO1 400.150011 MHz

===== CHANNEL F2 =====
 NUC2 13C
 P3 8.75 usec
 P4 1.70 usec
 PL4 60.06939568 W
 SFO2 100.6288650 MHz

===== GRADIENT CHANNEL =====
 GENAM1 SMSQ10.100
 GENAM2 SMSQ10.100
 GRPMW1 SMSQ10.100
 GRPMW2 SMSQ10.100
 GFZ1 50.00 %
 GFZ2 30.00 %
 GFZ3 40.10 %
 F19 1000.00 usec

F1 - Acquisition Parameters
 TD 240
 FID 160 240
 FIDRES 102.72628 MHz
 SFO 400.1500045 MHz
 SW 244.998 ppm
 FWHM 0.98
 F2 - Processing parameters
 SI 2048
 SF 400.1500045 MHz
 MD 16
 MN 0 Hz
 LN 0 Hz
 LB 0 Hz
 GR 0
 PC 1.40

F1 - Processing parameters
 SI 1024
 SF 100.6177686 MHz
 MD 16
 MN 0 Hz
 LN 0 Hz
 LB 0 Hz
 GR 0



Figura 12. Mapa de correlação HMBC de SLD9s

4.3 Identificação das substâncias isoladas em *Dipteryx odorata*

4.3.1 Identificação de DO9a

A substância apresentou-se como um sólido cristalino branco. Em CCD apresenta $R_f = 0,62$, quando eluída em diclorometano:acetona (95:5) e fluorescência roxa em UV 254 nm, e fluorescência azul claro em 365 nm, quando reagindo com o NP-PEG a cor em 365nm passa a ser verde intenso. Não apresenta coloração quando revelada em vanilina sulfúrica.

A identificação de DO9a foi realizada com base nos dados de RMN de ^1H e ^{13}C , HSQC e HMBC (Tabela 21), e posterior comparação com a literatura para confirmação dos dados. No espectro de hidrogênio (Figura 14) é possível observar um sinal em δ 8,26 (s), característico do H-2 de isoflavonas, além dos hidrogênios aromáticos em δ 7,58 e 7,00 (cada um integrando para 2 hidrogênios), característicos de anéis benzênicos *para*-substituídos, o conhecido sistema AA'BB'. Esses 4 hidrogênios são quimicamente idênticos e magneticamente distintos, indicando que o anel B possui apenas um substituinte, obrigatoriamente na posição 4'. Os demais sinais de hidrogênios aromáticos em δ 7.83 e 7.06 foram atribuídos ao anel A e as metoxilas observadas em δ 3.97 (s) e 3.83 (s) nas posições C-8 e C-4', respectivamente. No espectro de RMN ^{13}C (Figura 15), os sinais dos carbonos hidrogenados em δ 130,1 e 113,1 apresentaram intensidades compatíveis para 2 carbonos cada e foram atribuídos aos C-2',6' e C-3',5'. Os sinais das metoxilas foram observados em δ 60,8 e 54,7. Pelo mapa de correlação HSQC (Figura 16) foi possível observar que os hidrogênios do sistema AA'BB' correlacionam com os sinais de carbonos δ 130,1 e 113,5.

No HMBC (Figura 17) pode-se observar a correlação entre o sinal em δ 8,26 (H-2) e δ 151,0 (C-9), é importante destacar que o sinal de C-9 não apareceu no RMN ^{13}C , sendo observado apenas pelo HMBC. Outra correlação importante na determinação estrutural foi de δ 7,83 (H-5) com 174,8(C-4) a partir dela foi possível inferir que os hidrogênios em *orto*

estavam na posição 5 e 6. Com os dados obtidos e a posterior comparação dos dados com valores presentes da literatura (PUEBLA et al. 2010), foi possível identificar a substância **2** como sendo a isoflavona 8-O-metil-retusina (Figura 18). A substância já havia sido relada no cerne de *D. odorata* por HAYASHI (1974), e no gênero, é encontrada nos galhos de *D. alata* (PUEBLA et al, 2010).

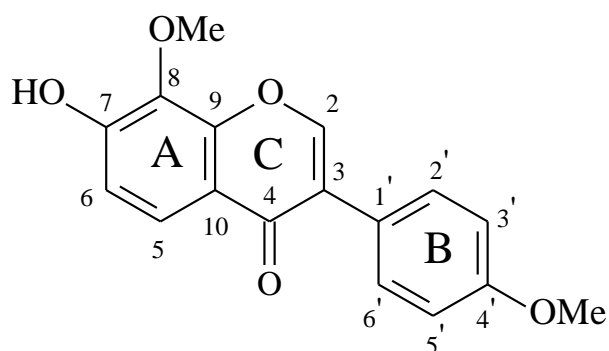


Figura 18. Estrutura da 8-O-metilretusina (DO9a)

Tabela 21. Dados espectroscópicos de DO9a e RMN¹³C da literatura

Posição	RMN ¹H* (δ)(mult, <i>J</i> (Hz))	RMN ¹³C** (δ)	RMN ¹³C*** (Puebla et al. 2010)	HMBC
2	8,26 (s)	152,3	151,9	174,8; 151,0; 123,8
3		124,5	124,7	
4		174,8	176,4	
5	7,83 (d, 8,8)	121,1	122,0	174,8; 154,4; 151,0
6	7,06 (d, 8,8)	114,6	114,0	154,4; 134,9; 118,5
7		154,4	153,4	
8		134,9	134,0	
9		151,0	150,2	
10		118,5	118,6	
1'		123,8	124,0	
2'	7,56-7,59 (dt) AA'BB'	130,1	130,2	159,6; 130,1; 123,8
3'	6,98-7,00 (dt) AA'BB'	113,1	113,9	159,6; 124,5; 113,5
4'		159,6	159,6	
5'	6,98-7,00 (dt) AA'BB'	113,5	113,9	159,6; 124,5; 113,5
6'	7,56-7,59 (dt) AA'BB'	130,1	130,2	159,6; 130,1; 123,8
OMe-8	3,97 (s)	60,8	61,8	134,9
OMe-4'	3,83 (s)	54,7	55,3	159,6

*(400 MHz, acetona-d₆); **(100 MHz, acetona-d₆); *** (100 MHz, clorofórmio-d)

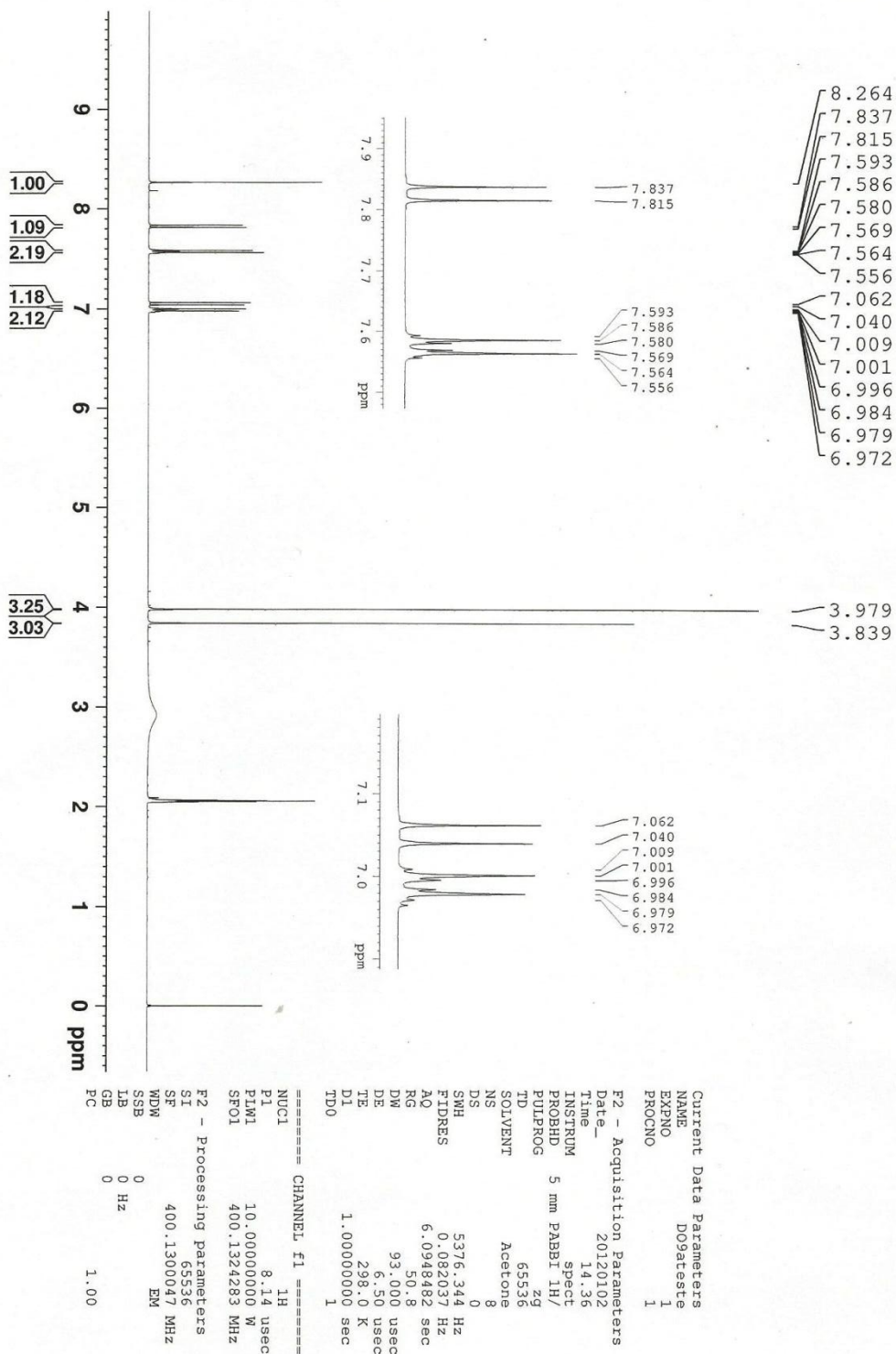
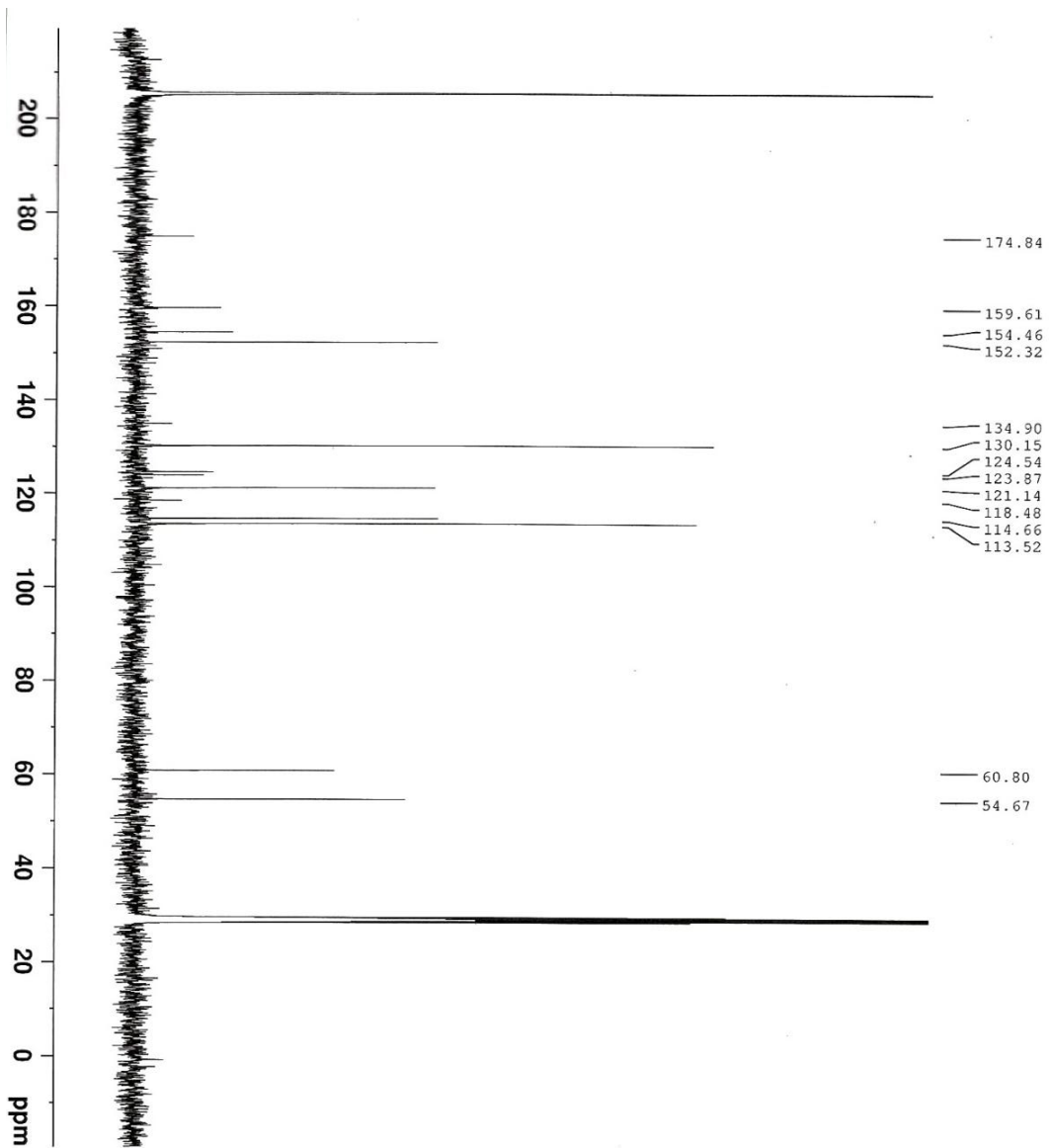


Figura 14. Espectro de RMN ¹H de DO9a



```

Current Data Parameters
NAME          DO9ateste
EXPNO         2
PROCNO        1

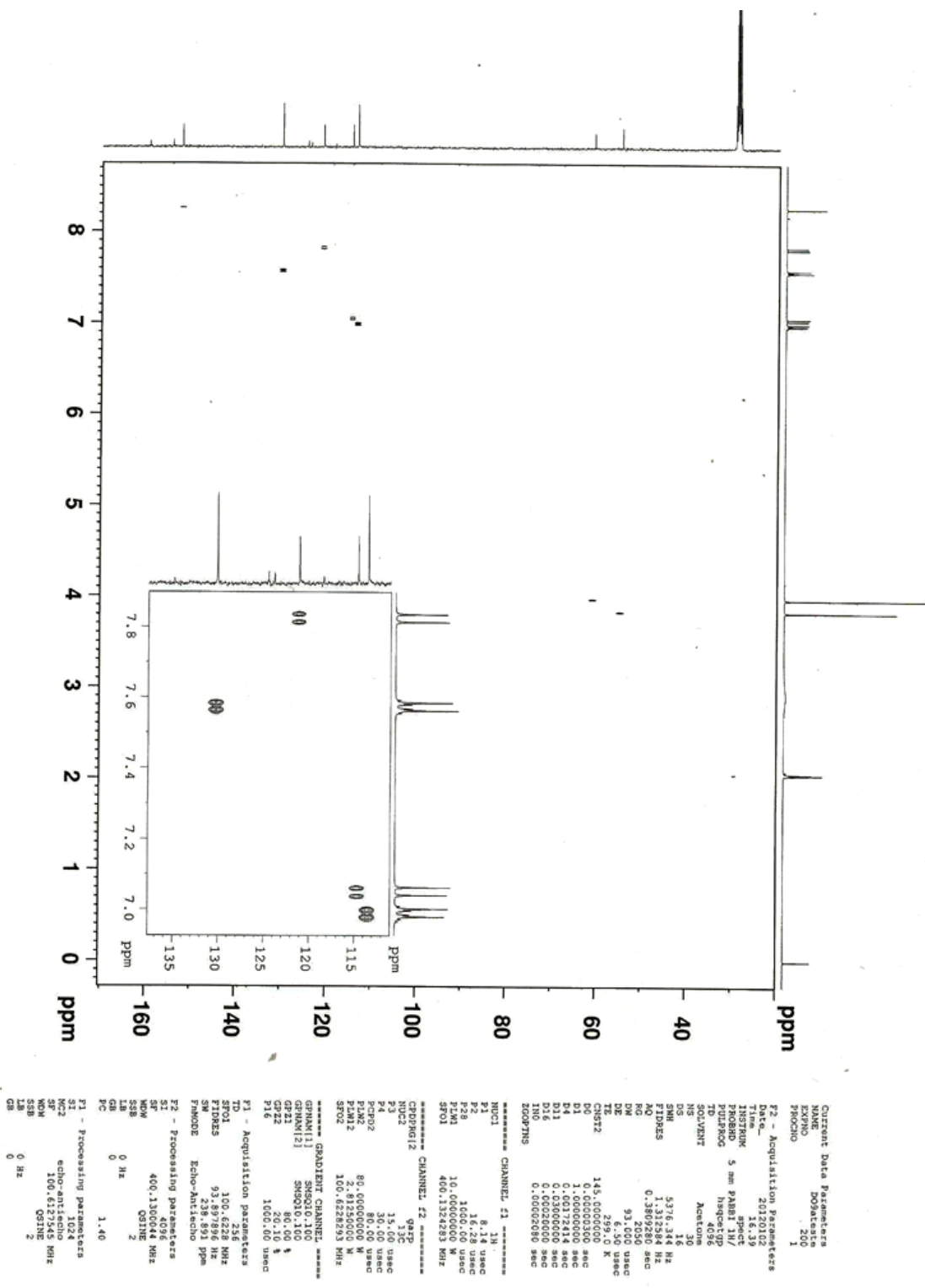
F2 - Acquisition Parameters
Date_         20120102
Time          14.57
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm PABBI 1H/
PULPROG      zgpg30
TD           32768
SOLVENT      Acetone
NS           3072
DS           0
SWH          24038.461 Hz
FIDRES      0.733596 Hz
AQ          0.6815744 sec
RG          575
DW          20.800 usec
DE          6.50 usec
TE          297.9 K
D1          0.10100000 sec
D11         0.03000000 sec
TD0         1

===== CHANNEL F1 =====
NUC1        13C
P1          15.00 usec
PLM1        80.00000000 W
SFO1        100.6228293 MHz

===== CHANNEL F2 =====
CPDPRG12    waltz16
NUC2        1H
PCPD2       90.00 usec
PLM2        10.00000000 W
PLM12       0.08180200 W
PLM13       0.06626000 W
SFO2        400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI          32768
SF          100.6127690 MHz
WDW         EM
SSB         0
GB          0
PC          1.40
  
```

Figura 15. Espectro RMN ¹³C de DO9a



```

Current Data Parameters
NAME          DO9aesta
EXPNO        200
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_        20120102
Time         16.39
INSTRUM     spect
PROBHD      5 mm PABBO
PULPROG     zgpg30
TD          4096
SOLVENT     Acetone
NS          16
DS          16
SWH         5376.344 Hz
FIDRES     0.1312584 Hz
AQ         0.380260 sec
RG          93.000 usec
DE         6.50 usec
TE         299.0 K

===== CHANNEL f1 =====
NUC1        13C
P1          8.14 usec
PL1         16.28 usec
SFO1        100.628 MHz
P2          15.00 usec
PL2         0.0000000 dB
SFO2        400.1300044 MHz
P3          38.00 usec
PL3         2.81250000 dB
SFO3        100.6282833 MHz
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2     gssp
NUC2         1H
P2          15.00 usec
PL2         0.0000000 dB
SFO2        400.1300044 MHz
P3          38.00 usec
PL3         2.81250000 dB
SFO3        100.6282833 MHz
===== GADUOINZ CHANNEL =====
GPMASK1[]   SMOQ10.100
GPMASK2[]   SMOQ10.100
GPR2        90.00 dB
GPR3        90.00 dB
P16         1000.00 usec

F1 - Acquisition parameters
SFO1        100.628 MHz
FIDRES     0.1312584 Hz
SM         239.891 ppm
F2 - Processing parameters
SI         4096
SF          400.1300044 MHz
WDW        EM
SSB        0 Hz
LB          0 Hz
GB          0 Hz
PC          1.40

F1 - Processing parameters
SI         1024
SF          100.6121545 MHz
WDW        EM
SSB        0 Hz
LB          0 Hz
PC          1.40
  
```

Figura 16. Mapa de correlação HSQC de DO9a

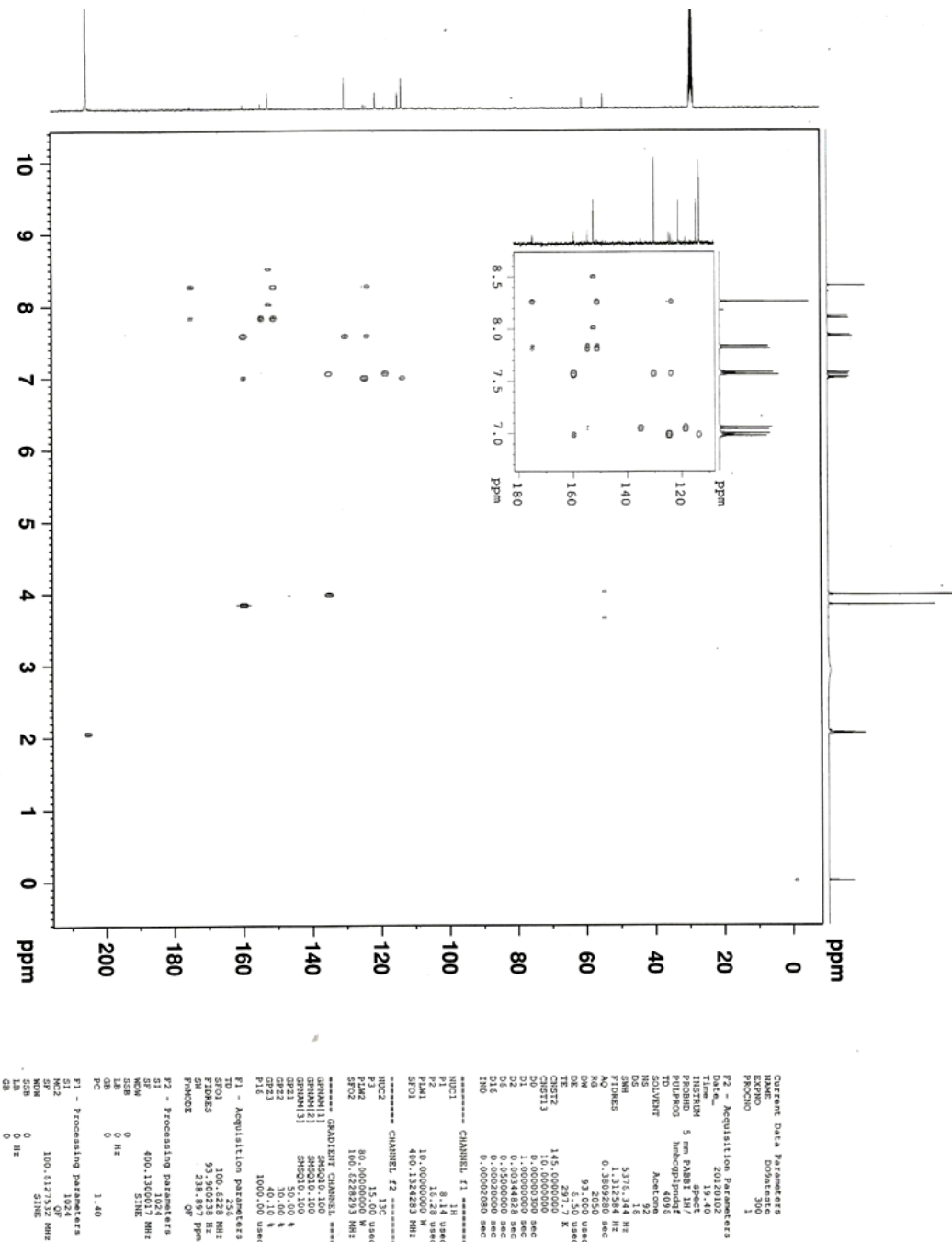


Figura 17. Mapa de correlação HMBC de DO9a

4.3.2 Identificação de DO9b

A substância DO9b é um sólido amorfo com coloração amarelada. Em CCD apresenta $R_f = 0,55$ quando eluída em diclorometano:acetona (95:5), e fluorescência azul em luz UV 365 nm, com NP-PEG revela coloração verde intenso e não é revelada em vanilina sulfúrica.

No espectro RMN ^1H (Figura 19) foi possível observar o sinal característico de isoflavona em δ 7,96 (s) (H-2), e sinais de hidrogênios aromáticos em δ 7,66 (s, H-5), δ 7,24c(d, H-2'), δ 7,06 (dd, H-6'), δ 6,99 (s, H-8) e δ 6,94 (d, H-5'), além de três sinais de metilas em δ 4,02, 3,93 e 3,91. Os valores de carbono (Tabela 22) foram obtidos através dos mapas de contorno HSQC (Figura 20) e de correlação HMBC, através dos sinais dos FIDs que foram processados no software TOPSPIN 3.0.

No HMBC (Figura 21 e 21a) foi possível definir em qual anel estavam os hidrogênios aromáticos. O sinal em δ 7,66 (H-5) correlacionado com o sinal carbonila em δ 176,7 possibilitou inferir que os hidrogênios em singletos estão em posição *para* um em relação ao outro, no anel A, indicando que os outros 3 hidrogênios aromáticos pertencem ao anel B. A posição das metoxilas presentes no anel B foram atribuídas com base nas correlações observadas entre o hidrogênio δ 7,06 (H-6') à J_3 com o carbono δ 148,9 ao qual está ligada a metoxila em δ 3,91, e do hidrogênio δ 6,94 (H-5') com o sinal em δ 148,6 (ligado a metoxila em δ 3,93). Com os dados obtidos e a comparação com dados da literatura et al. 2000) foi possível identificar a substância **2** como sendo a cladrastina (Figura 22). A substância foi isolada pela primeira vez por Shamma e Stiver no cerne de *Cladrastislutea* em 1969. Sendo este o primeiro relato desse composto na espécie *D. odorata* e no gênero *Dipteryx*.

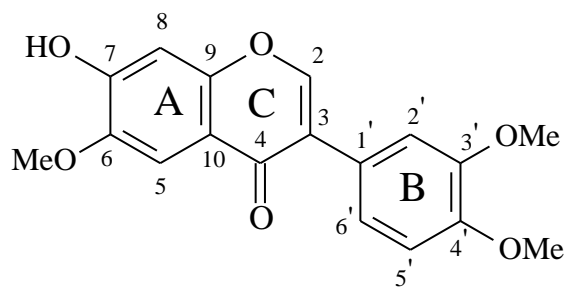


Figura 22. Estrutura da substância DO9b (cladrastina)

Tabela 22. Deslocamento de RMN ^1H , ^{13}C , HMBC de DO9b

Posição	RMN $^1\text{H}^*$ (δ)(mult, J Hz)	$^{13}\text{C}^{**}$ (δ)	RMN $^{13}\text{C}^{***}$ Literatura (δ)	HMBC
2	7,96 (s)	152,6	152,8	176,7; 152,9; 125,0; 123,0
3		123,9	122,9	
4		176,7	174,6	
5	7,66 (s)	105,3	104,4	176,7; 152,5; 145,3; 117,7
6		145,3	147,1	
7		152,5	151,7	
8	6,99 (s)	103,1	102,7	152,9; 145,3; 117,7
9		152,9	152,9	
10		117,7	118,6	
1'		125,0	124,9	
2'	7,24 (d, 2,0)	113,1	112,9	148,9; 125,0; 123,9; 120,5
3'		148,6	148,8	
4'		148,9	148,5	
5'	6,94 (d, 8,4)	111,6	111,5	148,6; 125,0
6'	7,06 (dd, 8,4 e 2,0)	120,5	121,2	148,9; 123,9; 111,6
OMe-3'	3,93 (s)	56,9	56,8	148,6
OMe-4'	3,91 (s)	56,3	56,2	148,9
OMe-6	4,03 (s)	56,3	56,2	145,3

* (400 MHz, acetona- d_6); ** (Valores obtidos do HSQC e HMBC); *** (50 MHz, DMSO- d_6)

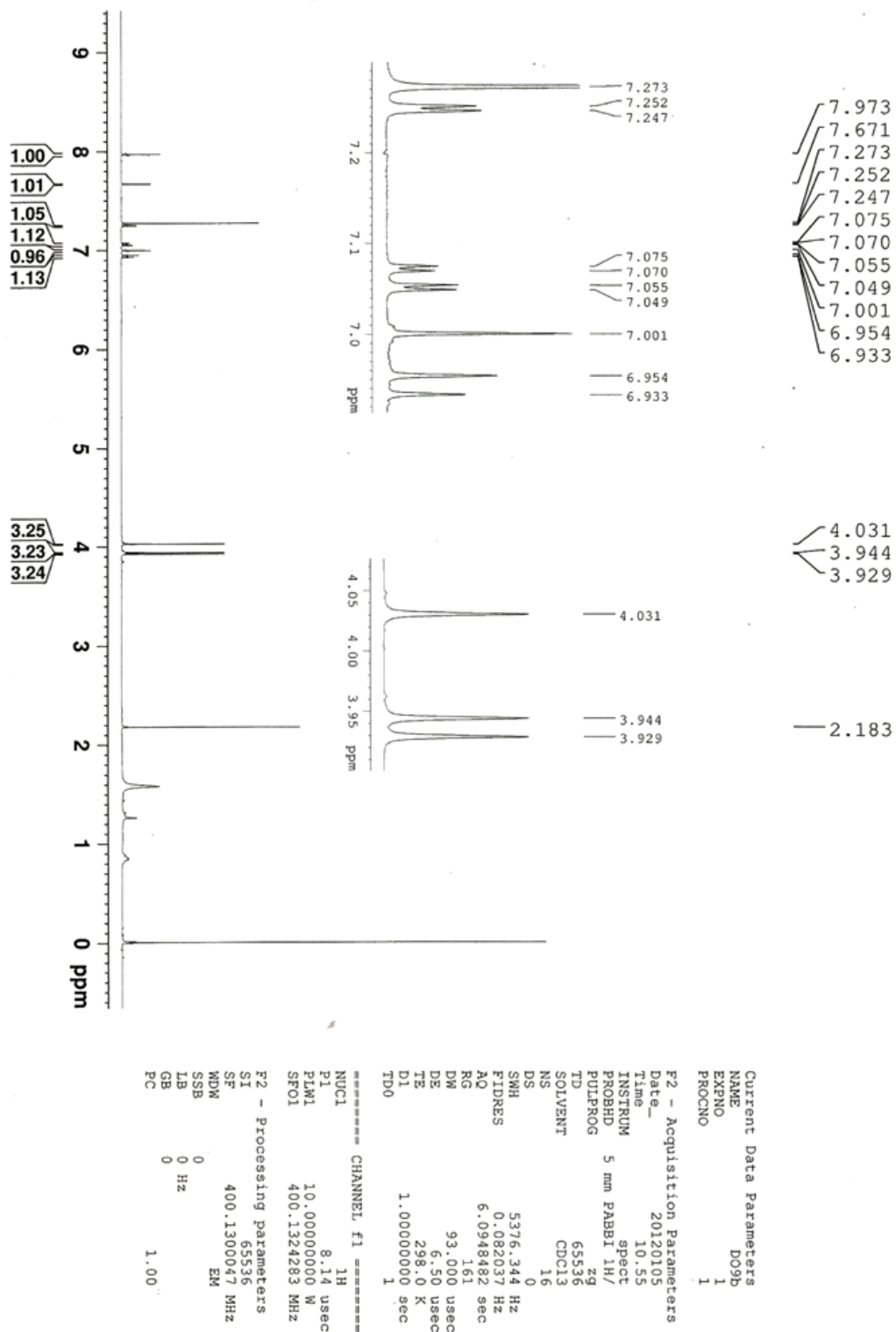
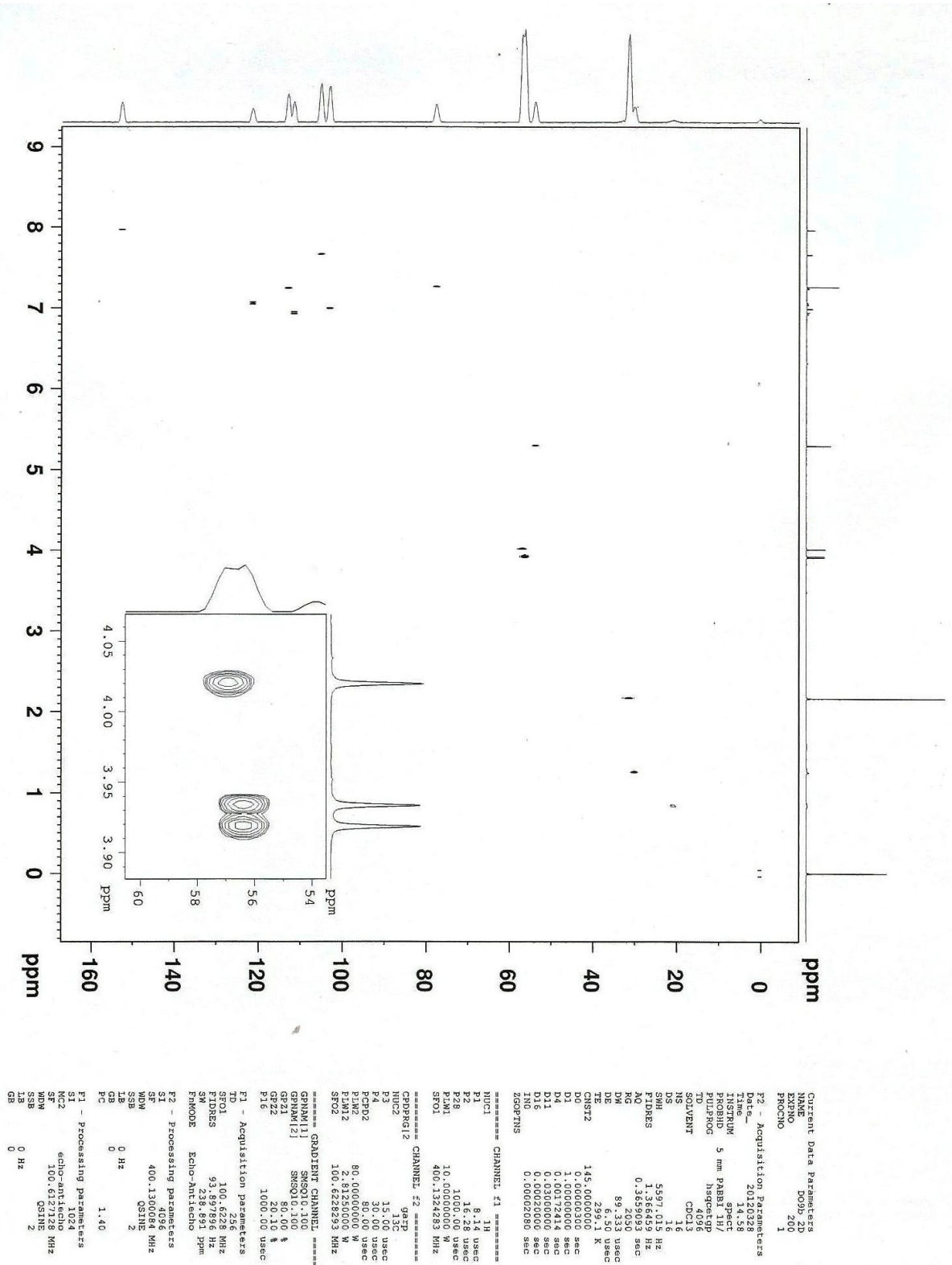


Figura 19. Espectro de RMN ¹H de DO9b



```

Current Data Parameters
NAME          DO9b
EXPNO        200
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20120228
Time          14.58
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm PABBI 1H/
PULPROG      zgpg30
TD           65536
SOLVENT      CDCl3
NS           16
DS           16
AQ           5.597416 sec
FIDRES       1.366449 Hz
RG           0.3859093 sec
DM           89.333 usec
DE           299.1 usec
TE           300.2 K
D1           0.00000000 sec
D11          0.00000000 sec
D16          0.00020000 sec
INOC         0.00020000 sec
ZSOPRMS

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1           8.14 usec
PL1          0.00000000 W
P2           1.00 usec
PL2          0.00000000 W
PLM1         10.00000000 W
SFO1         400.1324283 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2      garrp
NUC2          13C
P3           15.00 usec
PL3          0.00000000 W
P4           30.00 usec
PL4          0.00000000 W
PLM2         2.81250000 W
SFO2         100.6228293 MHz

===== GRABPRG CHANNEL =====
GPRM[1]      SMSG01.100
GPRM[12]     SMSG01.100
GR21         80.00 usec
GR22         20.10 usec
F10          1000.00 usec

F1 - Acquisition parameters
TD           65536
SFO1         400.1324283 MHz
AQ           5.597416 sec
SOLVENT      CDCl3
EPRMODE      Echo-AntiEcho

F2 - Processing parameters
SI           32768
SF           400.1300084 MHz
WDW          EM
SSB          0 Hz
GB           0
PC           1.40

F1 - Processing parameters
SI           65536
SF           100.6127128 MHz
WDW          EM
SSB          0 Hz
GB           0
PC           1.40
  
```

Figura 20. Mapa de correlação HSQC de DO9b

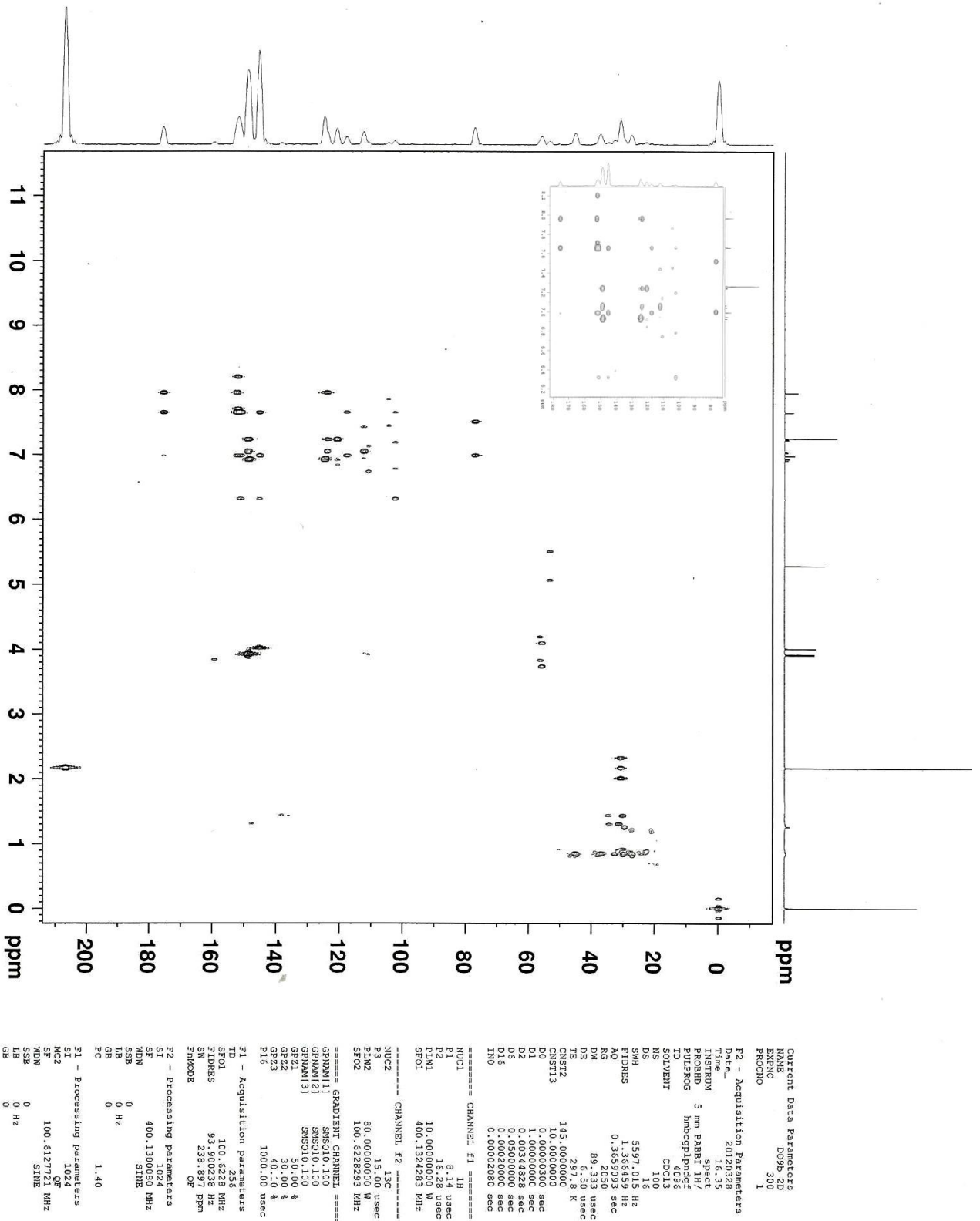


Figura 21. Mapa de correlação HMBC de DO9b

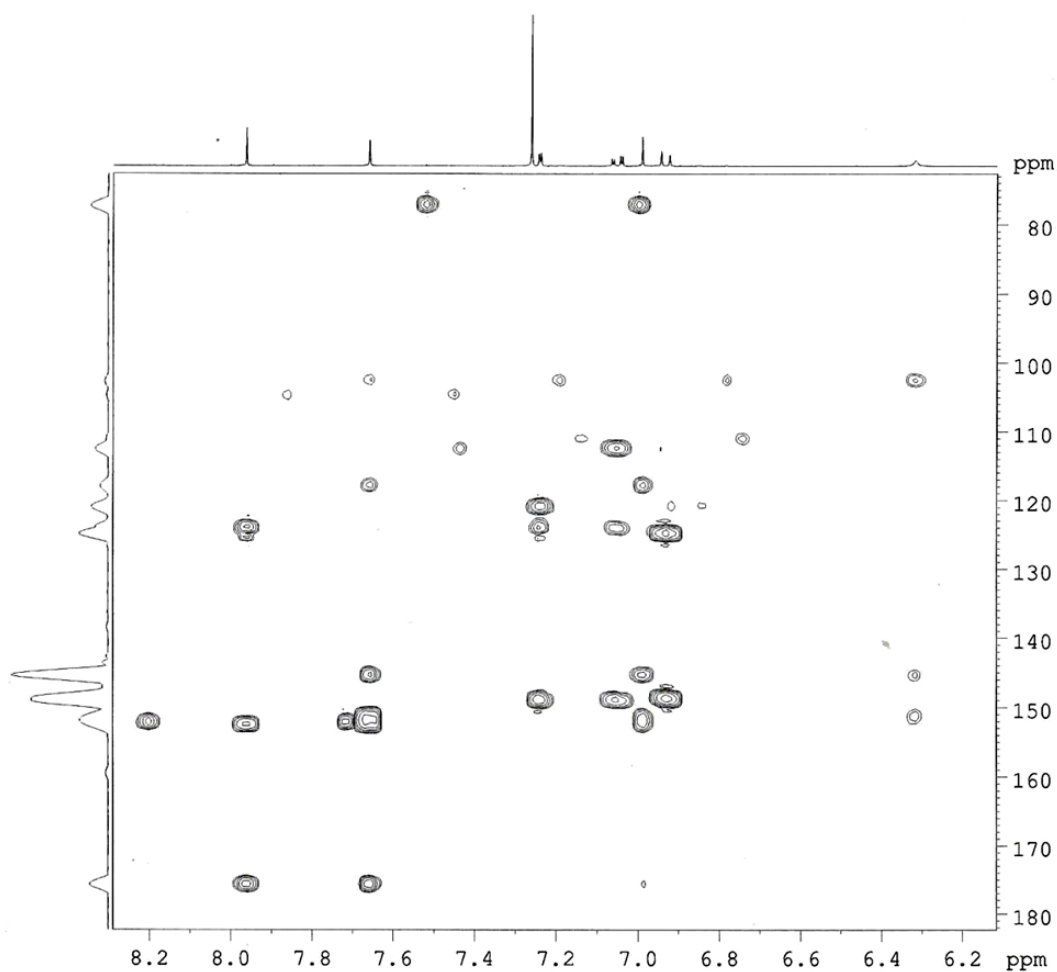


Figura 21a. Ampliação do mapa de correlação HMBC de DO9b

4.3.3 Identificação de DO9c (substância 4)

A substância DO9c é um sólido amorfo com coloração amarelada. Em CCD apresenta $R_f = 0,51$ quando eluída em diclorometano:acetona (95:5), e fluorescência azul em luz UV 365 nm, com NP-PEG revela coloração verde intenso e não é revelada em vanilina sulfúrica.

O RMN ¹H de DO9c (Figura 23, Tabela 23) apresentou o sinal característico de isoflavonas em δ 8,23 (s, H-2), com o mesmo padrão de substituição do anel A da isoflavona DO9a ou seja, dois dubletos na posição *orto* (δ 7,83 e 7,05). Os deslocamentos dos carbonos obtidos pelo mapa de correlação HSQC (Figura 24) deste anel também foram similares à DO9a. Os demais sinais de hidrogênios aromáticos em δ 7,17 (d, 2,0 Hz; H-2'), 7,09 (dd, 8,4

e 2,0 Hz; H-6'), e 7,00 (d, 8,4 Hz; H-5'), caracterizou o anel C dissustituído, os deslocamentos dos carbonos hidrogenados obtidos no correlação HSQC foram similares aos relatados para os publicados para 7,3'-dihidroxi-8,4'dimetoxi-isoflavona (PUEBLA et al., 2010). No gênero *Dipteryx* esta isoflavona (Figura 25) foi encontrada nos galhos de *D. alata* (PUEBLA et al, 2010), no cerne, e nas sementes de *D. odorata* (HAYASHI 1974; JANG et al., 2003).

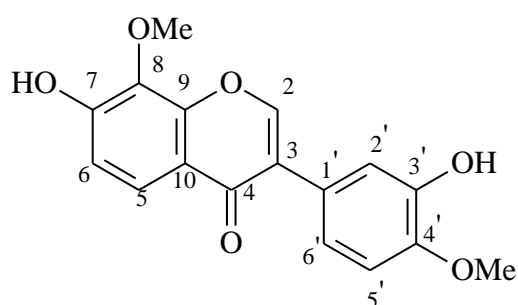
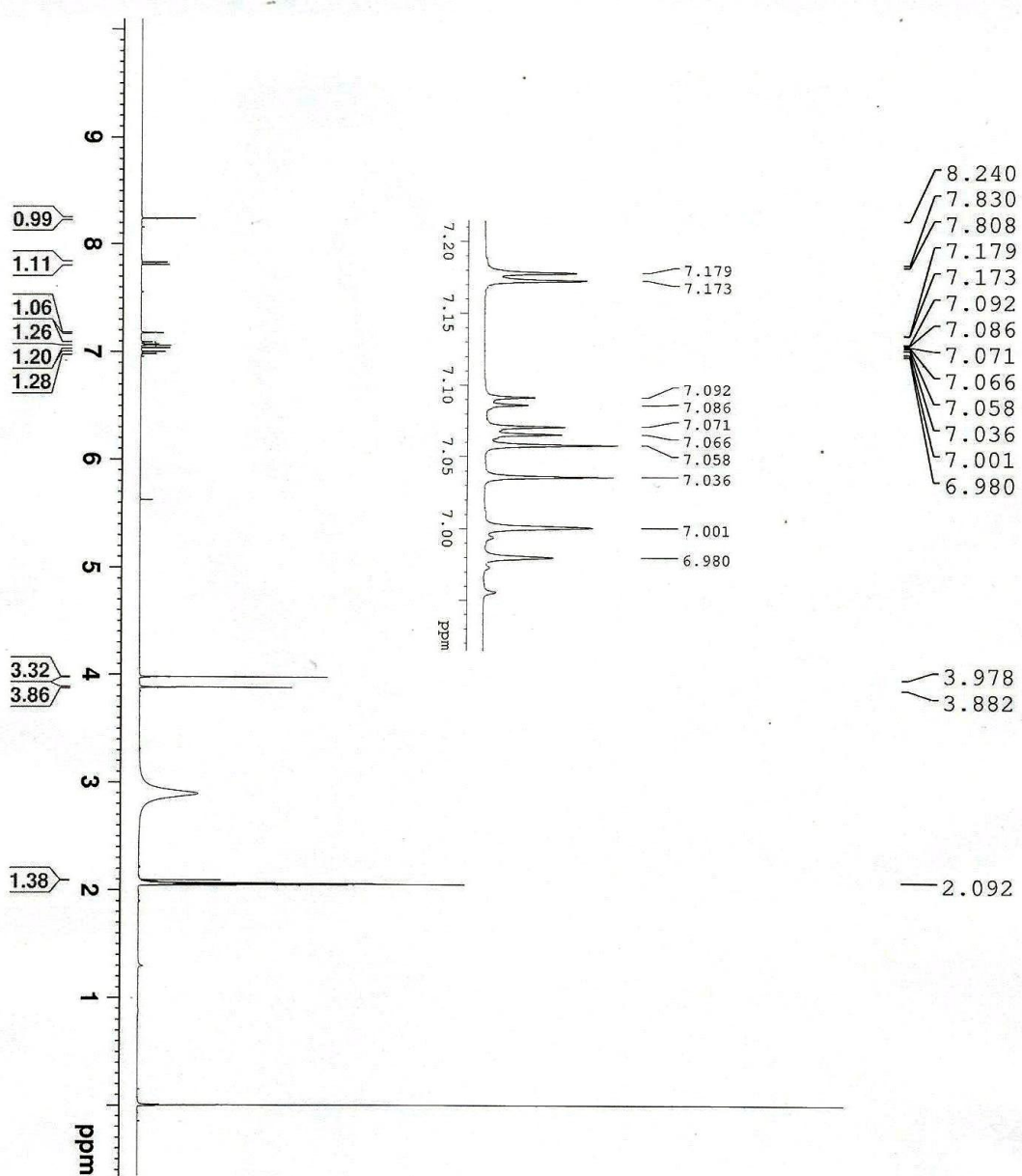


Figura 25. Estrutura da 7,3'-dihidroxi-8,4'dimetoxi-isoflavona substância DO9c

Tabela 23. Dados de RMN ^1H , HSQC, HMBC de **4 DO9c** e RMN ^{13}C da literatura

Posição	RMN $^1\text{H}^*$ (δ) (mult, <i>J</i> (Hz))	$^{13}\text{C}^{**}$ (δ)	RMN $^{13}\text{C}^{***}$ Literatura
2	8,26	154,9	154,6
3			125,6
4			178,0
5	7,83 (d, 8,8)	121,7	122,3
6	7,05 (d, 8,8)	112,2	112,5
7			156,5
8			136,2
9			152,6
10			119,1
,11'			126,1
2'	7,17 (d, 2,0)	116,8	117,4
3'			147,4
4'			149,2
5'	7,00 (d, 8,4)	116,7	116,5
6'	7,09 (dd, 8,4 e 2,0)	120,5	121,6
OMe-8	3,93 (s)	61,7	61,8
OMe-4'	4,03 (s)	56,4	56,4

* (400 MHz, acetona- d_6); ** Valores obtidos pelo HSQC (400/100 MHz, acetona- d_6); *** (100 MHz, metanol- d_4)



```

Current Data Parameters
NAME          DO9c
EXPNO        1
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_        20120103
Time         6.56
INSTRUM     spect
PROBHD      5 mm PABBI 1H/
PULPROG     zg
TD          65536
SOLVENT     Acetone
NS          16
DS          0
SWH         5376.344 Hz
FIDRES     0.082037 Hz
AQ         6.0948482 sec
RG         90.5
DW         93.000 usec
DE         6.50 usec
TE         298.0 K
D1         1.00000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL F1 =====
NUC1        1H
P1          8.14 usec
PLM1       10.00000000 W
SFO1       400.1324283 MHz

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         400.1300047 MHz
WDW        EM
SSB        0 Hz
LB         0 Hz
GB         0
PC         1.00
  
```

Figura 23. Espectro de RMN ¹H de DO9c

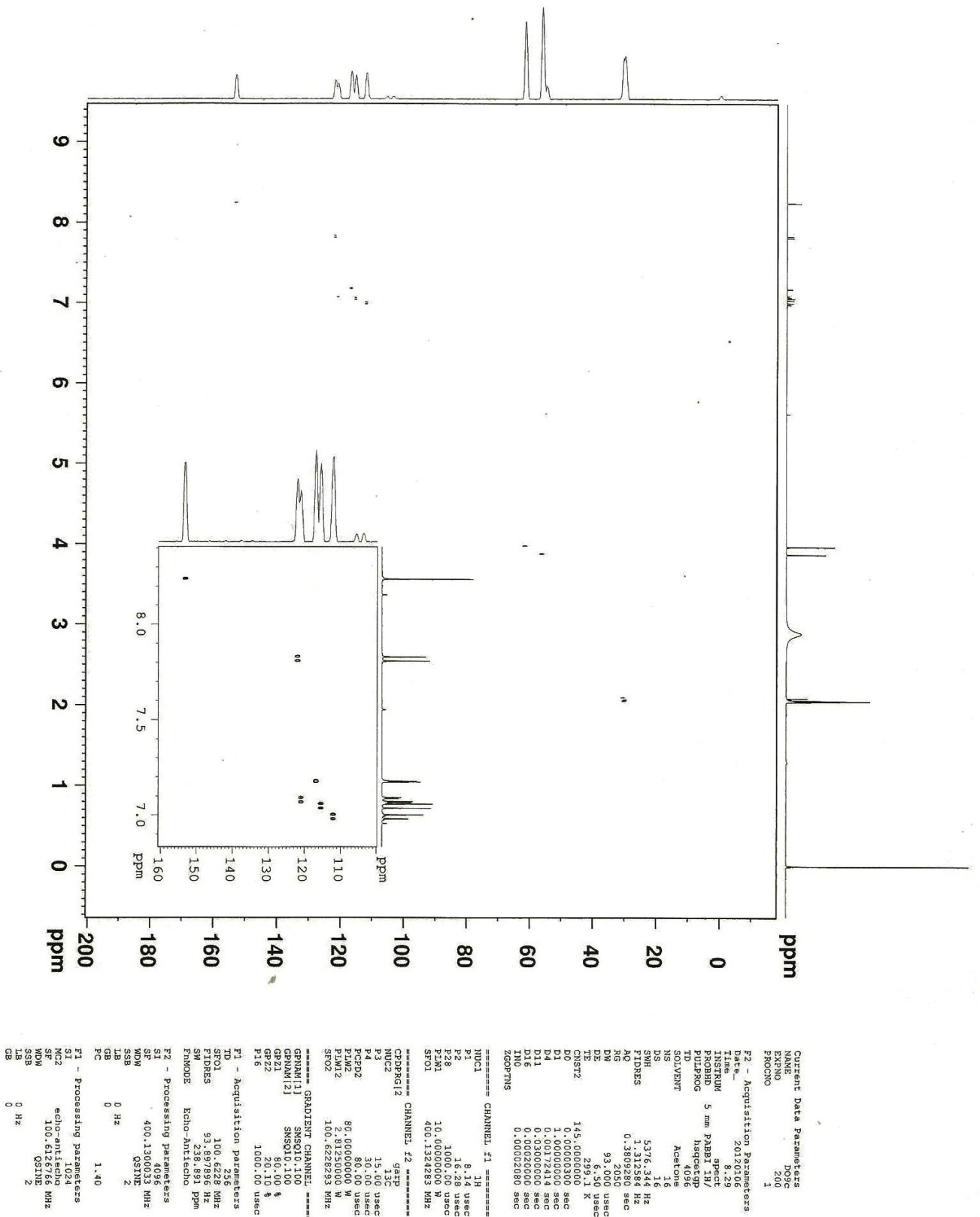


Figura 24. Espectro de HSQC de DO9c

4.3.4 Identificação de DO9d substância 5

A substância DO9d é um sólido amorfo com coloração amarelada. Em CCD apresenta $R_f = 0,42$ quando eluída em diclorometano:acetona (95:5), e fluorescência em luz UV 365 azul, com NP-PEG revela coloração verde intenso e não é revelada em vanilina sulfúrica.

No espectro de RMN ^1H (Figura 26, Tabela 24) de DO9d apareceu o sinal característico de isoflavona em δ 7,79 (s) de H-2. Com base no experimento HSQC (Figura 27), o sinal de singlete em δ 6,77 de H-8 correlaciona com o deslocamento em δ 98,7 e no HMBC (Figura 28 e 28a, Tabela 21) correlaciona com os deslocamentos em δ 113,3 (C-10) e 138,2 (C-6). Este anel foi comparado com os dados de PUEBLA e colaboradores (2010) para a substância 7-hidroxy-5,6,4'-trimetoxiisoflavona, sendo os valores compatíveis, para o anel A de DO9d. Com base na multiplicidade e nas constantes de acoplamento dos hidrogênios em δ 7,09 (dd), 7,08 (d) e 6,89 (d) foi evidenciado que o anel B é dissustituído. O experimento HMBC mostrou as correções a 2J entre o hidrogênio em δ 7,08 (H-2') com o carbono 145,5 (C-3'), carbono ao qual a hidroxila esta ligada. E a correlação do sinal em δ 7,09 com o deslocamento do carbono em δ 146,5 (C-4'), carbono ao qual esta ligada a metoxila. Esse padrão de substituição do anel B teve valores compatíveis com os valores de deslocamentos de carbono (PUEBLA et al, 2010) do anel B da substância 7,3'-diidroxí-6,4'-dimetoxiisoflavona, aonde o sinal do carbono em C-3', com a hidroxila de substituinte, aparece mais protegido que o C-4', o carbono da metoxila. Após análise dos dados e comparação com padrões de substituição dos anéis A e B de isoflavonas, foi possível identificar DO9d como sendo a 7,3'-dihidroxí-6,5,4'-trimetoxiisoflavona (Figura 29). Não foi encontrado na literatura nenhuma isoflavona com este padrão de substituição dos anéis A e B.

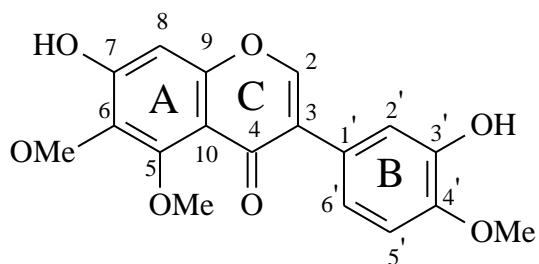
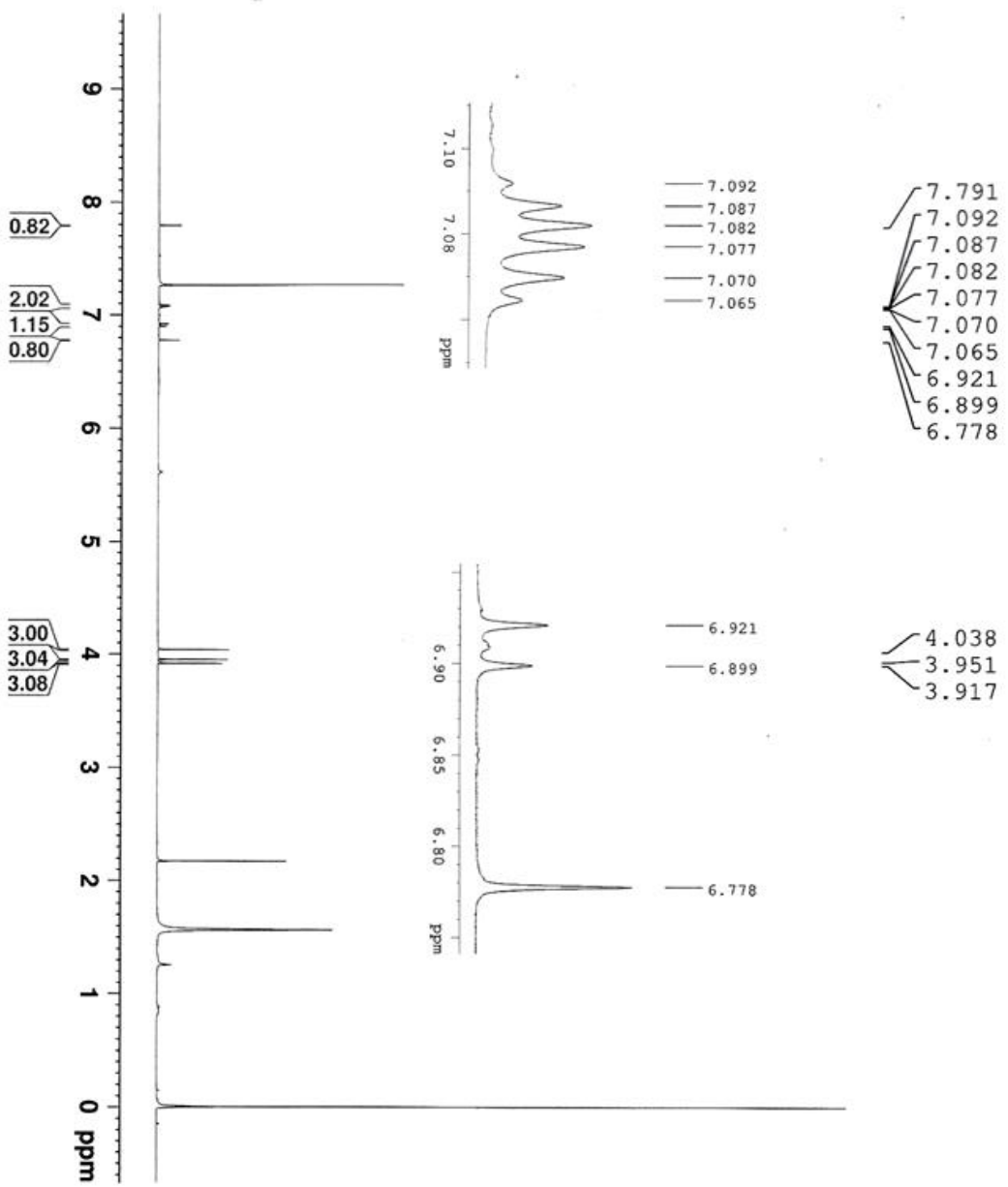


Figura 29. Estrutura da substância DO9d

Tabela 24. Dados de RMN ^1H , HSQC e HMBC de DO9d

Posição	RMN $^1\text{H}^*$ (δ) (mult, J (Hz))	$^{13}\text{C}^{**}$ (δ)	HMBC
2	7,79 (s)	151,5	154,9; 125,4; 175,6
3		124,9	
4		175,6	
5		151,7	
6		138,2	
7		153,7	
8	6,77 (s)	98,7	138,2; 113,3
9		154,9	
10		113,3	
1'		125,4	
2'	7,08 (d 2,0)	115,4	146,5; 124,9; 121,5
3'		145,5	
4'		146,5	
5'	6,89 (d 8,8)	110,5	145,5; 125,4
6'	7,09 (dd 8,8 e 2,0)	121,5	145,5; 124,9; 115,4
OMe-5	3,95 (s)	61,8	151,4
OMe-6	4,03 (s)	61,5	138,2
OMe-4'	3,91 (s)	53,4	146,5

* (400 MHz, Acetona- d_6) ** com base no HSQC e HMBC (400/100 MHz, acetona- d_6)



```

Current Data Parameters
NAME          DO9d
EXPNO         1
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20120105
Time          8.32
INSTRUM      5 mm PABBI 1H/
PROBHD       spect
PULPROG      zg
TD            65536
SOLVENT      CDC13
NS            32
DS            0
SWH           5376.344 Hz
FIDRES        0.082037 Hz
AQ            6.0948482 sec
RG            161
DM            93.000 usec
DE            6.50 usec
TE            298.0 K
D1            1.00000000 sec
TD0           1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P1            8.14 usec
PLM1         10.00000000 W
SFO1         400.1324283 MHz

F2 - Processing parameters
SI            65536
SF            400.1300091 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0 Hz
GB            0
PC            1.00
  
```

Figura 26. Espectro de RMN ¹H de DO9d

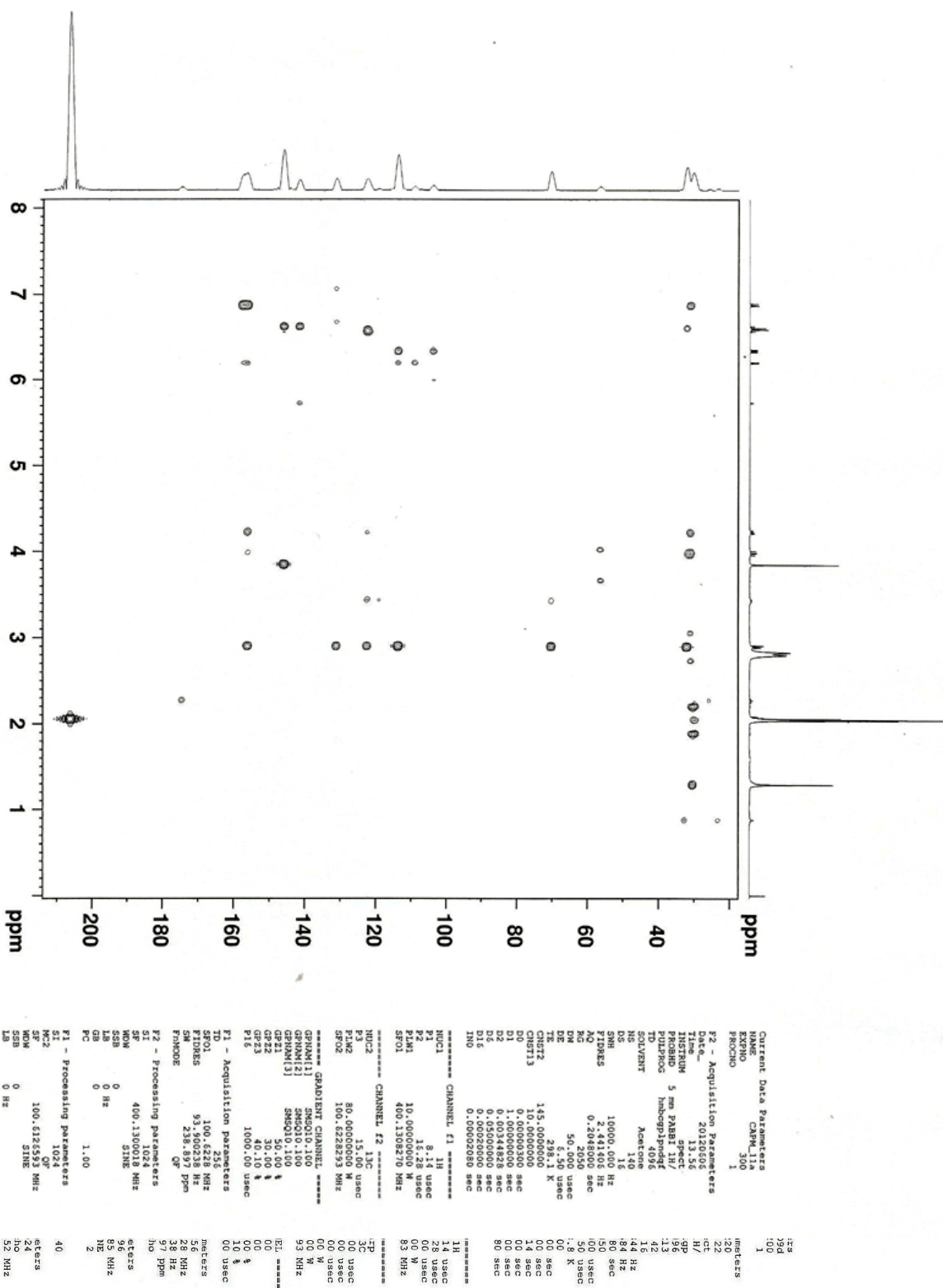


Figura 27. Mapa de correlação HSQC de DO9d

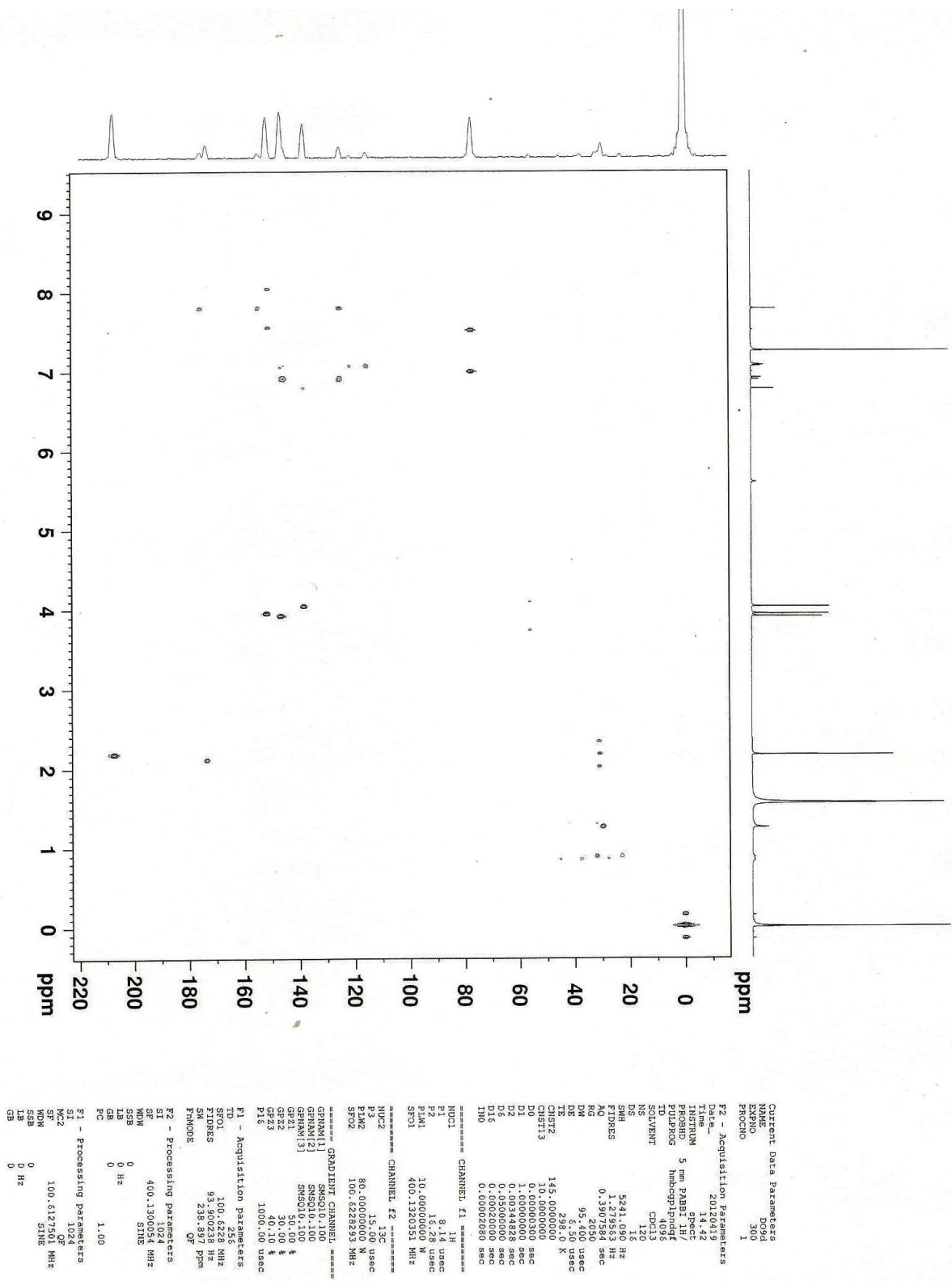


Figura 28. Mapa de correlação HMBC de DO9d

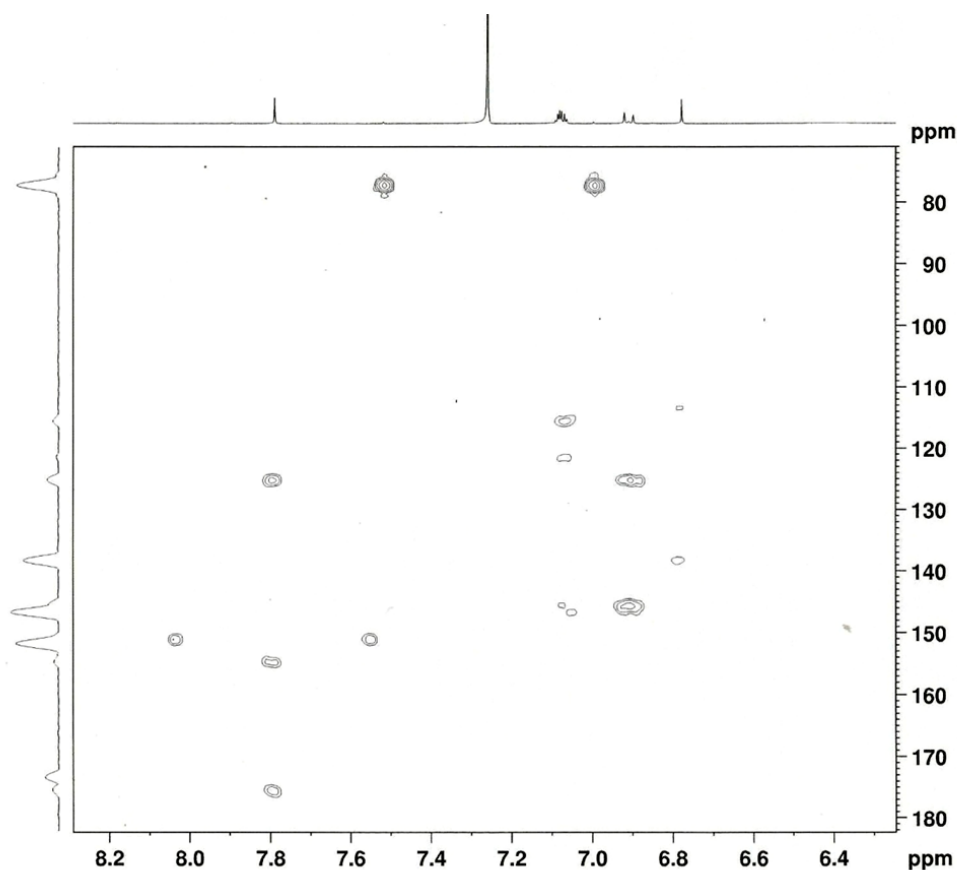


Figura 28a. Ampliação do mapa de correlação HMBC de DO9d

4.4 Identificações das substâncias isoladas no cerne de *Andira parviflora*

4.4.1. Identificação da substância CAPM-11a

A substância é um sólido amorfo com coloração amarelada. Em CCD apresenta $R_f = 0,60$ quando eluída em diclorometano:acetona (98:2), não apresenta fluorescência em luz UV 256 nm e 365 nm, quando revelada em vanilina sulfúrica apresenta coloração rosa.

O espectro de RMN ^1H (Figura 30, Tabela 25) apresentou 5 sinais de hidrogênios aromáticos em δ 6,87 (d, H-5), 6,48 (d, H-2'), 6,42 (d, H-3'), 6,33 (dd, H-6) e 6,20 (d, H-8). Sinais de hidrogênios alifáticos característicos do anel C das isoflavanos foram observados em δ 4,26 e 4,01 referentes aos hidrogênios ligados ao C-2, δ 3,40 atribuído à H-3 e δ 2,96 e

2,88 aos hidrogênios da posição 4. Além disso, o espectro apresentou um sinal de hidrogênios de metoxila em δ 3,81.

Os sinais dos carbonos foram todos observados pelos mapas de correlação HSQC (Figura 31) e HMBC (Figura 32), sendo os deslocamentos em δ 69,8 (C-2), 31,7 (C-3) e 30,6 (C-4) característico do anel C de isoflavanos. No HMBC o sinal δ 6,48 apresenta correlação J_3 com o sinal em 31,6 (C-3), o que permite posicionar esse hidrogênio na posição 2'. As correlações dos hidrogênios em δ 6,48 e 6,42 com o carbono em δ 122,5 (C-1'), a 2J e 3J respectivamente, permite inferir a posição desse carbono em 1', bem como a localização de ambos o hidrogênios no anel B. A posição dos hidrogênios do anel A foi confirmada através da correlação do sinal em δ 6,87 com o carbono em 30,6 (C-4), o que permitiu inferir que este sinal estava na posição 5, permitindo as atribuições dos sinais em δ 6,33 e 6,20 nas posições 6 e 8, respectivamente. A posição da metoxila pode ser determinada através das correlações dos hidrogênios em δ 6,48 (H-2') e 6,42 (H-3'), com o carbono em δ 145,9 (C-4'), a J_3 e J_2 respectivamente, carbono este ao qual está ligada a metoxila. Após a análise dos dados espectroscópicos e posterior comparação com dados da literatura (Imae et al., 2008), foi possível identificar CAPM-11a como sendo a 7,5',6'-trihidroxi-4'-metoxiisoflavona (Figura 33).

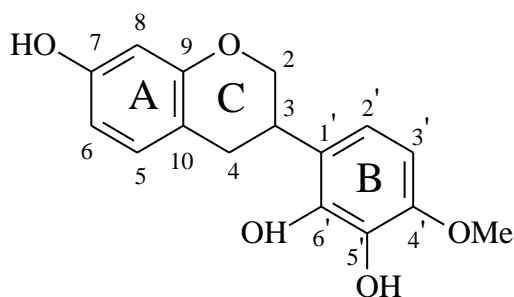
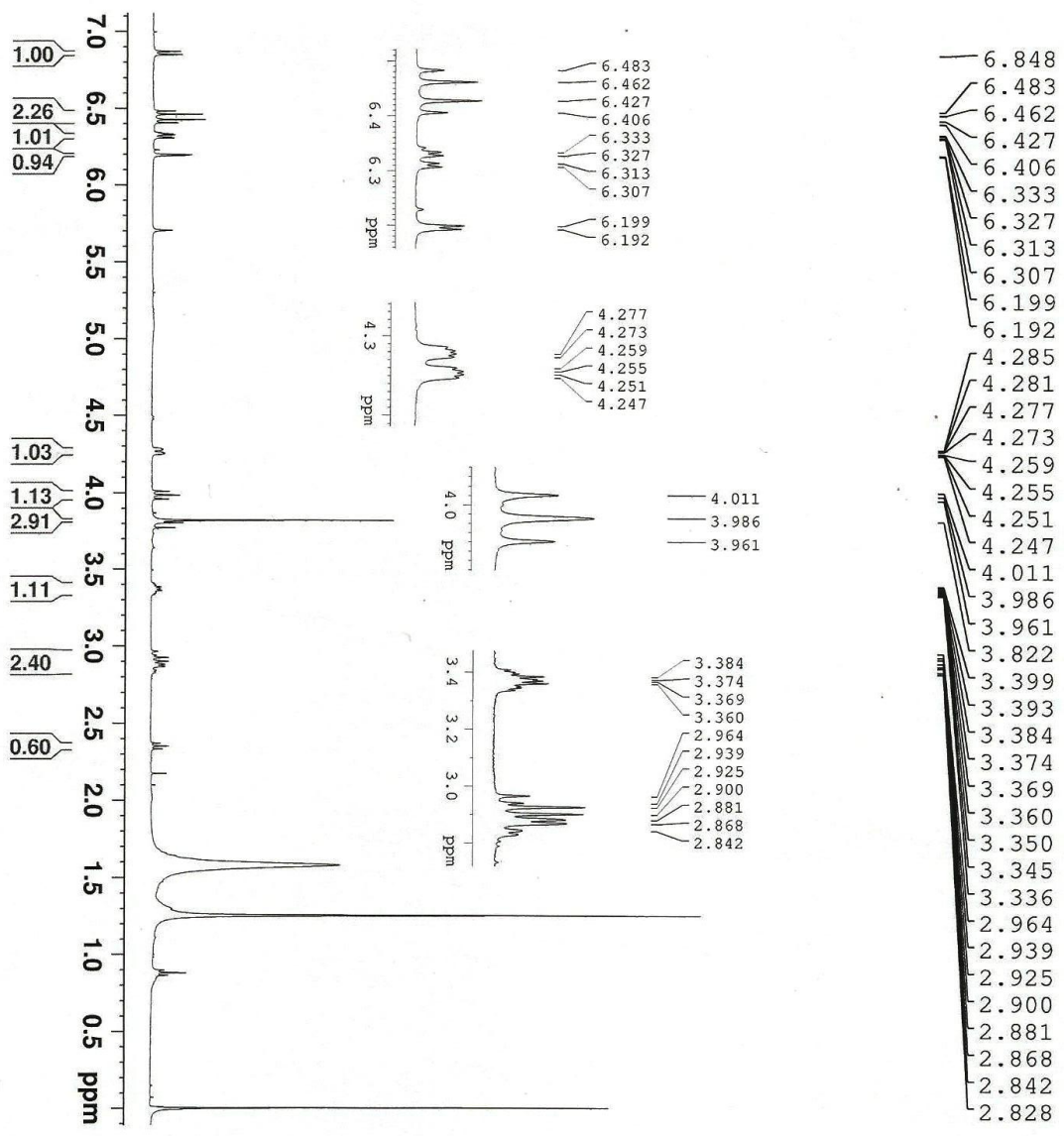


Figura 33. Estrutura de CAPM-11a

Tabela 25. Dados de ressonância magnética de CAPM-11a e RMN ¹³C da literatura

C	RMN ¹ H* (δ) (mult, J (Hz))	RMN ¹³ C** (δ)	RMN ¹³ C*** Literatura	HMBC
2	4,26 (ddd 10,4, 3,2 1,8) 4,01 (t 10,4)	69,8	69,9	156,1; 31,7
3	3,40 m	31,7	32,2	69,8; 118,9; 122,5
4	2,96 (dd 15,4, 9,4) 2,88 (dd 15,4 5,2)	30,6	30,1	156,9; 130,7; 122,5; 113,7; 69,8; 31,7
5	6,87 (d 8,4)	130,7	130,1	30,6; 157,9
6	6,33 (dd 8,4 e 2,4)	108,5	107,9	103,9; 113,6
7	-	157,9	156,6	-
8	6,20 (d 2,4)	103,9	102,9	109,2; 113,6; 157,9
9	-	156,1	155,2	-
10	-	113,7	113,4	-
1'	-	122,5	120,9	-
2'	6,48 (d 8,4)	118,9	116,9	31,7; 122,5; 141,9; 145,9
3'	6,42 (d 8,4)	107,0	102,8	122,5
4'	-	145,9	146,9	-
5'	-	-	133,4	-
6'	-	141,9	143,4	-
OMe-4'	3,81 (s)	55,9	55,5	145,9
OH	5,8	-	-	141,0

* (400 MHz, Acetona-d₆), **Valores retirados do HSQC e HMBC, *** (100 MHz, acetona-d₆)



```

Current Data Parameters
NAME          CAPM_11a
EXPNO        12
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_        20120619
Time         12.58
INSTRUM     spect
PROBHD      5 mm PABBI 1H/
PULPROG     zg
TD           65536
SOLVENT     CDCl3
NS           16
DS           0
SWH          5376.344 Hz
FIDRES      0.082037 Hz
AQ           6.0948482 sec
RG           228
DE           93.000 usec
TE           298.1 K
D1           1.00000000 sec
TD0          1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1         1H
P1           8.14 usec
PLM1         10.00000000 W
SF01         400.1324283 MHz

F2 - Processing parameters
SI           65536
SF           400.1300092 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           0.30 Hz
GB           0
PC           1.00
  
```

Figura 30. Espectro de RMN ¹H de CAPM-11a

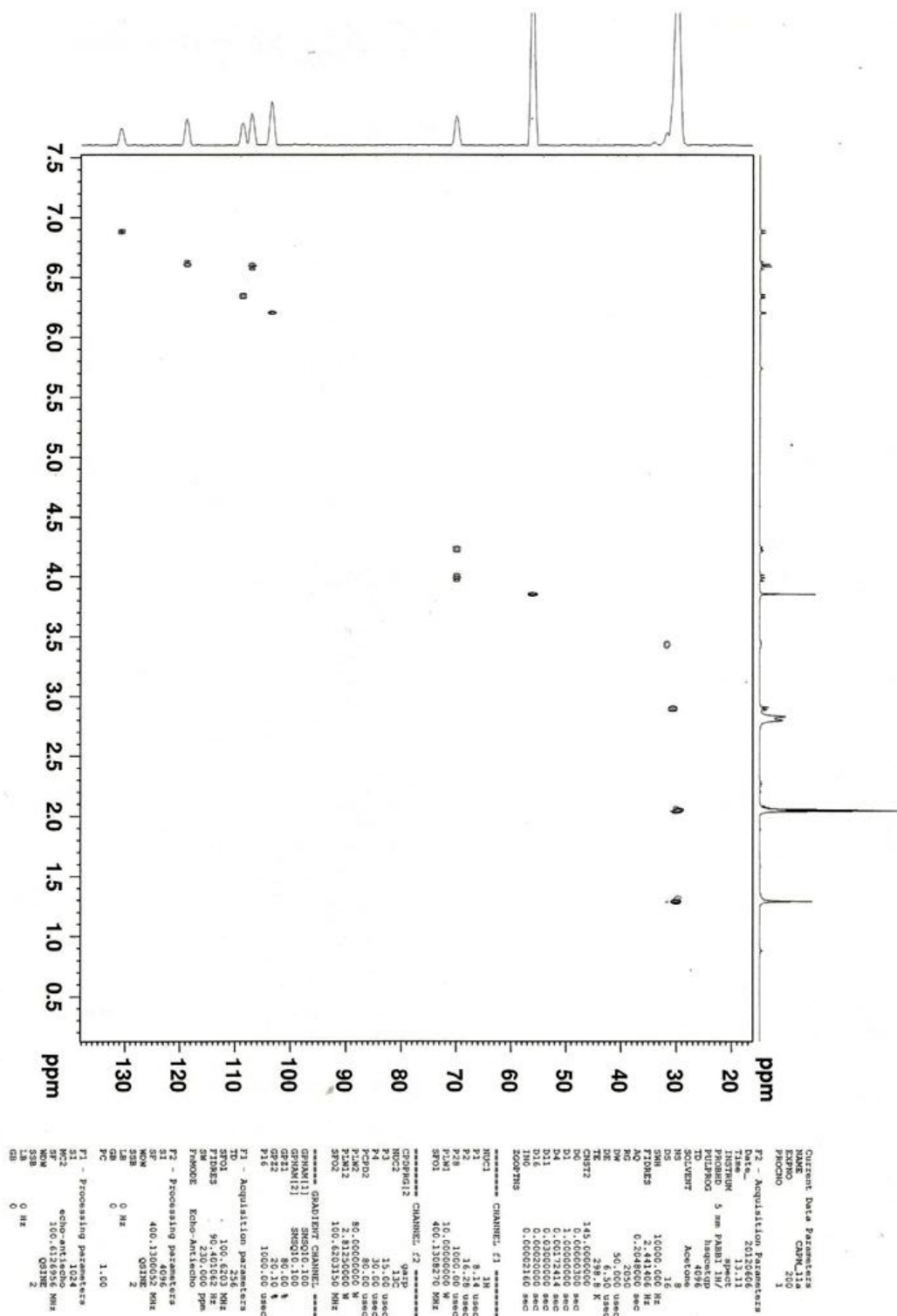


Figura 31. Mapa de correlação HSQC de CAPM-11a

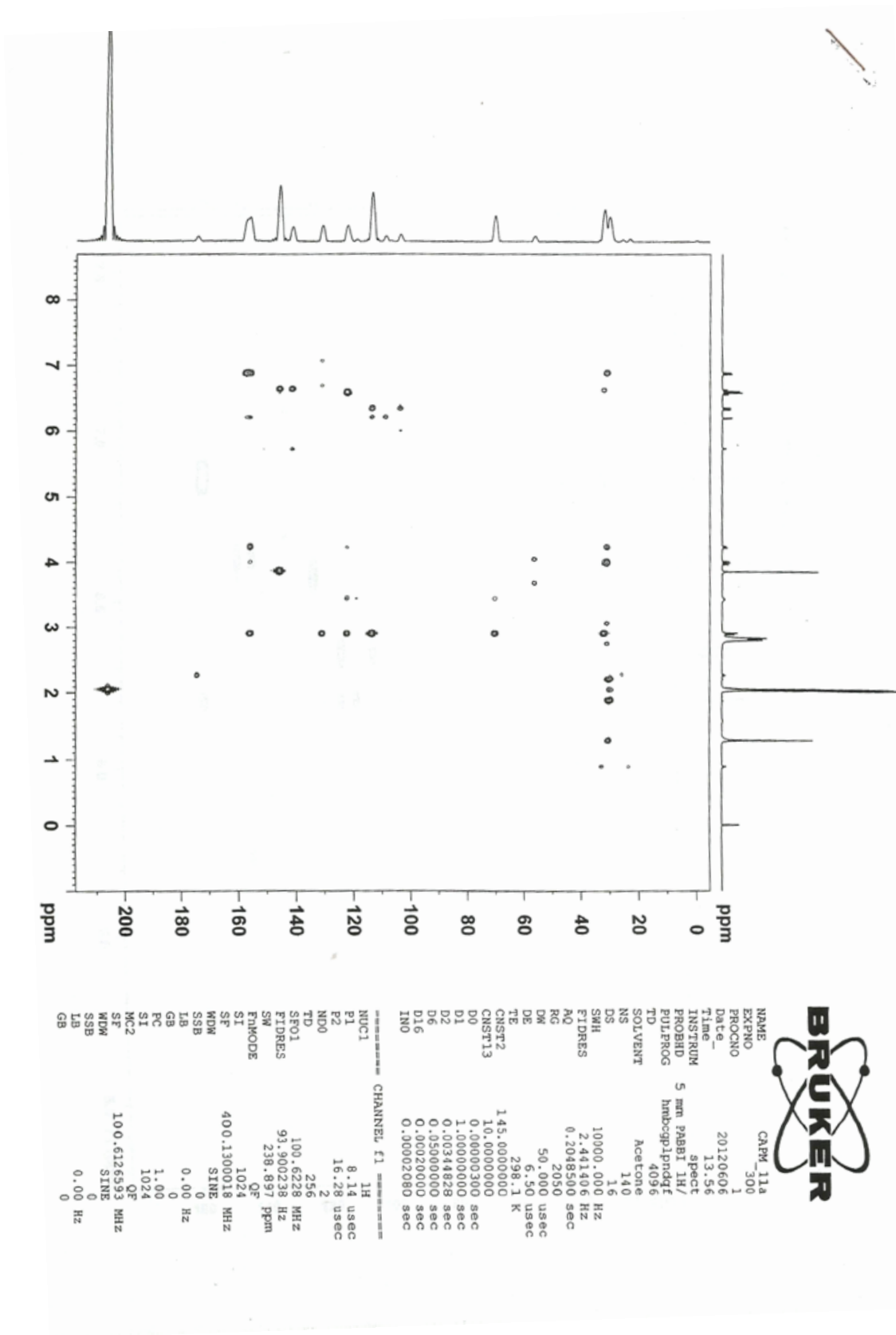


Figura 32. Mapa de correlação HMBC de CAPM-11a

4.4.2 Identificação de CAPM-9a

A substância é um sólido cristalino branco. Em CCD com eluição em diclorometano:acetona (95:5), apresenta $R_f = 0,54$ e fluorescência em luz UV 254 nm roxa e azul clara em UV 365 nm, não é revelada em vanilina sulfúrica.

No espectro de RMN ^1H (Figura 34) de CAPM-9a foi observado um sinal em singlete em δ 7,86 característico do H-2 de isoflavonas, hidrogênios aromáticos em δ 7,47-7,43 (2H), 7,00-6,97 (2H), 6,37 (1H) e 6,30 (H), sinal de uma metoxila em δ 3,84 (s) além de um sinal de hidrogênio de hidroxila em δ 12,92 (s). Os sinais integrando para dois são característicos de hidrogênios magneticamente distintos e quimicamente iguais, o conhecido sistema AA'BB', que foram atribuídos ao anel C, pois este permite que haja esse tipo de sinais, ou seja, é um anel *para* substituído. Assim, os outros dois hidrogênios aromáticos em δ 6,37 e 6,30 foram posicionados no anel A. O sinal em δ 12,82 auxiliou no posicionamento dos substituintes do anel A, sendo este sinal atribuído ao hidrogênio da hidroxila na posição 5, que realiza uma ligação de hidrogênio intramolecular com o oxigênio da carbonila. Desta forma, os outros 2 hidrogênios presentes no anel A com acoplamentos na posição *meta* foram atribuídos aos hidrogênios em δ 6,30 e 6,37.

Os deslocamentos de Carbonos foram baseados nos experimentos HSQC (Figura 35) e HMBC (Figura 36). A correlação vista no HMBC entre o sinal em δ 6,37 e o carbono em 157,9 (C-9), foi compatível para este hidrogênio na posição 8 numa correlação à J_2 . No anel B as correlações entre os hidrogênios do sistema AA'BB e em δ 3,84 com o carbono δ 159,6 permitiram posicionar a metoxila em C-4'.

Com as informações obtidas no RMN ^1H , HSQC e HMBC (Tabela 26) e posterior comparação com dados da literatura (SANTOS et al., 1995), foi possível identificar CAPM-9a como sendo a conhecida biochanina A, a qual é uma isoflavona comum no gênero *Andira* (Figura 37).

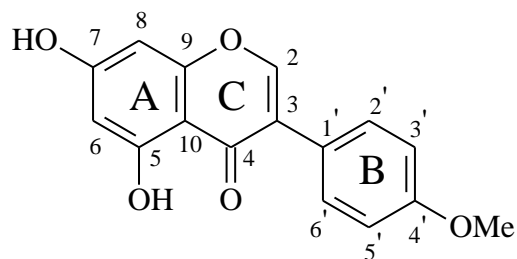
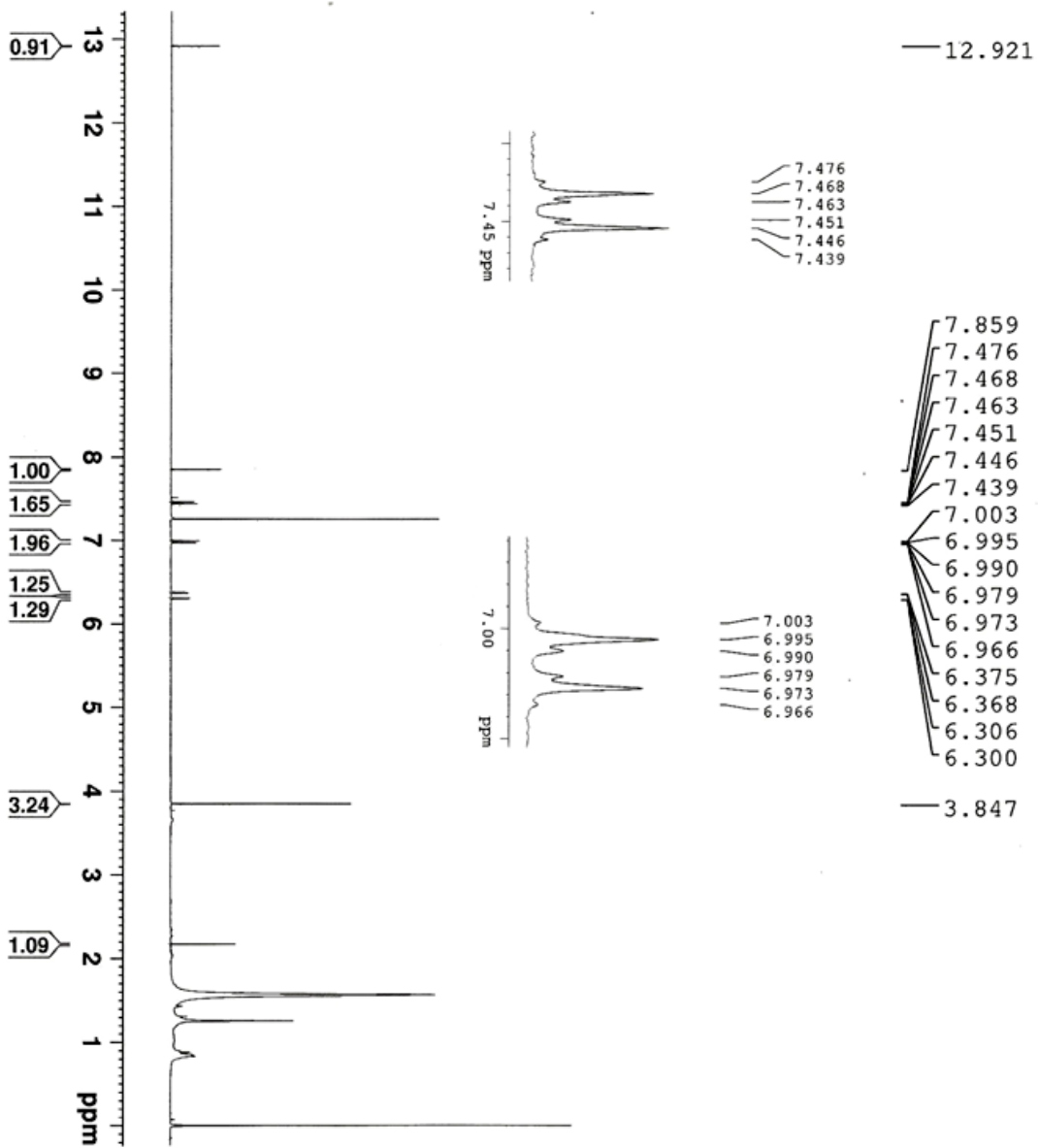


Figura 37. Estrutura de CAPM-9a

Tabela 26. Dados de RMN ^1H , HMBC e HSQC de CAPM-9a

C	RMN $^1\text{H}^*$ (δ) (mult, J (Hz))	C** (δ)	RMN $^{13}\text{C}^{***}$ Literatura	HMBC
2	7,86 (s)	152,6	154,3	123,5; 157,9; 180,7
3		123,5	123,5	
4		180,7	181,3	
5		162,7	163,7	
6	6,30 (d, 2,4)	99,2	99,9	94,2; 106,2; 162,7
7	-	162,0	165,3	
8	6,37 (d, 2,4)	94,2	94,4	99,2; 106,2; 157,9; 162,0
9		157,9	158,9	
10		106,2	105,8	
1'		122,6	124,1	
2'	7,47-7,44 (AA'BB')	130,0	131,1	123,5; 130,0; 159,6
3'	7,00-6,97 (AA'BB')	114,1	114,4	114,1; 122,6; 159,6
4'		159,6	160,4	
5'	7,00-6,97 (AA'BB')	114,1	114,4	114,1; 122,6; 159,6
6'	7,47-7,44 (AA'BB')	130,0	131,1	123,5; 130,0; 159,6
OMe-4'	3,84 (s)	55,4	55,5	159,6
OH-5	12,92		12,9	

* (400 MHz, Acetona- d_6); **Valores retirados do HSQC e HMBC; *** (50 MHz, Acetona- d_6)



```

Current Data Parameters
NAME          CAPM_9a
EXPNO        11
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_        20120625
Time         13.13
INSTRUM     5 mm PABBI 1H/
PROBHD      zgpgpr
PULPROG     zgpgpr
TD          65536
SOLVENT     CDCl3
NS           8
DS           0
SWH          10000.000 Hz
FIDRES      0.152588 Hz
AQ           3.2767999 sec
RG           575
DE           50.000 usec
TE           298.2 K
D1           1.00000000 sec
D12          0.00002000 sec
TD0          1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1         1H
P1           8.14 usec
PLM1        10.00000000 W
PLM9        0.00002650 W
SFO1        400.1329049 MHz

F2 - Processing parameters
SI           65536
SF           400.1300091 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           0.30 Hz
GB           0
PC           1.00
  
```

Figura 34. Espectro de RMN ¹H CAPM-9a

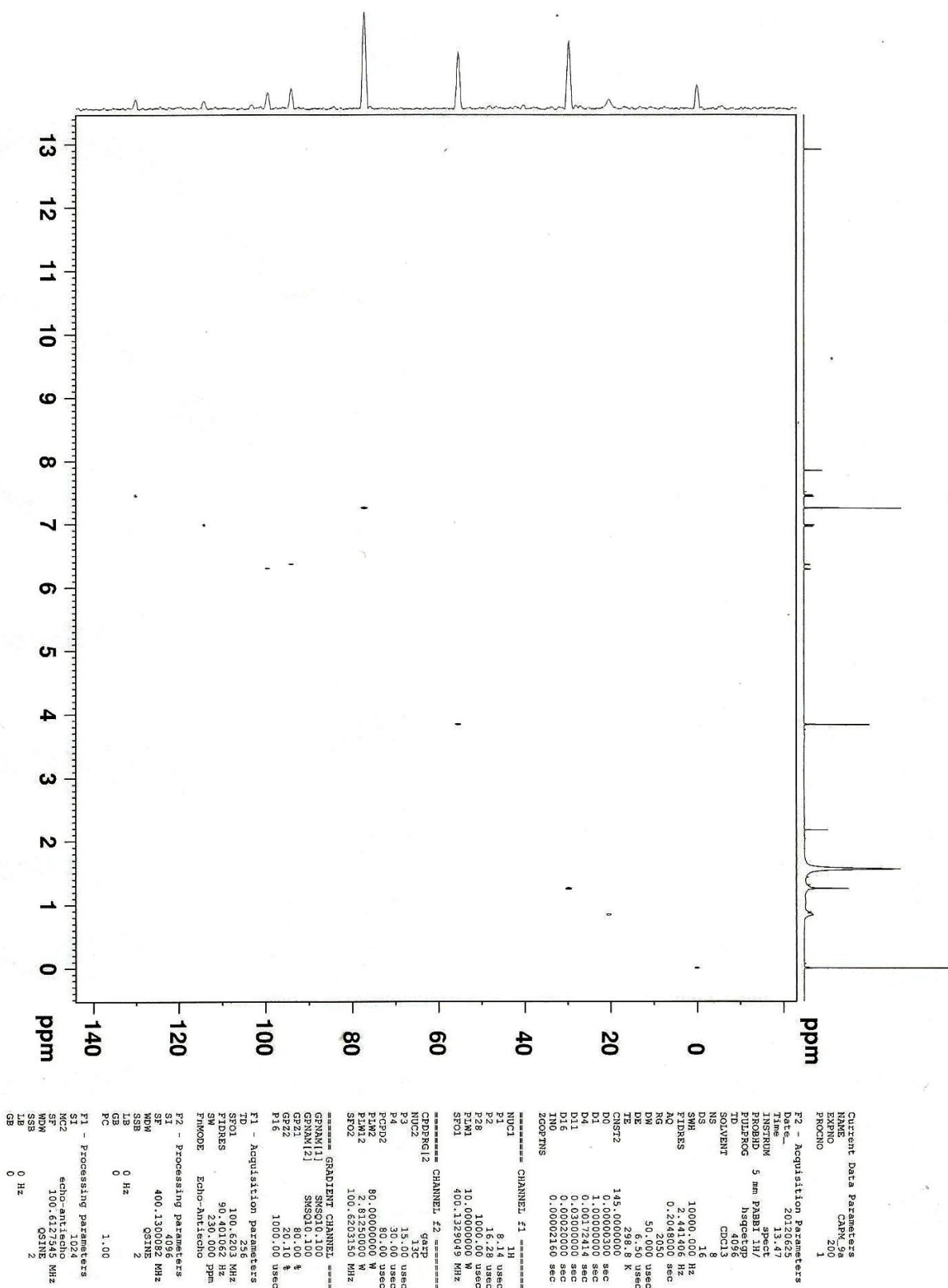
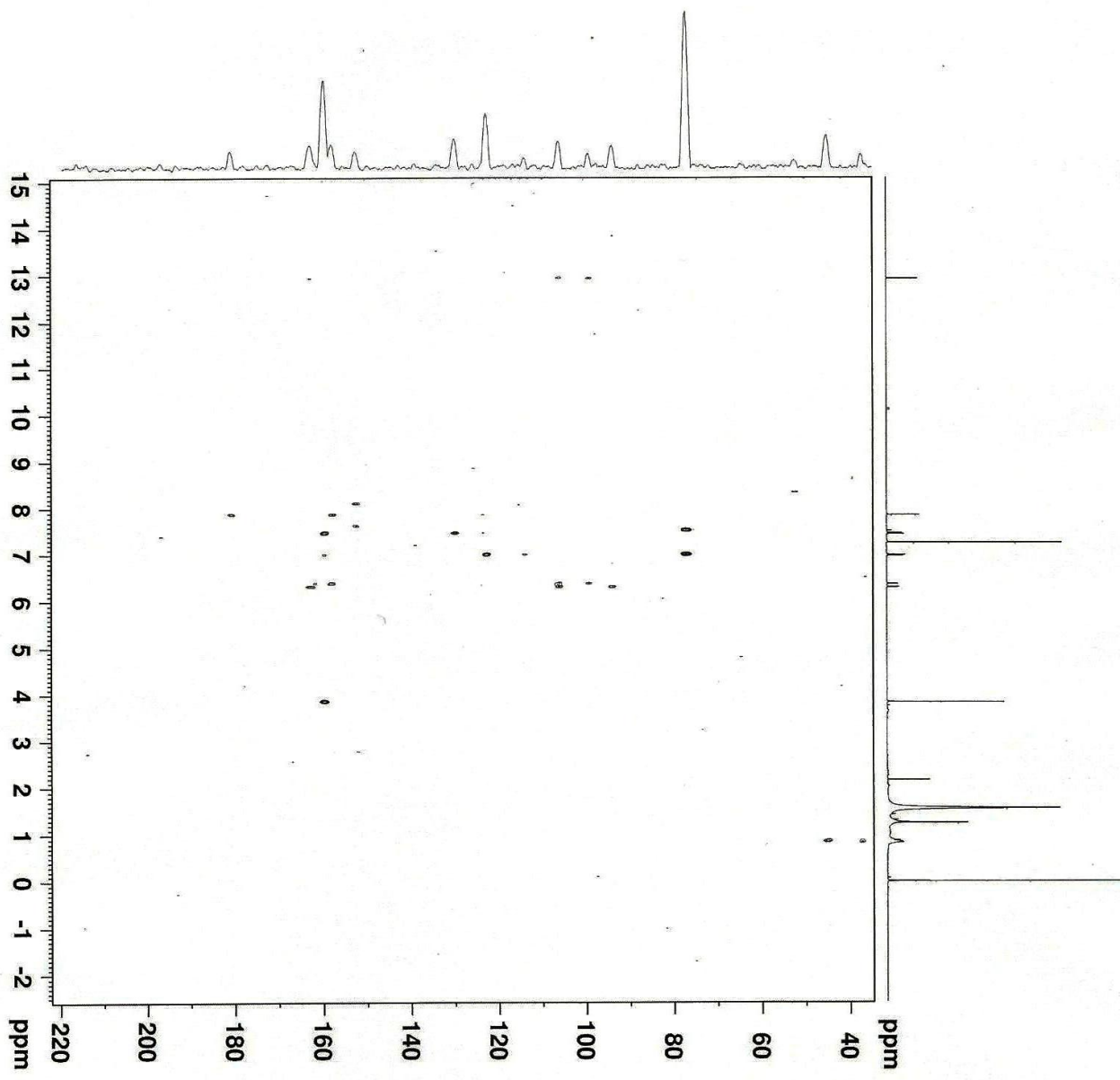


Figura 35. Mapa de correlação HSQC de CAPM-9a



```

Current Data Parameters
NAME          CAPM_9a
EXPNO        300
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20120625
Time          14.31
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm PABBI 1H/
PULPROG      zgpg30
TD           4096
SOLVENT      CDCl3
NS           140
DS           15
SMB          10001.000 Hz
AQ           0.2911617 sec
RG           0.2048000 sec
RG           2050
DW           50.000 usec
DE           6.50 usec
TE           298.2 K
=====
CONST13     10.0000000
DO           0.00000300 sec
D1           1.00000000 sec
D2           0.00344828 sec
D3           0.05000000 sec
D4           0.00000000 sec
D5           0.00000000 sec
D6           0.00000000 sec
D7           0.00000000 sec
D8           0.00000000 sec
D9           0.00000000 sec
D10          0.00000000 sec
=====
CHANNEL F1
NUC1         1H
P1           2.14 usec
PL1          1.21 usec
PR1          10.00000000 MHz
SFO1         400.1329049 MHz
=====
CHANNEL F2
NUC2         13C
P2           15.00 usec
PL2          1.14 usec
PR2          80.00000000 MHz
SFO2         100.628293 MHz
=====
===== GRADIENT CHANNEL =====
GRNAM1(1)   SMOQ10.100
GRNAM1(2)   SMOQ10.100
GRNAM1(3)   SMOQ10.100
GPZ1         50.00 %
GPZ2         30.00 %
GPZ3         40.10 %
P16          1000.00 usec

F1 - Acquisition Parameters
TD           1024
SF           100.6228 MHz
FIDRES       93.900238 Hz
SM           238.897 ppm
EMODE        QF

F2 - Processing parameters
SI           1024
SF           400.1300024 MHz
WDW          SINE
SSB          0 Hz
GB           0 Hz
PC           1.00

F1 - Processing parameters
SI           1024
SF           100.6127697 MHz
WDW          SINE
SSB          0 Hz
GB           0 Hz
PC           1.00
  
```

Figura 36. Mapa de correlação HMBC de CAPM9a

4.5 Identificação da substância isolada no alburno de *Andira parviflora*

4.5.1 Identificação da substância AAP13a

A substância apresentou-se como sendo um sólido amorfo amarelado. Quando eluída em CDD com o gradiente diclorometano acetona (95:5) apresenta $R_f = 0,42$. Em luz UV 254 nm possui fluorescência roxa e em 365 nm fluorescência azul clara pouco intensa. Não apresenta coloração quando revelada em vanilina sulfúrica.

A substância AAP13a apresentou no espectro de RMN ^1H (Figura 38, Tabela 27) o sinal característico de isoflavonas em δ 8,16 (s H-2), além de mais 4 sinais de hidrogênio aromáticos em δ 7,48-7,47 (AA'BB' 2H), 6,92-6,90 (AA'BB' 2H), 6,42 (1 H) e 6,24 (H). Os sinais do sistema AA'BB' foram atribuídos ao anel C, o único que pode permitir a existência desses sinais por ser *para* substituído. Os demais valores de hidrogênio são *meta* acoplados (dubletos em 2,4 Hz) e foram atribuídos ao anel A. O sinal em δ 12,92 foi atribuído ao hidrogênio da hidroxila na posição 5, que realiza uma ligação de hidrogênio intramolecular com o oxigênio da carbonila.

O experimento HSQC (Figura 39) mostra as correlações dos hidrogênios em δ 6,92-6,90 com o carbono em δ 116,0 (C-3' e C-5') e entre os hidrogênios em δ 7,48-7,47 com o carbono em δ 131,0 (C-2' e C-6'). No mapa de correlação HMBC (Figura 40), o hidrogênio em δ 8,16 do H-2 correlaciona com δ 157,8 sendo este deslocamento atribuído a C-9. Assim, o posicionamento do hidrogênio em 8 do anel A foi estabelecido através da correlação observada a J_2 de δ 6,42 com o carbono em δ 157,8 e por consequência o sinal em δ 6,24 foi atribuído à posição 6.

Assim com os dados de RMN ^1H , HMBC e HSQC e comparação dos valores de carbono retirados dos mapas de correlação com os fornecidos pela literatura (Demuner et al 2003), foi possível identificar a substância AAP13a como ao isoflavonoide conhecido como genisteína (Figura 41), isolado pela primeira vez em *Andira parviflora*.

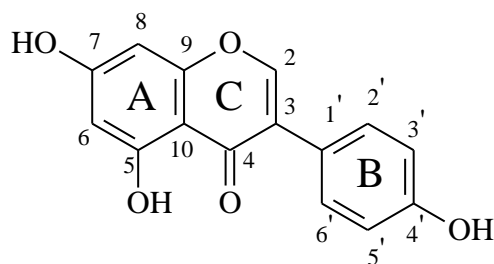
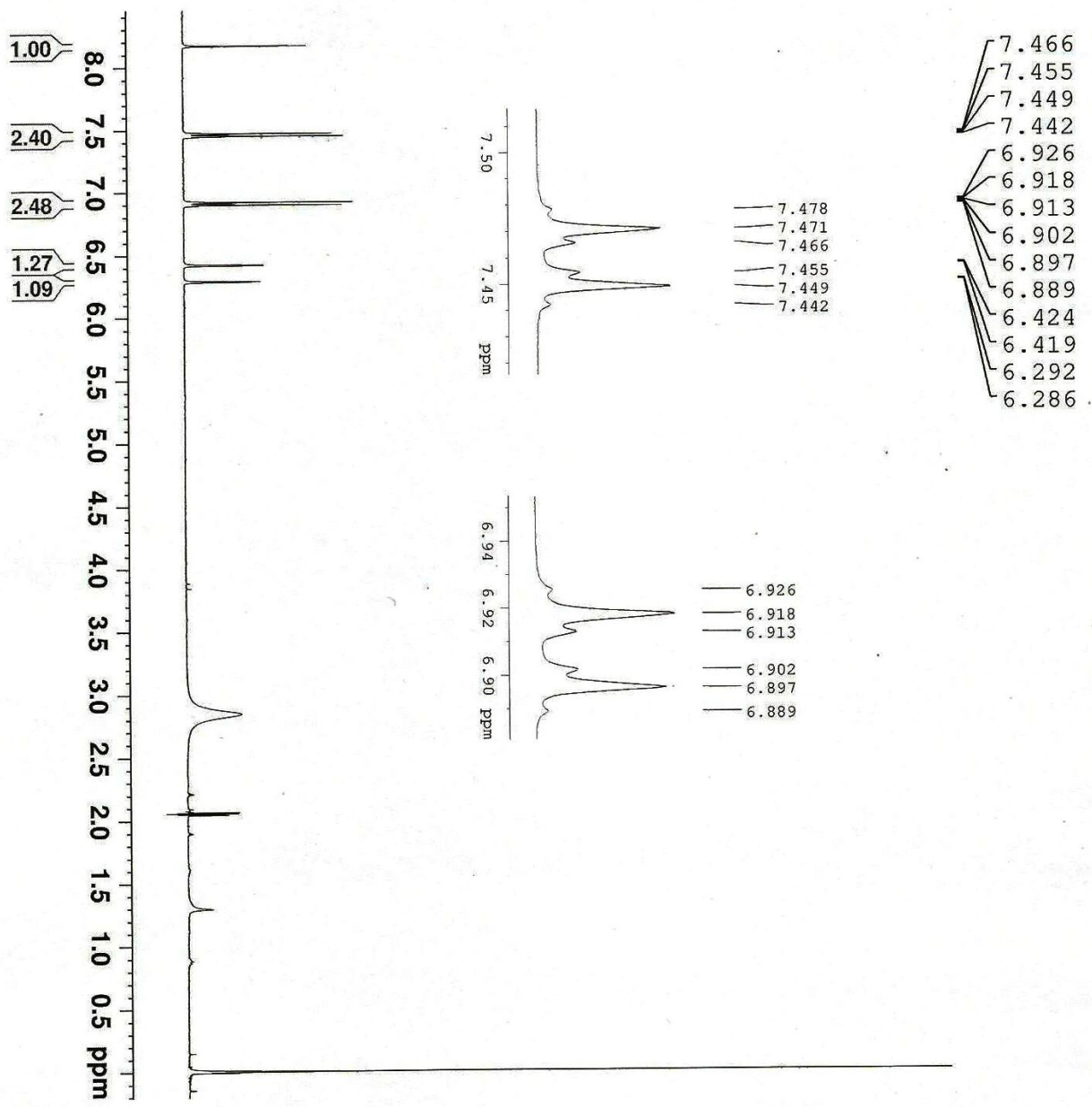


Figura 41. Estrutura da AAP13a (genisteína)

Tabela 27. Dados de RMN ¹H, HMBC, HSCQ de AAP13a e RMN ¹³C da literatura

C	RMN ¹H* (δ) (mult, <i>J</i> (Hz))	C** (δ)	RMN ¹³C*** Literatura	HMBC
2	8,16 (s)	154,6	154,2	122,0; 157,8; 122,0
3	-	122,0	122,3	
4	-	180,7	180,2	
5	-	163,4	162,0	
6	6,24 (d, 2,4)	99,8	99,0	94,5; 104,6; 163,4
7	-	163,8	165,3	
8	6,42 (d, 2,4)	94,5	94,0	99,8; 104,6; 157,8; 163,8
9	-	157,8	157,6	
10	-	104,6	104,4	
1'	-	121,7	121,2	
2'	7,48-7,47 (AA'BB')	131,0	130,1	122,0; 131,0; 157,7
3'	6,92-6,90 (AA'BB')	116,0	115,0	116,0; 121,7; 157,7
4'	-	157,7	157,4	
5'	6,92-6,90 (AA'BB')	116,0	115,0	116,0; 121,7; 157,7
6'	7,48-7,47 (AA'BB')	131,0	130,1	122,0; 131,0; 157,7

*(400 MHz, Acetona-d₆); **(Valores retirados do HSQC e HMBC); *(100 MHz, Acetona-d₆)



7.466
7.455
7.449
7.442
6.926
6.918
6.913
6.902
6.897
6.889
6.424
6.419
6.292
6.286

7.478
7.471
7.466
7.455
7.449
7.442

6.926
6.918
6.913
6.902
6.897
6.889

```

Current Data Parameters
NAME      AAP13a
EXPNO     11
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20120328
Time      5.57
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm PABBI 1H/
PULPROG   zgpgpr
TD         65536
SOLVENT   Acetone
NS         16
DS         0
SWH        10000.000 Hz
FIDRES     0.152588 Hz
AQ         3.2767999 sec
RG         406
DE         50.000 usec
TE         298.0 K
D1         1.00000000 sec
D12        0.00002000 sec
TD0        1

===== CHANNEL F1 =====
NUC1       1H
P1         8.14 usec
PLMW1     10.00000000 W
PLW9      0.00002650 W
SFO1      400.1308274 MHz

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         400.1300047 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0 Hz
GB         0
PC         1.00
  
```

Figura 38. Espectro de RMN ¹H de AAP13a

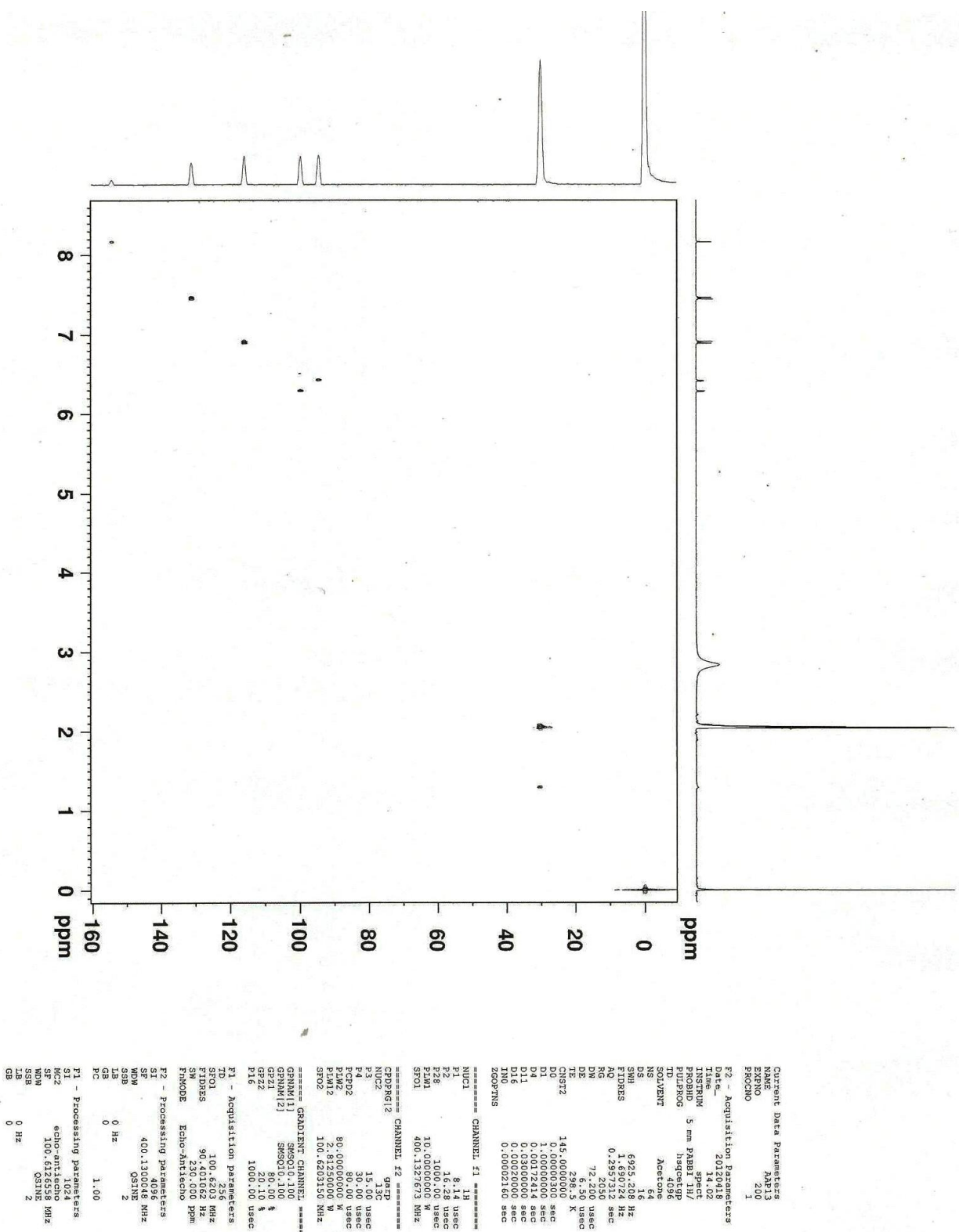


Figura 39. Mapa de correlação HSQC de AAP13a

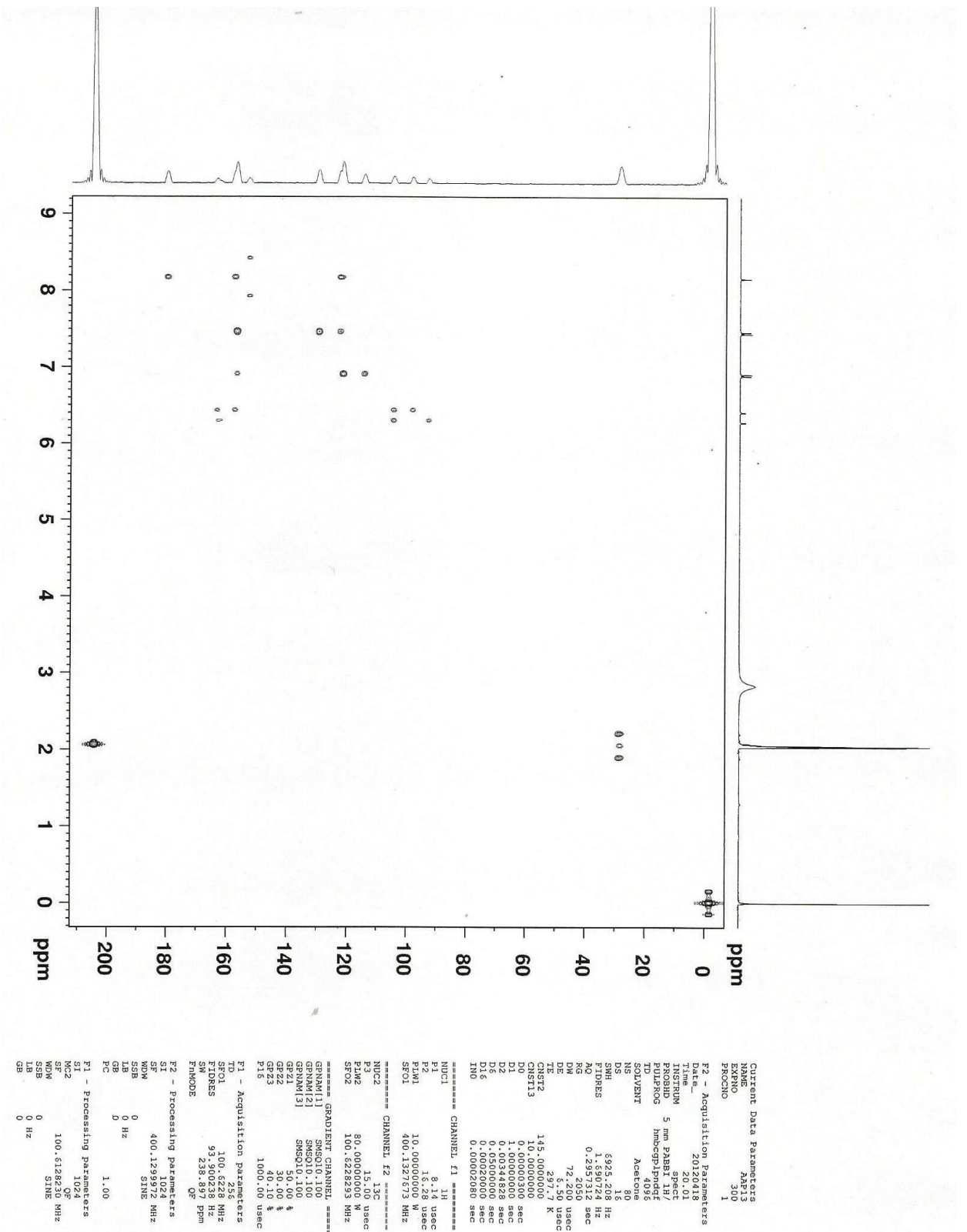


Figura 40. Mapa de correlação HMBC de AAP13a

4.6 Identificação das substâncias MA, MB, MD, ME e MF isolados no CLAE-EFS-RMN

4.6.1 Identificação de MA

Os espectro de RMN ^1H (Figura 42, Tabela 28) apresentou sinais de hidrogênios alifáticos característicos de pterocarpanos em δ 3,43 (m), 3,50 (t 10,2 Hz), 4,22 (ddd 0,6 4,8 e 10,2 Hz), e principalmente o sinal em δ 5,36 (d, 6,6 Hz) referente ao H-11a do esqueleto dos pterocarpanos. Além destes, apresentou sinais de hidrogênios aromáticos em δ 7,23 (d 8,4 Hz), 6,73 (s), 6,44 (dd 2,4 e 8,4 Hz), 6,43 (s) e 6,25 (d 2,4 Hz) e de metoxila em 3,75 (s). Através da análise dos sinais de hidrogênios aromáticos foi possível confirmar que a substância se tratava de um pterocarpano trissubstituído. Os deslocamentos dos carbonos hidrogenados foram observados pelo mapa de correlação HSQC (Figura 43) e os sinais em δ 67,5 (C-6), 41,0 (C-6a) e 79,5 (C-11a) permitiram posicionar os hidrogênios dos anéis B e C. O posicionamento dos substituintes foi realizado através da comparação dos dados com padrões de substituições encontrados na literatura. Assim, foi possível identificar MA como sendo a 3,8-dihidroxi-9-metoxipterocarpano (Figura 44) que obteve valores compatíveis com os relatados por PICCINELLI et al 2005. Essa substância está sendo relatada pela primeira vez no gênero *Andira* e na espécie *A. parviflora*.

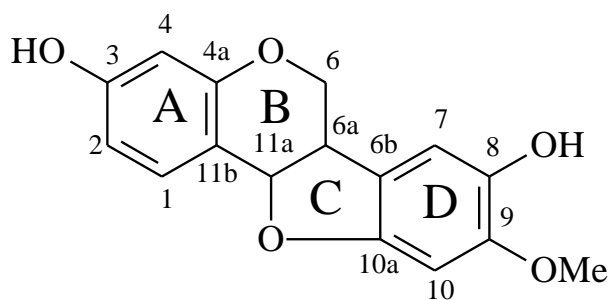


Figura 44. Estrutura proposta para MA

Tabela 28. Dados de RMN ¹H e HSQC de MA e comparação com a literatura

Posição	RMN ¹ H* (δ)	C**(δ)	RMN ¹³ C***
1	7,23 (d 8,4 Hz)	133,1	133,0
2	6,44 (dd 2,4 e 8,4 Hz)	110,5	110,4
3			159,8
4	6,25 (d 2.4 Hz)	103,9	103,9
4a			157,8
6	4,18 (ddd 10,2, 4,8 e 0.6 Hz) 3,50 (t 10.2 Hz)	67,5	67,3
6a	3,43 (m)	41,0	41,4
6b			119,2
7	6,73 (s)	112,3	112,2
8			141,5
9			149,1
10	6,43 (s)	96,1	96,0
10a			153,8
11a	5,36 (d 6,6)	79,5	79,3
11b			112,8
MeO-9	3,75	56,6	56,4

* (600 MHz, acetona-d₆) ** Valores retirados do HSQC e HMBC *** (150 MHz, Clorofórmio-d)

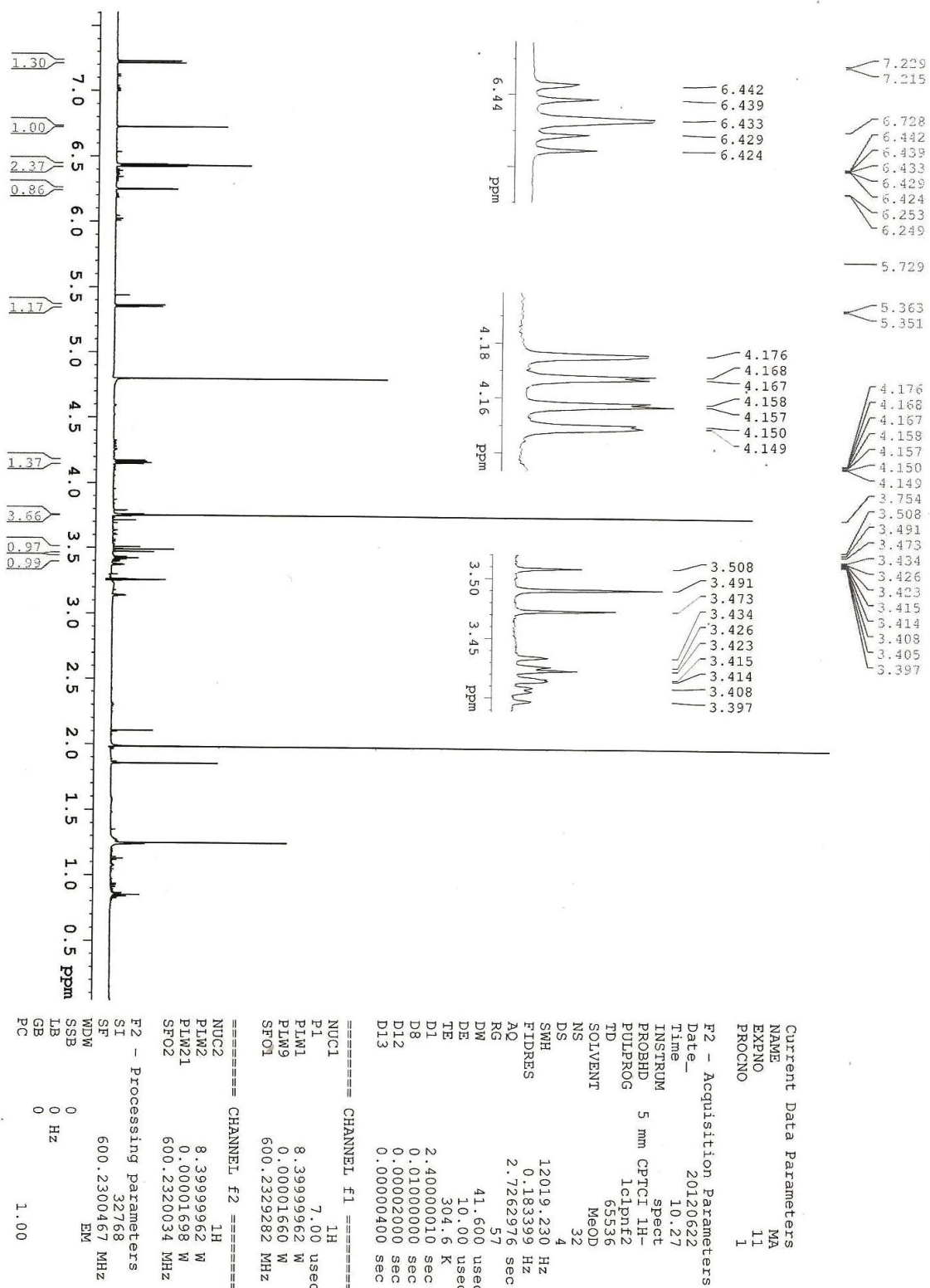


Figura 42. Espectro de RMN ¹H de MA

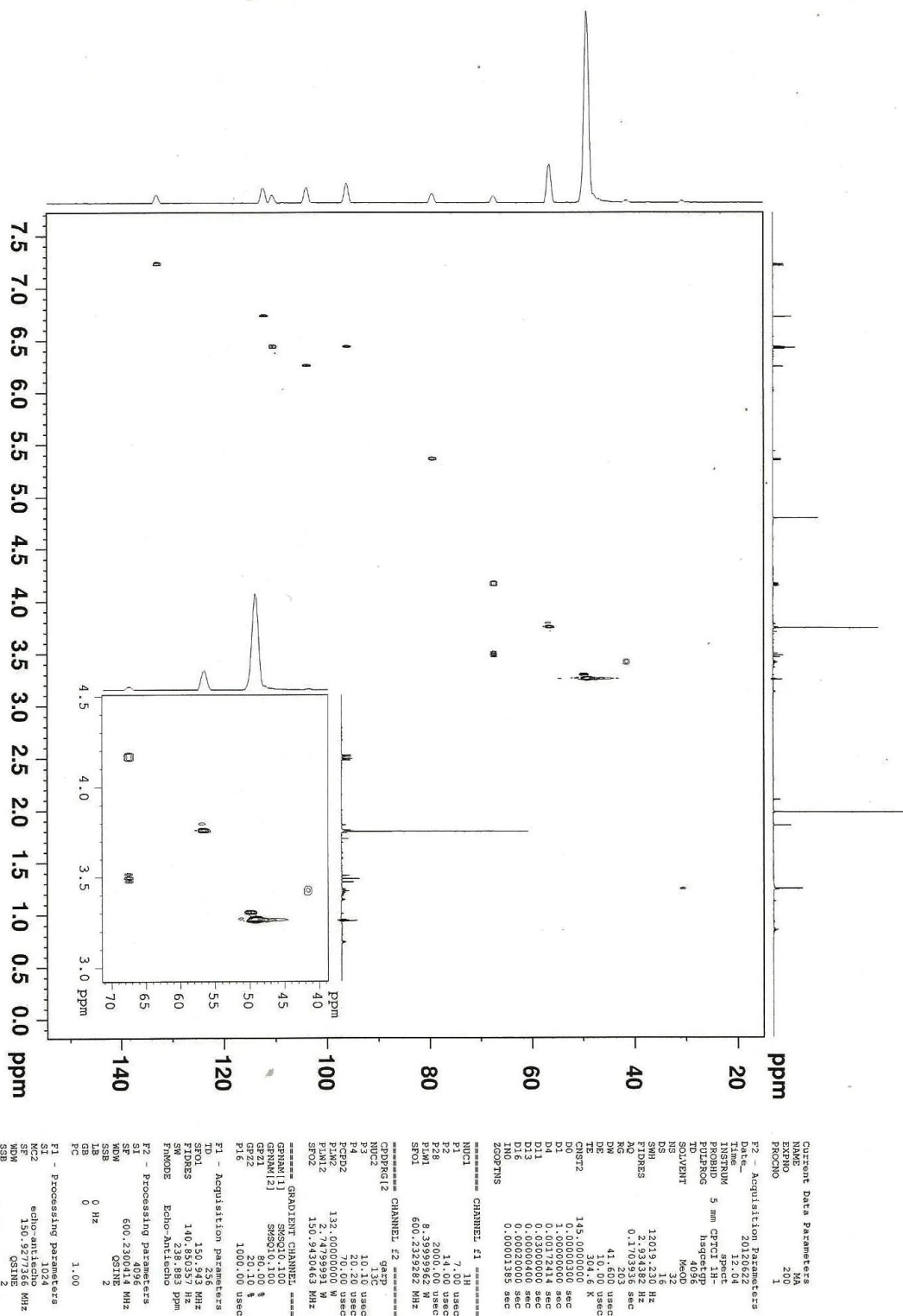


Figura 43. Mapa de correlação HSQC de MA

4.6.2 Identificação de MB

No experimento de RMN ^1H de MB (Figura 45, Tabela 29), foram observados 10 sinais de hidrogênios, dentro os quais havia um em δ 5,50 (d, 7,2 Hz) que é um sinal característico do H-11a do esqueleto de pterocarpanos. A confirmação da classe de MB ocorreu quando se observou os três sinais de carbonos característicos do anel B dos pterocarpanos em δ 40,9, 67,1 e 80,4 através dos mapas de correlação HSQC e HMBC. Dentre os 10 sinais de hidrogênios 5 são aromáticos, e a localização dos mesmo foi determinada com base no HSQC (Figura 46) e HMBC (Figura 47). Dentre os principais valores que determinaram as posições dos hidrogênios, destaca-se a correlação do carbono em δ 80,4 a J_3 com o hidrogênio em 7,30 (d 8,4 Hz), o que permitiu afirmar que este estava na posição 1, e conseqüentemente os sinais em 6,50 (dd 2,4 e 8,4 Hz) e 6,30 (d 2,4 Hz) foram confirmados nas posições 2 e 4, respectivamente.

Para os hidrogênios do anel D, a correlação que auxiliou o posicionamento foi entre o carbono δ 40,9 (C-6a) a J_3 com δ 6,81 (d 7,8 Hz), que é compatível para esse hidrogênio na posição 7, conseqüentemente o sinal em δ 6,37 (d 7,8 Hz) está na posição 8. A localização da metoxila foi determinada pela correlação do sinal δ 6,37 que acopla com o sinal em 133,5 (C-10), que é o carbono ao qual está ligada a metoxila. Enquanto que o carbono 150,5 (C-9), ao qual está ligada a hidroxila, foi observado pela correlação a J_3 e J_2 com os hidrogênios em δ 6,81 e 6,37, respectivamente. Após a análise dos dados dos espectros foi possível identificar MB como sendo a nissolina (Figura 48). A substância já foi isolada por ROBESON e INGHAM (1979) na espécie *Lathyrus nissolia*. Sendo estes os primeiros relatos desse composto no gênero *Andira* e na espécie *A. parviflora*.

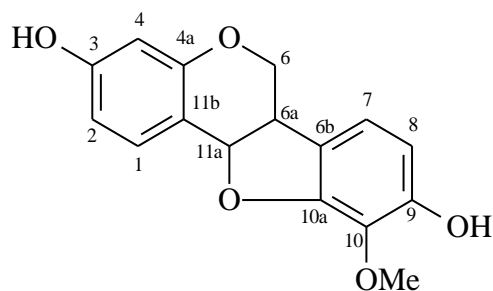
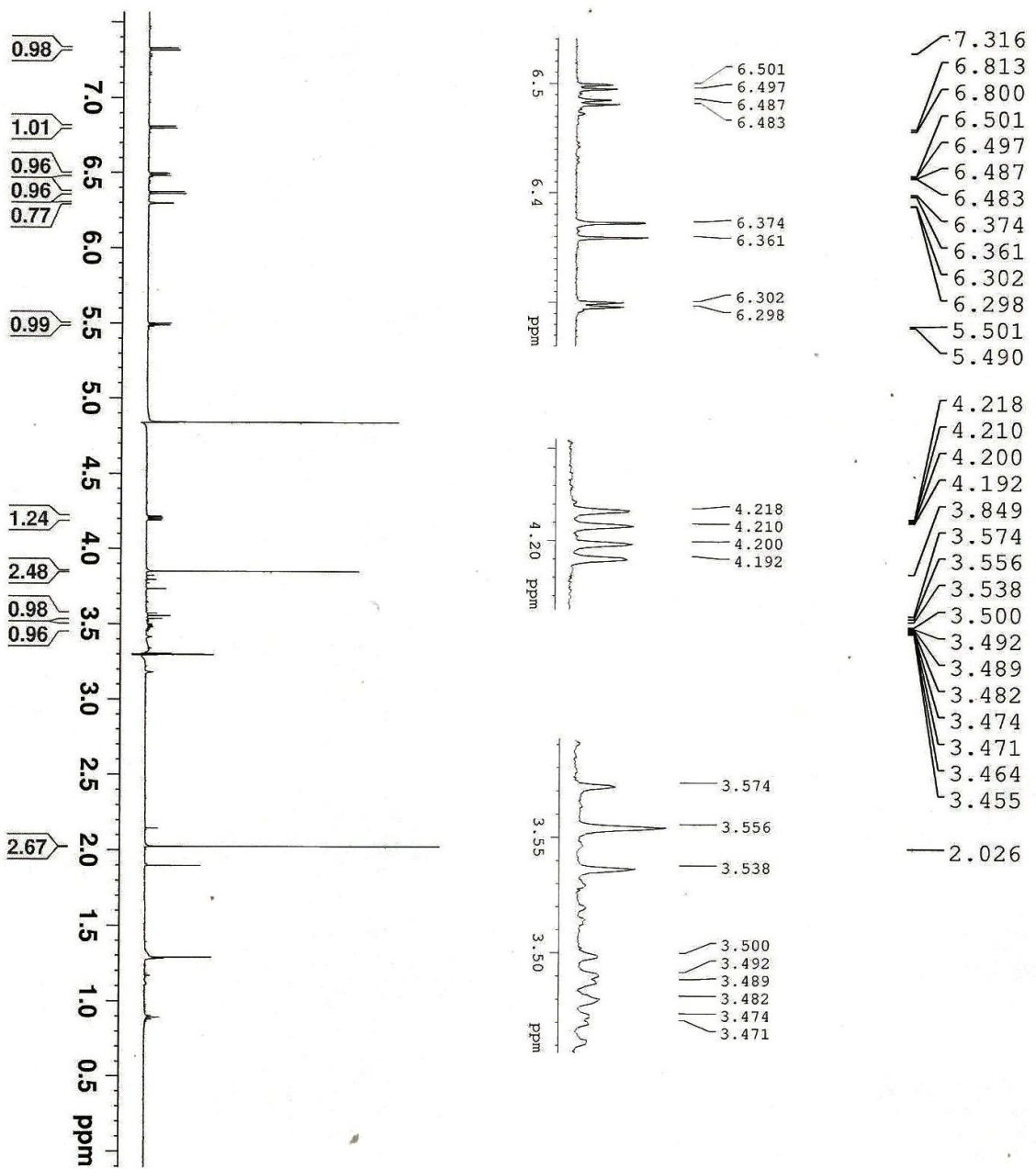


Figura 48. Estrutura de MB

Tabela 29. Dados de RMN ^1H , HSQC e HMBC de MB

C	RMN $^1\text{H}^*$ (δ) (mult, J (Hz))	C** (δ)	HMBC
1	7,30 (d 8,4)	132,8	159,7; 157,4; 80,4
2	6,50 (dd 2,4 e 8,4)	110,4	112,3; 103,6
3	-	159,7	
4	6,30 (d 2,4)	103,6	110,4
4^a	-	157,4	
6	4,22 (dd 4,8 e 10,8) 3,55 (t 10,8)	67,1	157,4; 121,2; 80,4; 40,9
6a	3,50 (ddd)	40,9	151,8; 121,2; 67,1
6b	-	121,2	
7	6,81 (d 7,8)	114,3	151,8; 150,5; 40,9
8	6,37 (d 7,8)	109,1	150,5; 133,5; 121,2
9	-	150,5	
10	-	133,5	
10a	-	151,8	
11a	5,50 (d 7,2)	80,4	157,4; 132,8; 112,3; 67,1
11b	-	112,3	
OMe-10	3,85	60,4	133,5

* (600 MHz, Metanol- d_4) ** Valores retirados do HSQC e HMBC



```

Current Data Parameters
NAME      MB
EXPNO    11
PROCNO   1

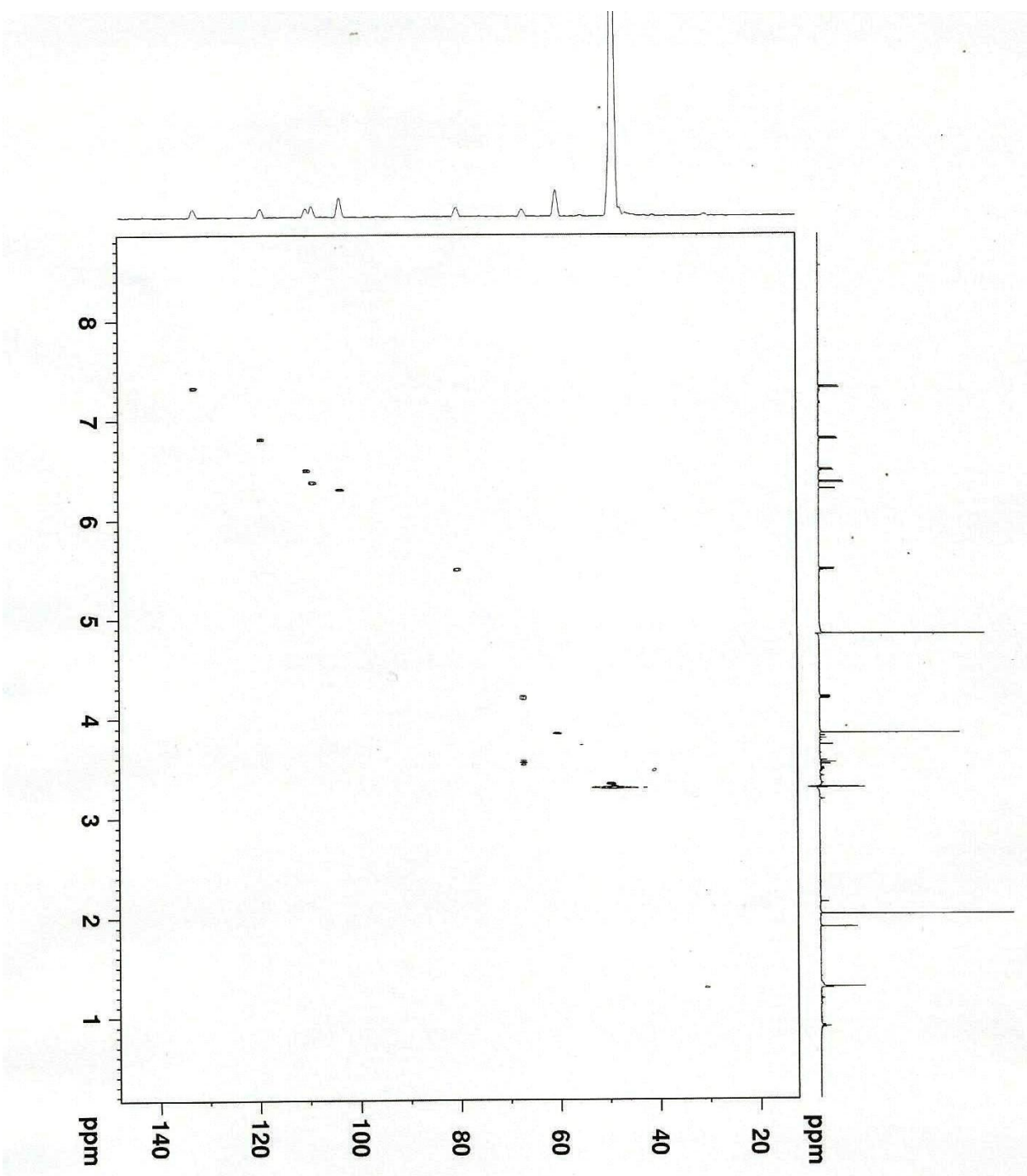
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20120627
Time     19.41
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm CPYCI 1H-
PULPROG lcPulpr2
TD       65536
SOLVENT  MeOD
NS       16
DS       4
SWH      12019.230 Hz
FIDRES   0.183399 Hz
AQ       2.7262976 sec
RG       57
DE       41.600 usec
TE       304.6 K
D1       2.40000010 sec
D8       0.01000000 sec
D12      0.00002000 sec
D13      0.00000400 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     1H
P1       7.00 usec
PLW1     8.39999962 W
PLW9     0.00001660 W
SFO1     600.2329276 MHz

===== CHANNEL f2 =====
NUC2     1H
PLW2     8.39999962 W
PLW21    0.00001698 W
SFO2     600.2320033 MHz

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       600.2300227 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```

Figura 45. Espectro de RMN ¹H de MB



```

Current Data Parameters
NAME      MB
EXPNO    200
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20120627
Time     20.33
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm CPYC
PULPROG  hsqcetpp
TD        4096
SOLVENT  MeOD
NS        16
DS        4
SWH       12019.230 Hz
FIDRES   2.934382 Hz
AQ        0.1703936 sec
RG         203
WDW       41.600 usec
SSB       304.6 K
GB         0
PC         1.00
CSTRT2   145.0000000
DO        0.00000300 sec
D1        1.00000000 sec
D11       0.00200000 sec
D13       0.00000400 sec
D16       0.00020000 sec
IN0       0.00001385 sec
ZCOPTNS

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
P1        7.00 usec
P2        14.00 usec
R2        300.1350000 MHz
SFO1      600.2329276 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  gapp
NUC2      13C
P3        10.10 usec
P4        20.20 usec
PCPD2    70.00 usec
P1M2     132.0000000 W
P1M2     2.7439221 MHz
SFO2     101.5430463 MHz

===== GRADIENT CHANNEL =====
GPM1[1]  SMSQ1.100
GPM1[2]  SMSQ1.100
GPM2     20.10 %
P16      1000.00 usec

F1 - Acquisition parameters
TD        65536
SFO1     125.7603500 MHz
FIDRES   140.850357 Hz
SW        238.883 ppm
FMODE    Echo-Antiecho

F2 - Processing parameters
SI        32768
SF        600.2300198 MHz
WDW       COSINE
SSB       2
GB         0
PC        1.00

F1 - Processing parameters
SI        1024
KZ        echo-anti
WDW       130.9577720 MHz
SSB       COSINE
IB         2
GB         0
  
```

Figura 46. Mapa de correlação HSQC de MB

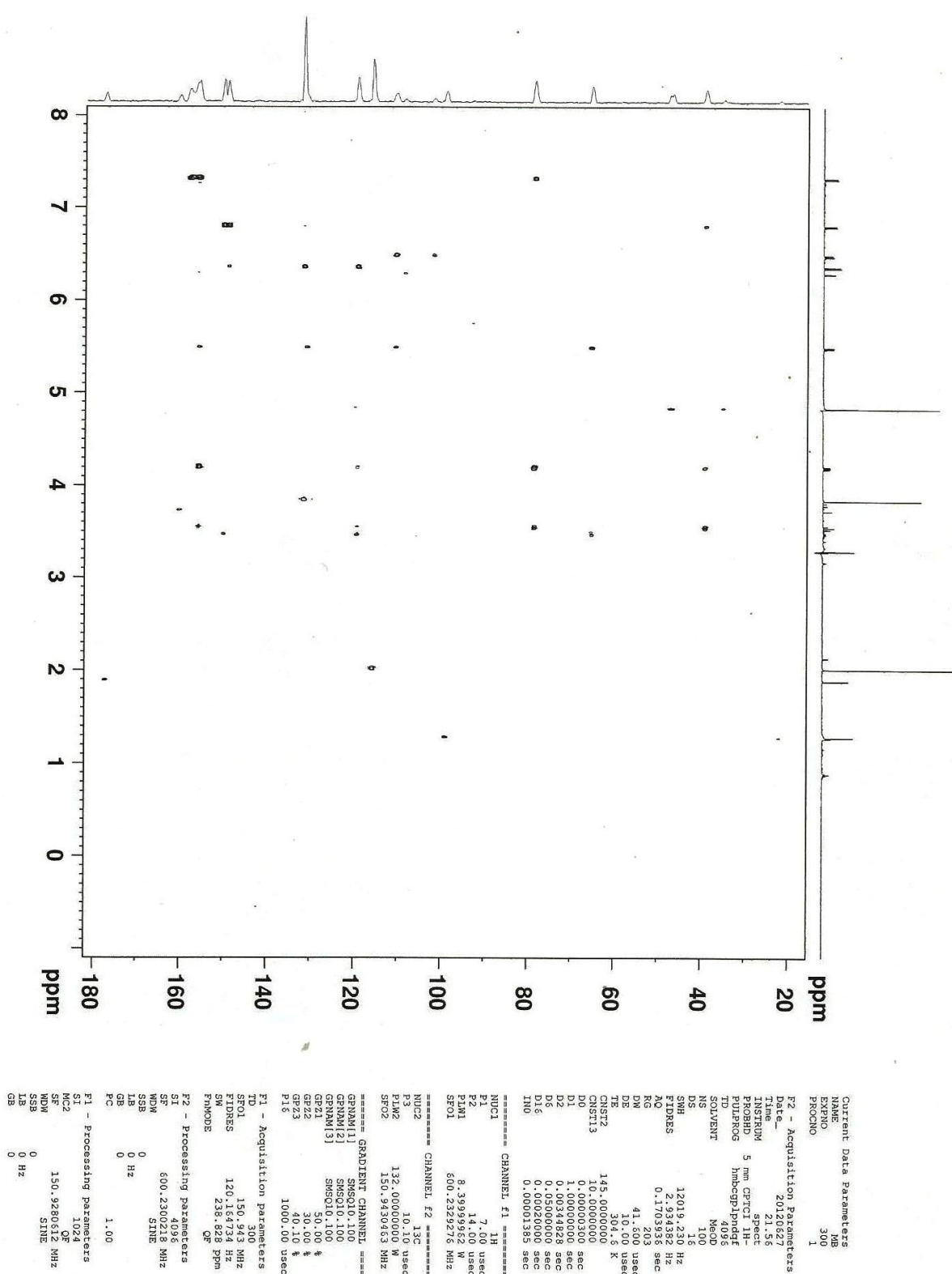


Figura 47. Mapa de correlação HMBC de MB

4.6.3 Identificação de MD

O espectro de RMN ^1H (Figura 49, Tabela 30) apresentou o sinal característico do H-11a de pterocarpanos em δ 5,47 (d) e δ 5,46 (d) com constante de acoplamento em 6,6 Hz, além de 11 sinais de hidrogênios aromáticos, 3 de metoxila e alguns sinais de hidrogênios alifáticos. Apoiado no fato de o espectro apresentar dois sinais para o H-11a pôde-se inferir que a substância tratava-se de um bipterocarpano. Tendo o esqueleto definido, os sinais dos hidrogênios alifáticos em δ 4,26 (1H), 4,23 (1H), 3,58 (1H), 3,53 (1H) e 3,52 (2H) característicos dos anéis B e C das unidades de pterocarpanos foram posicionados com seus devidos carbonos com o auxílio do HSQC (Figura 50), o qual também forneceu os valores dos demais carbonos hidrogenados.

Com o auxílio do HMBC (Figura 51, Tabela 31) foi possível encontrar os deslocamentos dos carbonos não hidrogenados e também inferir as posições dos substituintes dos anéis aromáticos. A correlação dos hidrogênios em δ 7,29 e 7,28 a J_3 com os carbonos em 79,8 (C-11a e C-11'a) permitiu inferir que esses deslocamentos estariam nas posições 1 e 1'. Assim, os sinais em δ 6,50 (2H) e em 6,30 (2H) são compatíveis para as posições 2,2' e 4,4' respectivamente, fechando os anéis A de cada um dos monômeros do bipterocarpano que são bastante similares. A atribuição dos substituintes e dos hidrogênios em cada um dos anéis D foi realizada com o auxílio das correlações dos hidrogênios em δ 7,17 (d) e 6,98 (s) a J_3 com os carbonos em δ 41,7 (C-6a e C-6'a), sendo compatível para as posições 7 e 7' destes hidrogênios. Os demais hidrogênios puderam ser inferidos devido à multiplicidade, o sinal em δ 6,51 (s) na posição 10' e os hidrogênios em 6,45 (dd) e 6,38 (d) nas posições 8 e 10. Após encontrar o padrão de substituição dos anéis D, foi possível atribuir que a metoxila em δ 3,74 estava ligada ao carbono na posição 9, que foi observado pelas correlações dos hidrogênios em δ 7,17, δ 7,45 e δ 7,38 com o carbono em δ 162,2 (C-9). As demais metoxilas em 3,78

foram atribuídas nas posições 8' e 9'. Assim, após a análise dos dados pode-se propor a estrutura abaixo (Figura 52) para a substância MD.

Esta estrutura composta de monômeros de medicarpina e secundiflorol I (C-3 → O - C-3') não foi encontrada nos bancos de dados disponíveis, sendo considerada uma substância inédita no gênero *Andira* e na espécie *A. parviflora*, além de ser o segundo relato de um bipterocarpano de fonte natural.

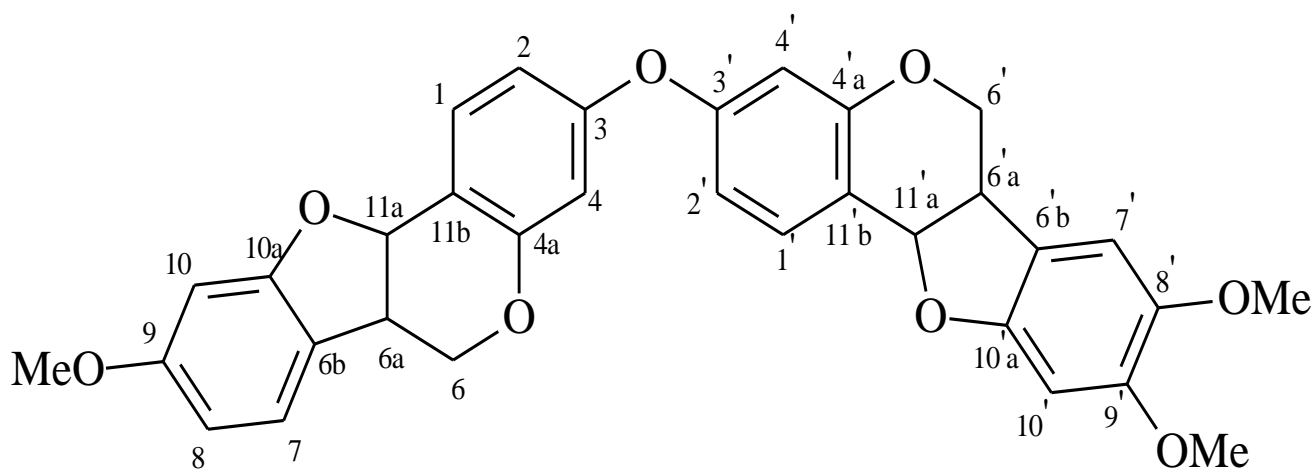


Figura 52. Estrutura proposta para a substância MD

Tabela 30. Dados de correlações no HMBC de MD

Posição	RMN ¹H* (δ) (mult, <i>J</i> (Hz))	C** (δ)	Posição	RMN ¹H (mult, <i>J</i> (Hz))	C (δ)
1	7,29 (d 8,4)	133,0	1'	7,28 (d 8,4)	133,0
2	6,50 (dd 2,4 e 8,4)	110,7	2'	6,50 (dd 2,4 e 8,4)	110,7
3		159,5	3'		159,6
4	6,30 (d 2,4)	104,1	4'	6,30 (d 2,4)	104,1
4^a		157,8	4'^a		157,9
6	4,23 (dd --) 3,53 (t)	67,5	6'	4,26 (dd --) 3,58 (t 10,8)	67,4
6^a	3,52 (m)	41,7	6'^a	3,52 (m)	41,7
6^b		120,4	6'^b		118,9
7	7,17 (d 7,8)	125,9	7'	6,98 (s)	111,4
8	6,45 (dd 2,4 e 7,8)	107,2	8'		144,7
9		162,3	9'		151,6
10	6,38 (d 2,4)	97,6	10'	6,51 (s)	97,0
10^a		162,0	10'^a		155,0
11^a	5,47 (d 6,6)	79,8	11'^a	5,46 (d 6,6)	79,8
11^b		112,7	11'^b		112,7
OMe-9	3,78	-	OMe-8'	3,78	144,7
			OMe-9'	3,78	151,6

*(600 MHz, Metanol d₄); ***(Valores obtidos pelo HSQC e HMBC)

Tabela 31. Dados de correlações no HMBC de MD

HMBC	
Hidrogênios (δ)	Carbonos (δ)
7,28-7,27	159,6; 157,9; 103,7; 79,8
7,17	162,3; 97,0; 41,7
6,98	155,0; 151,6; 144,7; 118,9; 97,0; 41,7
6,51	155,0; 151,6; 144,7; 118,9;
6,50	154,6; 112,7; 103,7
6,48	112,7 103,7
6,45	162,3; 120,4; 97,2
6,38	162,3; 120,4; 106,5
6,30	159,6; 112,7; 111,4
5,48;5,47	157,9; 133,0; 112; 67,4
4,26	157,9; 120,4; 118,9; 79,8; 41,7
3,78	144,7; 151,6
3,76	162,3
3,60-3,53	120,4; 118,9; 79,8; 41,7

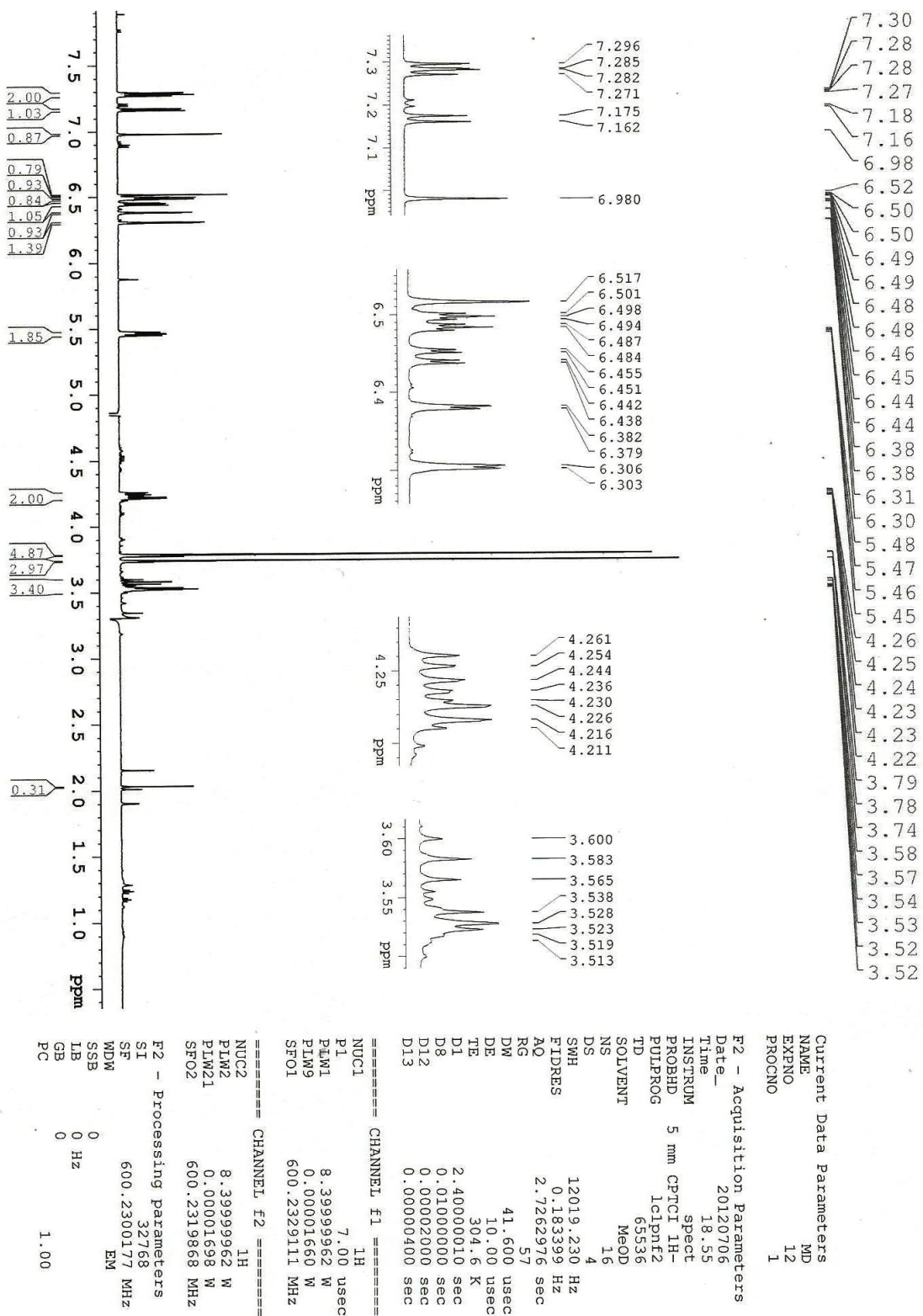
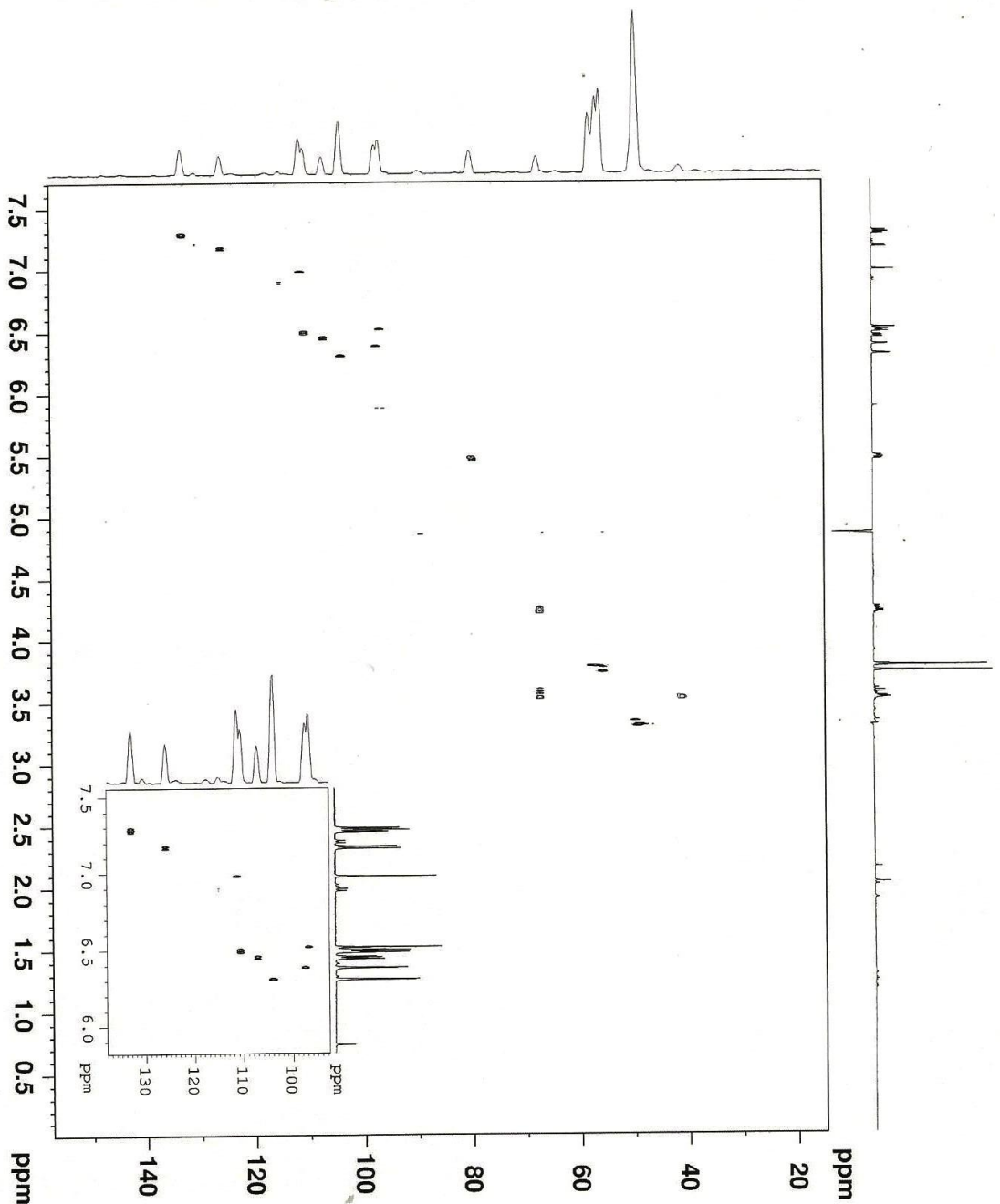


Figura 49. Espectro de RMN ¹H de MD



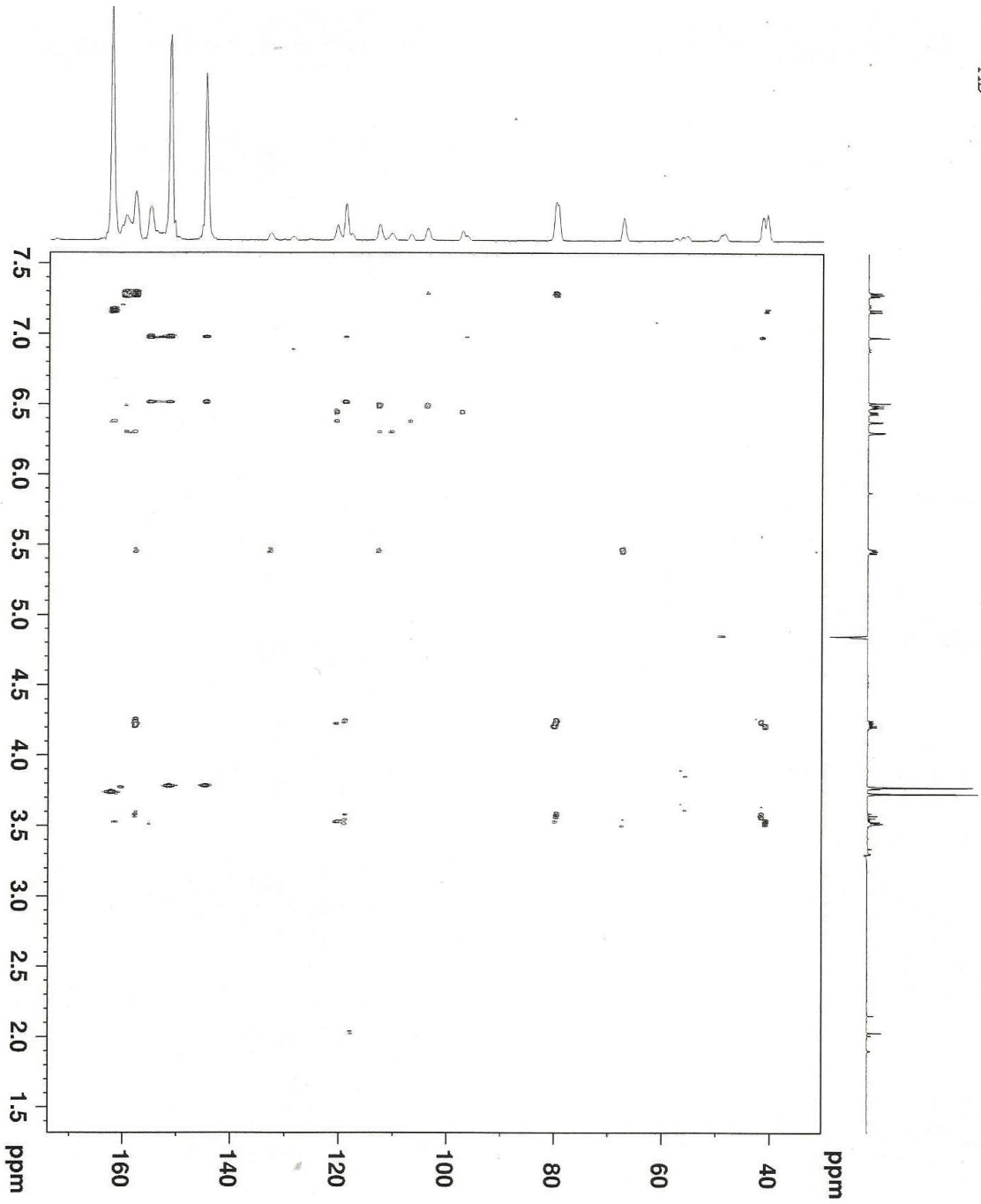
```

Current Data Parameters
NAME      MD
EXPNO    200
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20120706
Time     19.48
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm CPXI 1H-
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SOLVENT  MeOD
NS        16
DS        4
AQ        7812.506 Hz
FIDRES   0.2621440 sec
RG         203
DM         64.00 usec
DE         304.6 K
TE         300.2 K
D0         0.00000000 sec
D1         0.00000000 sec
D2         1.00172414 sec
D3         0.03000000 sec
D4         0.00000400 sec
D5         0.00020000 sec
D6         0.00001363 sec
===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1        7.00 usec
P2        14.00 usec
P3        2000.00 usec
P4        8.39999962 W
P5        600.233199 MHz
SFO1      100.628125 MHz
===== CHANNEL f2 =====
CEPRGR12 garp
NUC2      13C
P1        1.00 usec
P2        20.00 usec
P3        70.00 usec
P4        132.00000000 W
P5        2.74799994 W
P6        150.943065 MHz
SFO2      100.628125 MHz
===== GRADIENT CHANNEL =====
GPNAM[1] SMSQ0.100
GPNAM[2] SMSQ0.100
GPA1      20.10 %
GPA2      20.10 %
GPA3      1000.00 usec
===== F1 - Acquisition parameters =====
TD        65536
SFO1      100.628125 MHz
FIDRES   0.2621440 sec
SN        238.883 ppm
FMODE     Echo-Antiecho
===== F2 - Processing parameters =====
SI         4096
SF         600.2300155 MHz
WDW        OSGINE
SSB        2
GB         0 Hz
PC         1.00
===== F1 - Processing parameters =====
SI         1024
WCZ        echo-antiecho
SF         150.9277366 MHz
WDW        OSGINE
SSB        2
GB         0 Hz

```

Figura 50. Mapa de correlação HSQC de MD



```

Current Data Parameters
NAME      MD
EXPNO    301
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20120710
Time      11.11
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm CPTCI 1H-
PULPROG  hmcpg1pndqf
ID       4056
SOLVENT  H2O
NS       110
DS       16
SWH      7812.500 Hz
FIDRES  1.907349 Hz
AQ       0.2821203 sec
RG       64.000 usec
DE       10.00 usec
TE       304.6 K
===== CHANNEL f1 =====
NUC1     13C
P1       7.0 usec
P2       14.00 usec
PL1M1    8.39999952 N
SF01     600.2333199 MHz

===== CHANNEL f2 =====
NUC2     13C
P3       10.10 usec
PL1M2    132.00000000 N
SF02     150.9430483 MHz

===== GRADIENT CHANNEL =====
GPRNAM[1] SMOQ10.100
GPRNAM[2] SMOQ10.100
GPRNAM[3] SMOQ10.100
GP22      30.00 %
GP23      40.10 %
P16       1000.00 usec

F1 - Acquisition parameters
TD        65536
SFO1     150.943 MHz
FIDRES   120.164734 Hz
SFO2     600.2333199 MHz
SW       238.828 ppm
FNUCDE   OF

F2 - Processing parameters
SI        4096
SF        600.2300188 MHz
WDW       SINE
SSB       0 Hz
LB        0 Hz
GB        0
PC        1.00

F1 - Processing parameters
SI        65536
MC2       OF
SF        150.9277651 MHz
WDW       SINE
SSB       0 Hz
LB        0 Hz
GB        0
    
```

Figura 51. Mapa de correlação HMBC de MD

4.6.4 Identificação de substância ME

A identificação da estrutura de ME iniciou-se com a observação dos dados de RMN ^1H (Figura 53, Tabela 32), o qual apresentava 11 sinais de hidrogênio, sendo 6 destes na região de aromático, um sinal de metoxila e os demais não aromáticos. Um sinal de suma importância na identificação foi o observado em δ 5,46 que apareceu como um duplete com constante de acoplamento em 6,6 Hz, como já mencionado anteriormente, um sinal bastante característico do H-11a do esqueleto de pterocarpanos. Assim pode-se atribuir facilmente os hidrogênios dos carbonos entre o anel B e C como pode ser observado na Tabela 26, a qual apresenta também os valores de carbonos encontrados nos mapas de correlação HSQC (Figura 54) e HMBC.

Para atribuição dos hidrogênios aromáticos aos anéis A e D e da metoxila o mapa de correlação HMBC (Figura 55) teve grande importância, principalmente com a correlação observada do hidrogênio em δ 7,29 (d 8,8 Hz) com o carbono em δ 80,0 do carbono na posição 11a, essa correlação permitiu inferir que esse hidrogênio está na posição 1, e conseqüentemente permitiu à atribuição dos demais hidrogênios do anel A. Outra correlação importante foi a do hidrogênio em δ 7,16 a J_3 com o carbono em 40,5 da posição 6a, o que permitiu posicionar esse hidrogênio na posição 7 do anel C, e a partir das demais correlações de H-7 pode-se atribuir os outros hidrogênios desse anel. A metoxila foi posicionada na carbono C-9 do anel C, pois os hidrogênios da metoxila correlacionaram a J_3 com o o sinal em δ 162,3, o qual correlacionava com os hidrogênios em δ 7,16 e 6,45 a J_3 e J_2 , respectivamente. Enquanto o hidrogênio em δ 6,38 foi o único a correlacionar com o carbono em δ 162,2 atribuído ao C-10a. Após a análise dos espectros foi possível identificar a substância como sendo a medicarpina (Figura 56).

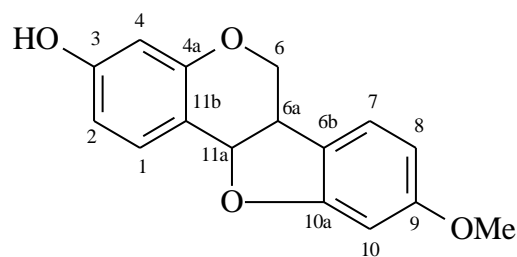
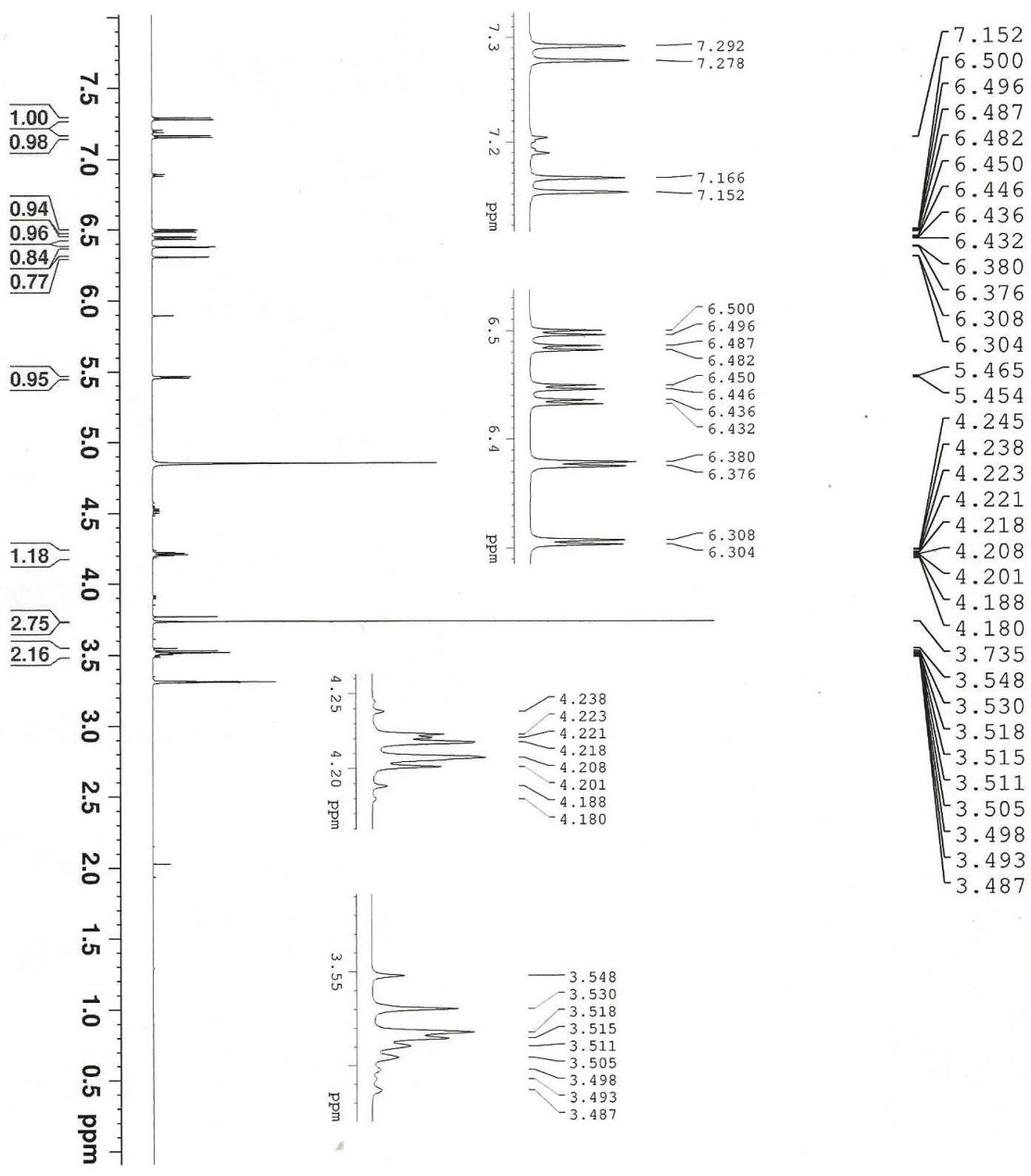


Figura 56. Estrutura da medicarpina (ME)

Tabela 32. Dados de RMN ^1H , HSQC e HMBC de ME

Posição	RMN $^1\text{H}^*$ (δ) (mult, J (Hz))	C** (δ)	HMBC
1	7,29 (d 8,4)	133,0	159,8; 157,8; 104,0; 80,0
2	6,50 (dd 2,4 e 8,4)	110,2	159,8; 112,5; 104,0
3	-	159,8	
4	6,30 (d 2,4)	104,0	162,2; 120,5; 97,3
4^a	-	157,8	
6	4,20 (dd 5,4 e 11,4) 3,55 (t 11,4)	67,1	157,8; 112,5; 67,4; 40,5
6^a	3,49 (m)	40,5	162,2; 67,4
6b	-	120,5	
7	7,16 (d 8,4)	125,8	162,3; 97,5; 40,5
8	6,45 (dd 2,4 e 8,4)	107,1	162,3; 120,5; 97,3
9	-	162,3	
10	6,38 (d 2,4)	97,5	162,2; 120,5; 107,1
10^a	-	162,2	
11^a	5,46 (d 76,6)	80,0	157,8; 133,0; 112,5; 67,4; 40,5
11b	-	112,5	
OMe-9	3,73	162,3	162,3

* (600 MHz, Metanol- d_4); ** (Valores obtidos do HSQC e HMBC)



```

Current Data Parameters
NAME ME
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20120622
Time 15.04
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm CPTCI 1H-
PULPROG zg
TD 65536
SOLVENT MeOD
NS 16
DS 0
SWH 9615.385 Hz
FIDRES 0.146719 Hz
AQ 3.4078720 sec
RG 10
DE 52.000 usec
TE 304.6 K
D1 1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 7.00 usec
PLW1 8.39999962 W
SFO1 600.2329282 MHz

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 600.2300166 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

```

Figura 53. Espectro de RMN ¹H de ME

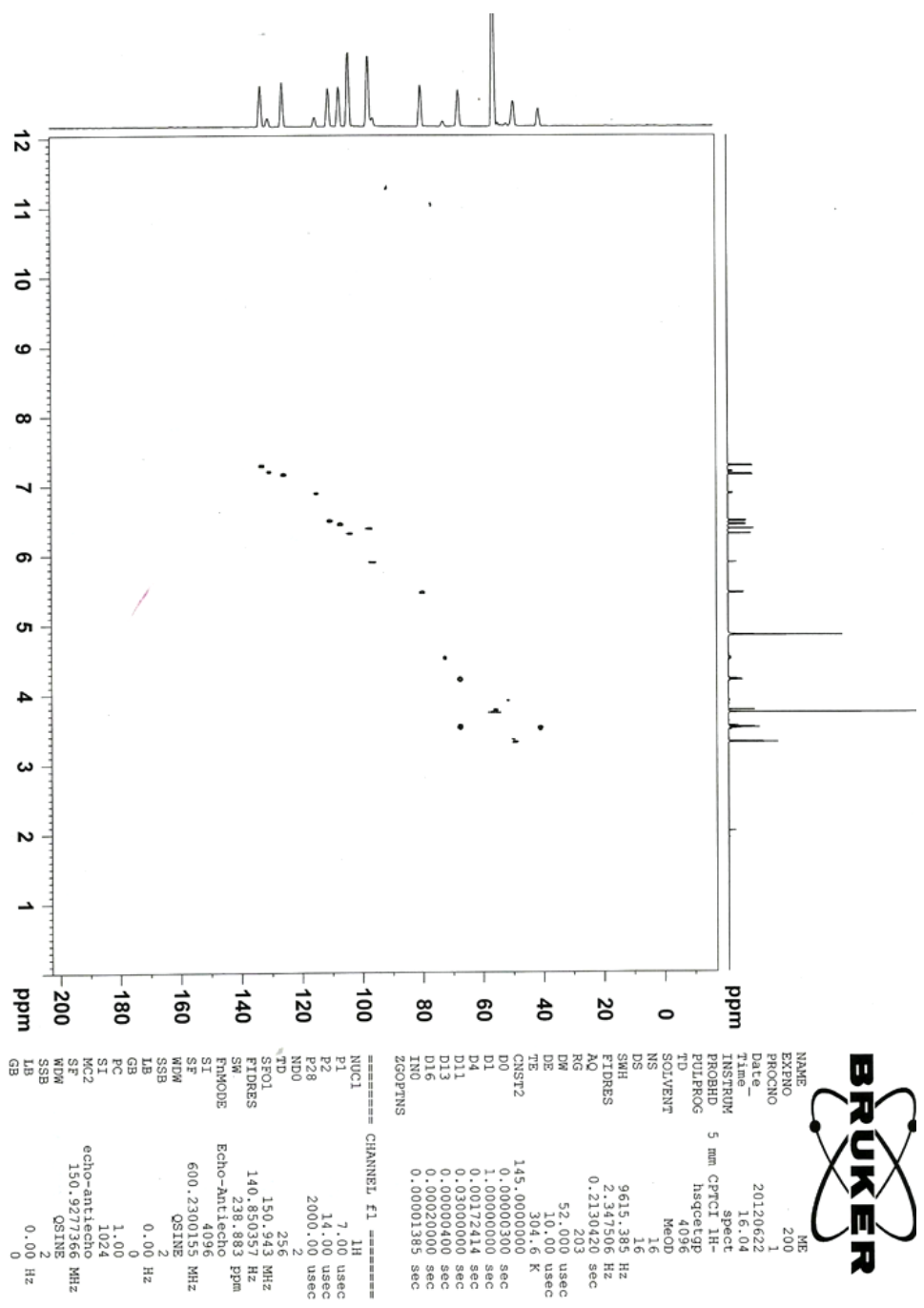
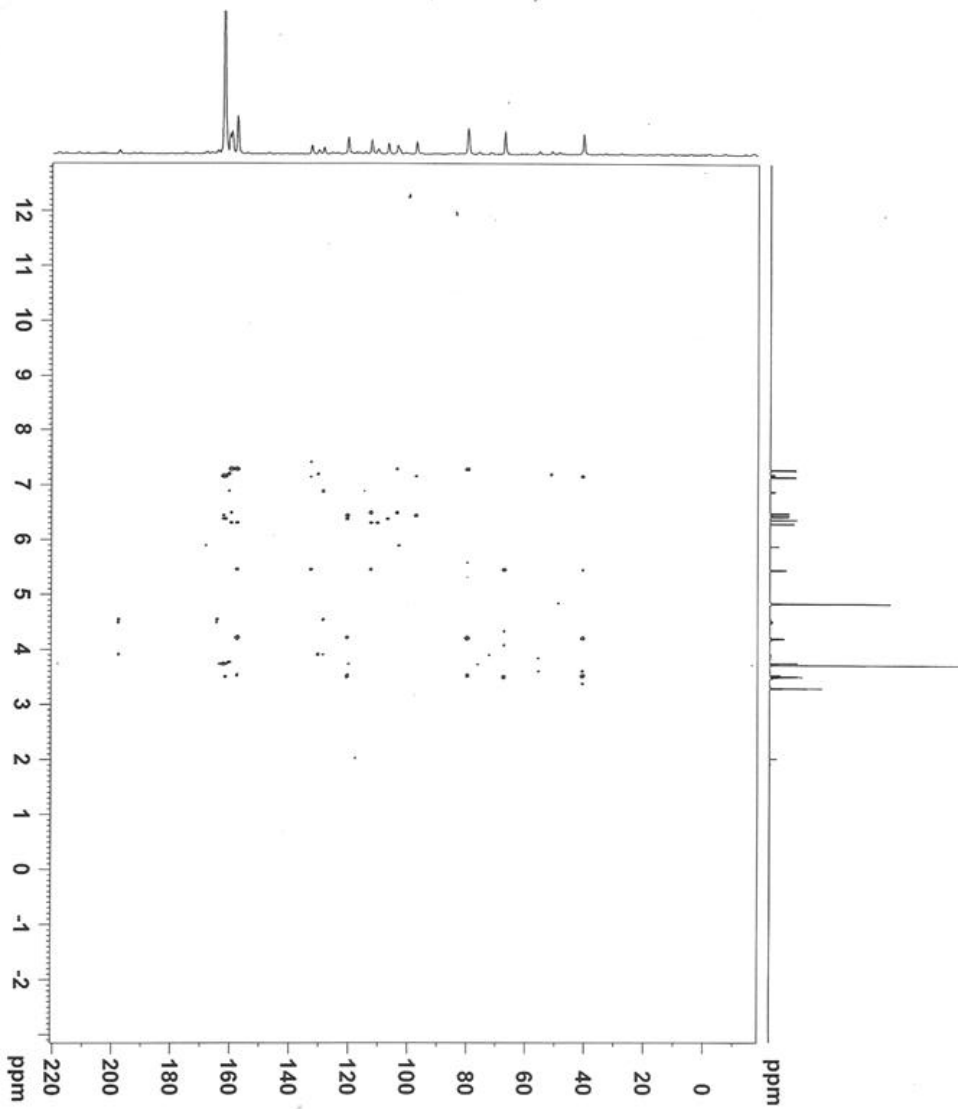


Figura 54. Mapa de correlação HSQC de ME



BRUKER

```

NAME ME
EXPNO 300
PROCNO 1
Date_ 20120622
Time_ 17.32
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm CPYCI 1H-
PULPROG hmbcgp1p1q3f
TD 4096
SOLVENT MeOD
NS 144
DS 16
SWH 9615.389 Hz
FIDRES 2.347506 Hz
AQ 0.2130420 sec
RG 203
DM 52.000 usec
DE 10.00 usec
TE 304.6 K
CNS1 145.0000000
CNS2 10.0000000
CNS3 10.0000000
D0 0.00000300 sec
D1 1.00000000 sec
D2 0.00344828 sec
D6 0.05000000 sec
D16 0.00020000 sec
INO 0.00001385 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 7.00 usec
P2 14.00 usec
NDO 2
TD 300
SFO1 150.943 MHz
FIDRES 130.164734 Hz
SW 238.828 ppm
FMODE OF
SI 4096
SF 600.2300155 MHz
WDW SINE
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00
ST 1024
RG2 15
SF 15
MD 15
SSB 15
LB 15
GB 15

```

Figura 55. Mapa de contorno HMBC de ME

4.6.5 Identificação de MF

No espectro de RMN ¹H (Figura 57, Tabela 33) de MF foi observado um sinal em singlete em δ 8,07 característico do H-2 de isoflavonas, hidrogênios aromáticos em δ 7,49-7,47 (AA'BB', 2H), 6,99-6,97 (AA'BB', 2H), 6,33 (d 2,4 Hz, 1H) e 6,21 (d 2,4 Hz, 1H), sinal de uma metoxila em δ 3,82 (s, 3H). Os sinais integrando para dois são característicos de hidrogênios magneticamente distintos e quimicamente iguais, o conhecido sistema AA'BB', que foram atribuídos ao anel B, pois este permite que haja esse tipo de sinais, ou seja, é um anel *para* substituído. Assim, os outros dois hidrogênios aromáticos em δ 6,37 e 6,30 foram posicionados no anel A. Os deslocamentos dos carbonos foram baseados nos experimentos HSQC (Figura 58) e HMBC (Figura 59).

No mapa de correlação HMBC o sinal em δ 8,07 de H-2, correlacionou com o hidrogênio em δ 157,4, o qual foi atribuído na posição 9. Como o hidrogênio em δ 6,33, também correlacionou com o carbono em C-9, foi possível atribuí-lo na posição 8, e conseqüentemente o sinal em δ 6,21 pode ser confirmado na posição 6. No anel B as correlações entre os hidrogênios do sistema AA'BB e o δ 3,82 com o carbono em δ 158,9, afirmam que a metoxila está no anel B e mais especificamente, ligada ao carbono em C-4. Após a análise dos espectros e comparação com dados da substância CAPM-9a e da literatura (SANTOS et al., 1995), foi possível identificar MF como sendo a biochanina A (Figura 60).

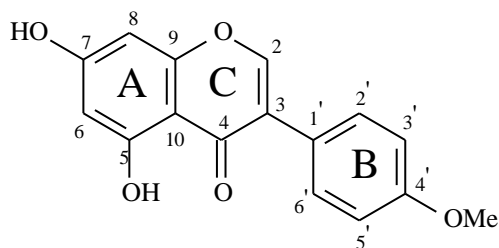
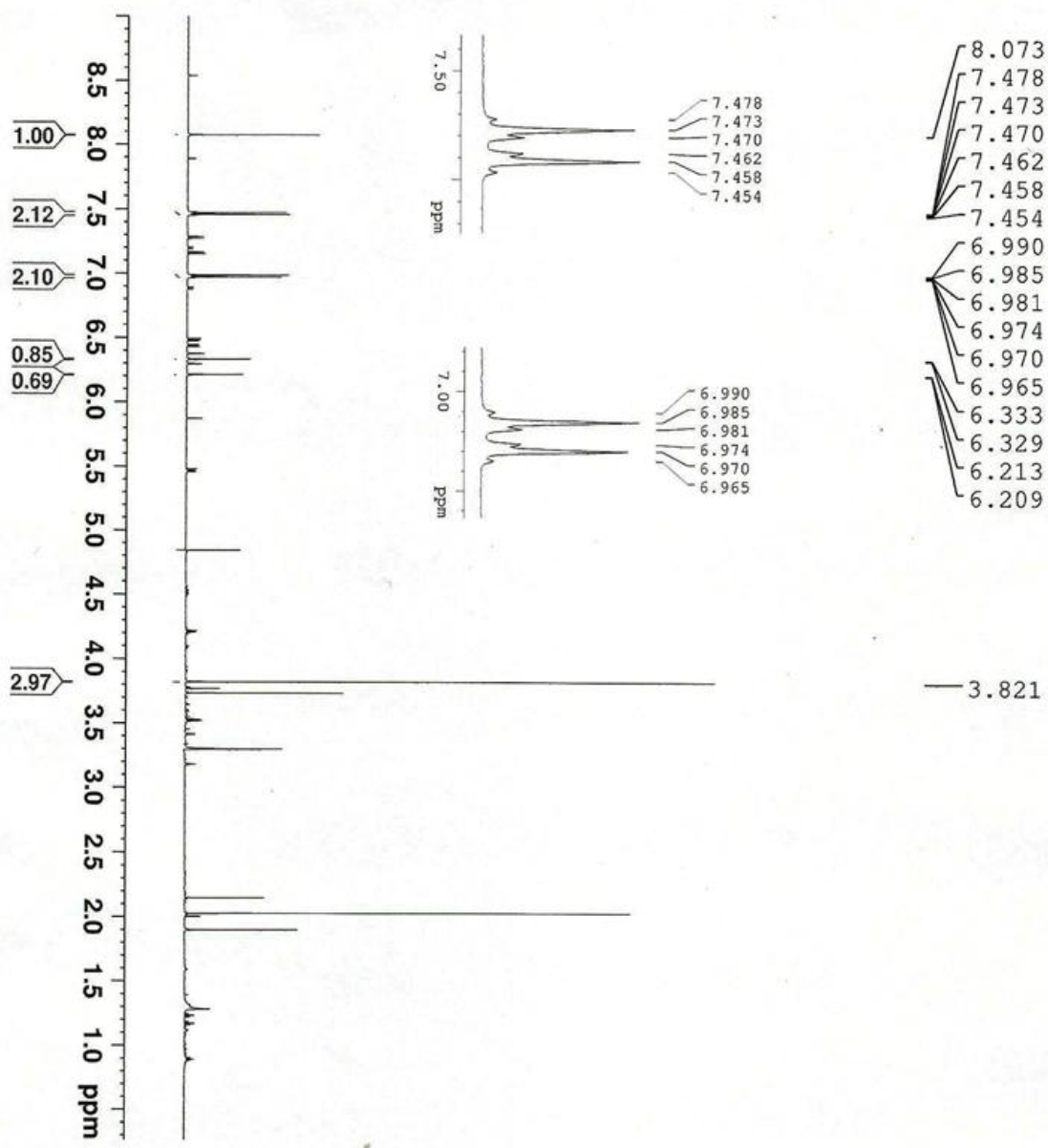


Figura 60. Estrutura da biochanina A (MF)

Tabela 33. Dados de RMN ¹H, HSQC e HMBC de MF

C	RMN ¹H* (δ) (mult, <i>J</i> (Hz))	C** (δ)	RMN¹³C*** Literatura	HMBC
2	8,07 (s)	154,8	154,3	181,8; 157,4; 123,8
3	-	123,8	123,5	
4	-	181,8	181,3	
5	-	162,3	163,7	
6	6,21 (d, 2,4)	100,0	99,9	162,3; 105,2; 114,2
7	-	164,6	165,3	
8	6,33 (d, 2,4)	94,8	94,4	164,6; 157,4; 105,2; 100,0
9	-	157,4	158,9	
10	-	105,2	105,8	
1'	-	123,8	124,1	
2'	7,49-7,47 (AA'BB')	130,1	131,1	158,9; 130,1; 123,8; 114,2
3'	6,99-6,97 (AA'BB')	114,2	114,4	158,9; 123,8; 114,2
4'	-	158,9	160,4	
5'	7,00-6,97 (AA'BB')	114,2	114,4	
6'	7,47-7,44 (AA'BB')	130,1	131,1	
OMe-4'	3,82 (s)	55,5	55,5	158,9

* (600 MHz, Metanol-d₄) ** Valores obtidos do HSQC e HMBC *** (50 MHz, Acetona-d₆)



```

Current Data Parameters
NAME      MF
EXPNO    12
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20120623
Time     18.36
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm CPTCI 1H-
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  MeOD
NS       16
DS       4
SWH      12019.230 Hz
FIDRES   0.183399 Hz
AQ       2.7262976 sec
RG       71.8
DE       41.600 usec
TE       304.6 K
D1       2.40000010 sec
D8       0.01000000 sec
D12      0.00002000 sec
D13      0.00000400 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     1H
P1       7.00 usec
PLM1     8.39999962 W
PLW9     0.00001660 W
SFO1     600.2329284 MHz

===== CHANNEL f2 =====
NUC2     1H
P2       8.39999962 W
PLM2     0.00001698 W
SFO2     600.2320034 MHz

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       600.2300225 MHz
WDW      EM
SSB      0 Hz
LB       0
GB       0
PC       1.00
  
```

Figura 57. Espectro de RMN ¹H de MF

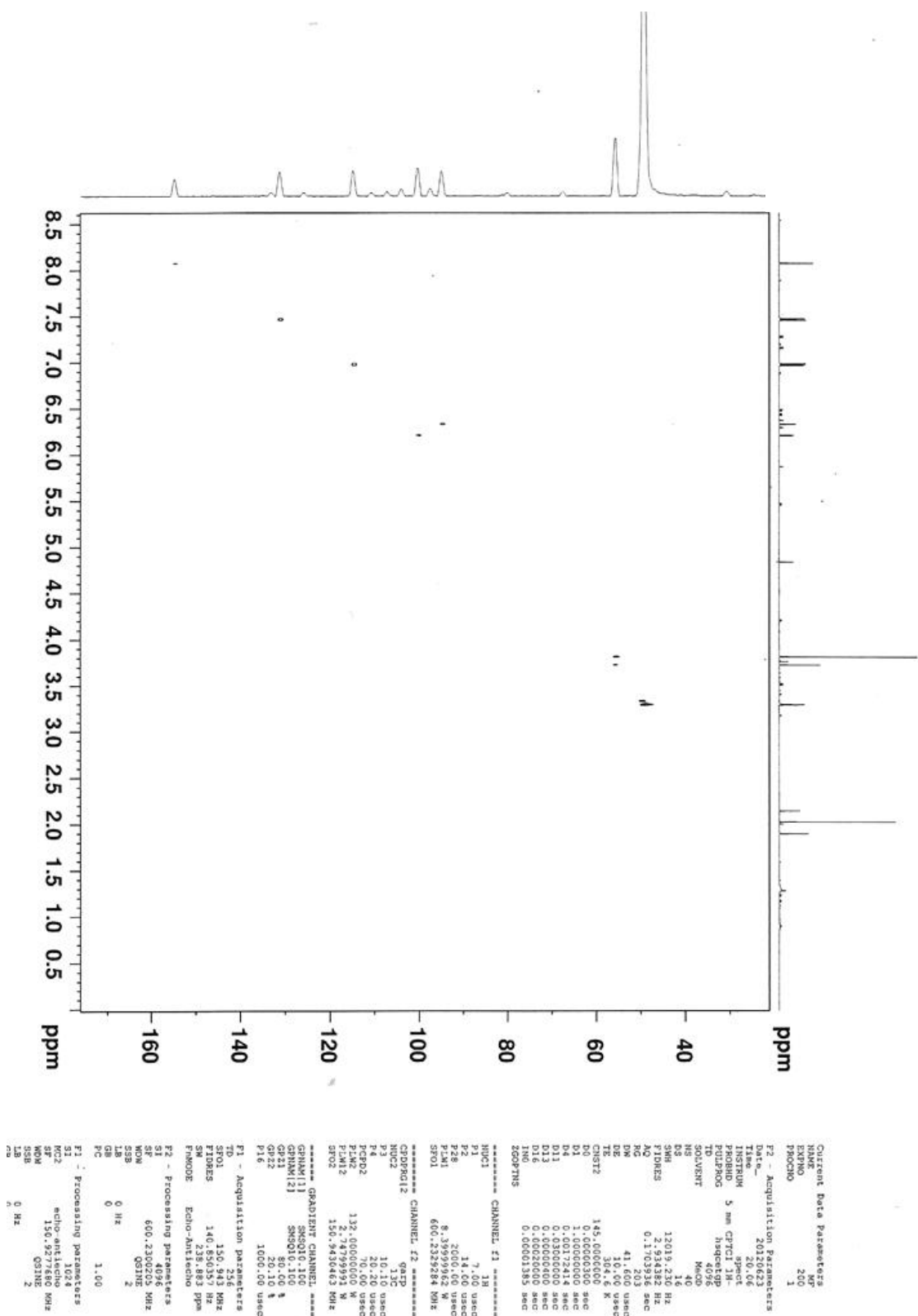


Figura 58. Mapa de correlação HSQC de MF

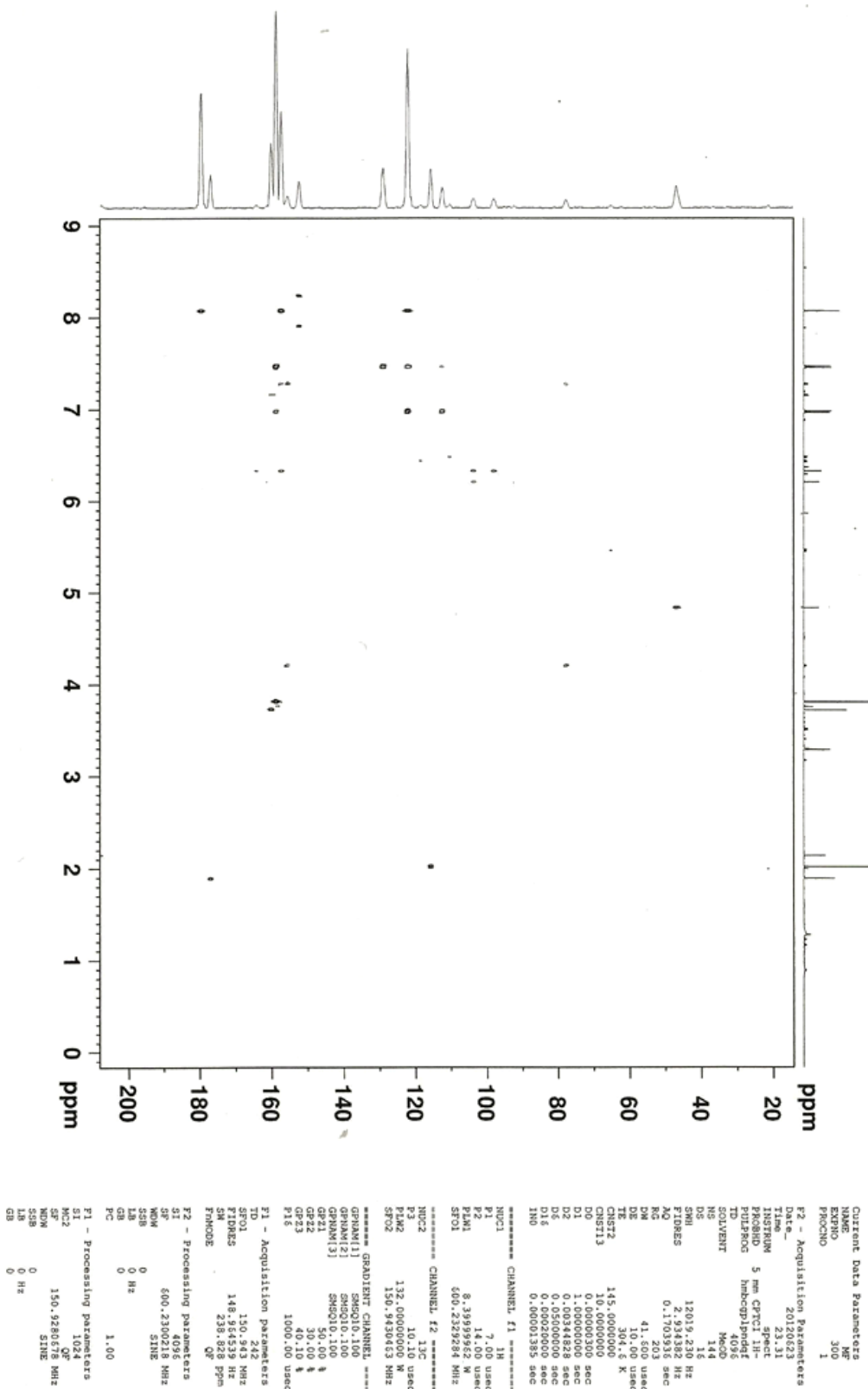


Figura 59. Mapa de correlação HMBC de MF

CONCLUSÃO

As espécies alvo deste estudo *Swartzia laeviscarpa*, *Dipteryx odorata* e *Andira parviflora*, segundo os levantamentos realizados, são espécies de grande valor para a indústria madeireira, tanto pela qualidade da madeira quanto pela beleza. Todas as espécies apresentam ampla distribuição na região neotropical do globo, e no Brasil, elevado volume de indivíduos na região Amazônica. Quimicamente, todas as espécies já haviam tido algum estudo com relação aos metabólitos secundários da madeira.

Os estudos realizados com *S. laeviscarpa* no presente trabalho conduziram ao isolamento do 8-hidroxi-3,4,9,10-tetrametoxipterocarpano, já reportado anteriormente na madeira da espécie. Essa substância pode ser submetida a ensaio de citotoxicidade frente a células cancerígenas, porém apenas uma baixa atividade foi observada.

Em *D. odorata*, a espécie com maior número de estudos, foram identificadas 4 isoflavonas: 8-O-metilretusina, cladrastrina, 7,3'-dihidroxi-8,4'-dimetoxiisoflavona e 7,3'-dihidroxi-6,5,4'-trimetoxiisoflavona. Tendo-se destaque para a cladrastrina reportada pela primeira vez neste gênero, e para a inédita isoflavona 7,3'-dihidroxi-6,5,4'-trimetoxiisoflavona. A 8-O-metilretusina foi submetida a ensaios de citotoxicidade a células cancerígenas. No entanto, nenhuma atividade foi observada para esta isoflavona.

Na espécie *Andira parviflora*, foi observada em CDD a diferença entre os extratos do cerne e do alburno, tanto qualitativamente quanto quantitativamente. No alburno foi isolada a conhecida isoflavona genisteína, e do cerne foram isolados a biochanina A e 7,5',6'-trihidroxi-4'-metoxiisoflavona. A primeira é uma substância comum nas espécies de *Andira* e é considerada como uma das substâncias importantes para a atividade fungicida dos extratos de *Andira*. Uma das frações consideradas promissoras foi analisada por CLAE-EFS-RMN conduzindo a identificação de 5 substâncias, tendo-se como destaque o dímero de

pterocarpano (MD), sendo além de inédito, um dos poucos relatos de bipterocarpanos de fonte natural.

O presente estudo vem demonstrar que muitas espécies madeireiras de valor para a industrial, apresentam poucos estudos com relação a seus metabólitos secundários. E a identificação de duas novas substâncias nestas espécies comprava a realização de estudos químicos das espécies madeireiras podem vir a contribuir para agregação de valor aos resíduos descartados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABDEL-KADER, M. S.; BAHLER, B. D.; MALONE, S.; WERKHOVEN, M. C. M.; WISSE, J. H.; NEDDERMANN, K. M.; BURSUKER, I.; KINGSTON, D. G. I. Bioactive Saponins from *Swartzia schomburgkii* from the Suriname Rainforest. **Journal of Natural Products.**, v. 63, n. 11, p. 1461-1464, 2000.
- [2] ALMEIDA, M. E. L. **Estudo químico de leguminosas brasileiras.** Tese de Mestrado: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1973.
- [3] ANAYA, A.L.; RUBALCAVA, M.M.; ORTEGA, R.C.; SANTANA, C.G.; MONTEERRUBIO, P.N.S.; BAUTISTA, B.E.H.; RACHEAL, M.R. Allelochemicals from *Stauranthus perforates*, a Rutaceous tree of the Yucatan Peninsula, Mexico. **Phytochemistry.**, v. 66, n. 4, p 487-494, 2005.
- [4] ARAÚJO, M. F.; VIEIRA, I. J. C.; BRAZ-FILHO, R.; VIERA-DA-MOTTA, O.; MATHIAS, L. Chemical constituents from *Swartzia apetala* Raddi var. *glabra* and evaluation of their antifungal activity against *Candida* spp. **Revista Brasileira de Farmacognosia.**, v. 12, n. 2A, p. 366-369, 2009.
- [5] BOREL, C.; GUPTA, M. P.; HOSTETTMANN, K. Molluscicidal Saponins from *Swartzia simplex*. **Phytochemistry.**, v. 26, n. 10, p. 2685-2689, 1987.
- [6] BRAZ-FILHO, R.; DE MORAES, M.P.L.; GOTTLIEB, O.R. Pterocarpans from *Swartzia laevicarpa*. **Phytochemistry.**, v. 19, n. 9, p. 2003-2006, 1980.
- [7] CAMPOS, C. S; ANDRADE, M. C. N. Aproveitamento de resíduos madeireiros para o cultivo do cogumelo comestível *Lentinus strigosus* de ocorrência na Amazônia. **Acta Amazonica**, v. 41, n. 1, p. 1-8, 2011.
- [8] CARVALHO, J. O. P. de; CARVALHO, M. S. P. de; BAIMA, A. M. V.; MIRANDA, I. L.; SOARES, M. H. M. **Silvicultura de cinco espécies arbóreas da Amazônia:** Indicações de usos de seus produtos madeireiros e não madeireiros. Belém: EMBRAPA-CPATU, 1998.

- [9] CARVALHO, P. E. R. Cumaru-ferro *Dipteryx odorata*. Colombo, PR: Embrapa Comunicado Técnico 225, Embrapa florestas, 2009.
- [10] CLEMENT, C.R.; HIGUCHI, N. A floresta amazônica e o futuro do Brasil (The Amazon forest and the future of Brazil). **Ciência e Cultura.**, v. 58, n. 3, p. 44-49, 2006.
- [11] COCKER, W., DAHL, T., DEMPSEY, C., MCMURRY, T.B.H. Extractives from woods. Part I. Extractives from *Andira inermis* (Wright) H.B.K., **Journal of the Chemical Society**, Perkin Transactions 1, p. 4906–4909, 1962.
- [12] DEMUNER, A. J.; BARBOSA, L. C. DE A.; NASCIMENTO, J. C.; VIEIRA, J. J.; SANTOS, M. A. Isolamento e avaliação da atividade nematicida de constituintes químicos de *Mucuna cinerea* contra *Meloidogyne incognita* e *Heterodera glycines*. **Química Nova.**, v. 26, n. 3, p. 335-339, 2003.
- [13] DIAS, M. P. L. Flora Mato-Grossense: Motivação dos nomes científicos. **Acta Semiótica et Lingvistica.**, v. 16, n. 2, p. 63-96, 2011.
- [14] DONNELLY, D. M. X.; FITZGERALD, M. A. Pterocarpanoid Constituents of *Swartzia Leiocalycina*. **Phytochemistry.**, v. 10, p. 3147-3153, 1971.
- [15] DUBOIS, J. L.; SNEDEN, A. T. Dihydrolicoisoflavone, a new isoflavanone from *Swartzia polyphylla*. **Journal of Natural Products.**, v. 58, n. 4, p. 629-62, 1995.
- [16] DUBOIS, J. L.; SNEDEN, A. T. Fereirinol, a new 3-hydroxyisoflavanone from *Swartzia polyphylla*. **Journal of Natural Products.**, v. 59, n. 9, p. 902-903, 1996.
- [17] DUCKE, A. Notas sobre a flora neotropical II: As leguminosas da Amazônia brasileira. Belém: IAN, 1949. 248p. Boletim técnico, v. 18, 1949.
- [18] FALCÃO, M. J. C.; POULIQUEM, Y. B. M.; LIMA, M. A. S.; GRAMOSA, N. V.; COSTA-LOTUFO, L. V.; MILITÃO, G. C. G.; PESSOA, C.; MORAES, M. O.;

- SILVEIRA, E. R. Cytotoxic flavonoids from *Platymiscium floribundum*. **Journal of Natural Products**, v. 68, p 423-426, 2005.
- [19] FORMIGA, M. D.; GOTTLIEB, O. R.; MENDES, P. H.; KOKETSU, M.; ALMEIDA, M. E. L.; PEREIRA, M. O. S.; MAGALHÃES, M. T. Constituents of Brazilian Leguminosae. **Phytochemistry**, v. 14, p. 828-829, 1975.
- [20] GARCEZ, S. W.; GARCEZ, F. R.; TIEPPO, C.; FREITAS, O. N.; HAMERSKI, L. Isoflavones and flavonols from *Andira humilis*. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 30, p. 1242-1245, 2010.
- [21] GODOY, M.F.P.; VICTOR, S.R.; BELLINI, A.M.; GUERREIRO, G.; ROCHA, W.C.; BUENO, O.C.; HEBLING, M.J.A.; BACCI-JR, M.; SILVA, M.F.G.F.; VIEIRA, P.C.; FERNANDES, J.B.; PAGNOCCA, F.C. Inhibition of the symbiotic fungus of leaf-cutting ants by coumarins. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 3, p. 669-672, 2005.
- [22] GUNN, C.R. Fruits and seeds of genera in the subfamily Mimosoideae (Fabaceae). **Technical Bulletin**, v. 1681, p. 1-194, 1984.
- [23] HARPER, S. H.; KEMP, A. D.; UNDERWOOD, W. G. E.; CAMPBELL, R. V. M. Pterocarpanoid Constituents of the Heartwoods of *Pericopsis angolensis* and *Swartzia madagascariensis*. **Journal of the Chemical Society (C)**, p. 1109-1116, 1969.
- [24] HAYASHI, T.; THOMSON, R. H. Isoflavones from *Dipteryx odorata*. **Phytochemistry**, v. 13, p. 1943-1946, 1974.
- [25] HAYASIDA, W.; SOUSA, A.S.; LIMA, M.P.; NASCIMENTO, C.C.; FERREIRA, A.G. Proposta de aproveitamento em resíduos de pau-rainha (*Brosimum rubescens*) descartados pelo setor madeireiro. **Acta Amazonica**, v. 38, n. 4, p. 749-752, 2008.

- [26] HAYASIDA, W.; SOUSA, A.S.; LIMA, M.P.; NASCIMENTO, C.C.; FERREIRA, A.G. Resíduos madeireiros do alburno de pau-rainha (*Brosimum rubescens*): Investigação de metabólitos secundários e alguns aspectos tecnológicos. **Acta Amazonica.**, v. 41, n. 2, p. 285-288, 2011.
- [27] IMAI, T.; INOUE, S.; MATSUSHITA N.O.Y.; SUZUKI, R.; SAKURAI, M.; COURBARIL, H.; LECOINTEI, A.; JESUS, J.M.H.; OZAKI S.K.; FINGER, Z.; FUKUSHIMA, K. Heartwood extractives from the Amazonian trees *Dipteryx odorata* and their antioxidant activities. **The Japan Wood Research Society.**, v. 54, p. 470–475, 2008.
- [28] INPE: www.obt.inpe.br/prodes/index.php. Acessado em: 25/04/2011
- [29] JANG, D. S.; PARK, E. J.; HAWTHORNE, M. E.; VIGO, J. S.; GRAHAM, J. G.; CABIESES, F.; SANTARSIERO, B. D.; MESECAR, A. D.; FONG, H. H.; MEHTA, R. G.; PEZZUTO, J. M.; KINGHORN A. D. Potential cancer chemopreventive constituents of the seeds of *Dipteryx odorata* (tonka bean). **Journal of Natural Products.**, v. 66, n. 5, p. 583-587, 2003.
- [30] JANUÁRIO, A. H.; LOURENÇO M.V.; DOMÉZIO, L. A.; PIETRO, R. C. L. R.; CASTILHO, M. S.; TOMAZELA, D. M.; SILVA, M. F. G. F.; VIEIRA, P. C.; FERNANDES, J. B.; FRANÇA, S. C. Isolation and structure determination of bioactive isoflavones from callus culture of *Dipteryx odorata*. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin.**, v. 53, n. 7, p. 740-742, 2005.
- [31] LOCK, U. O.; SANCHEZ, J. C. L.; UBILLAS, R. P. S.; TEMPESTA, M.S. Flavonoids from *Andira inermis*. **Fitoterapia.**, v. 62, n. 1, p. 89-90, 1991.
- [32] LOUREIRO, A. A.; RODRIGUES, W. A. Estudo anatômico da madeira do gênero *Swartzia* (Leguminosae) da Amazônia. **Acta Amazônica.**, v. 5, n. 1, p 79-86, 1975.
- [33] LOUREIRO, A.; SILVA, M. F. da; ALENCAR, J. C. **Essências Madeireiras da**

Amazônia. Manaus: Instituto de Pesquisas da Amazônia. 1979, v. 1, p.138-141.

- [34] KRAFT, C.; JENETT-SIEMS, K.; SIEMS, K.; GUPTA, M.P.; BIENZLE, U.; EICH, E. Antiplasmodial activity of isoflavones from *Andira inermis*. **Journal of Ethnopharmacology.**, v. 73, p. 131-135, 2000.
- [35] KRAFT, C.; JENETT-SIEMS, K.; SIEMS, K.; SOLIS, P. N.; GUPTA, M. P.; BIENZLE, U.; EICH, E. Andinermals A-C, antiplasmodial constituents from *Andira inermis*. **Phytochemistry.**, v. 58, p. 769-774, 2001.
- [36] KRAFT, C.; JENETT-SIEMS, K.; KÖHLER, I.; SIEMS, K.; ABBIW, D.; BIENZLE, U.; EICH, E. Andiol A and B, two unique 6-hydroxymethylpterocarpenes from *Andira inermis*. **Zeitschrift für Naturforschung.**, v. 57c, p. 785-790, 2002.
- [37] MAGALHÃES, A. F.; TOZZI, A. M. G. A.; SANTOS, C. C.; SERRANO, D, R.; ZANOTTI-MAGALHÃES, E. M.; MAGALHÃES, E. G.; MAGALHÃES, L. A. Saponins from *Swartzia langsdorffii*: Biological Activities. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz.**, v. 98, n. 5, p. 713-718, 2003.
- [38] MAGALHÃES, A. F.; TOZZI, A. M. G. A.; SANTOS, C. C.; MAGALHÃES, E. G. Swartziarboreol Diterpenes from *Swartzia langsdorffii* Raddi. **Journal of Natural Products.**, v. 68, p. 1290-1292, 2005.
- [39] MARQUI, S. R.; LEMOS, R. B.; SANTOS, L. A.; CASTRO-GAMBOA, I.; CAVALHEIRO, A. J.; BOLZANI, V. S.; SILVA, D. H. S. Saponinas Antifúngicas de *Swartzia langsdorffii*. **Química Nova.**, v. 31, n. 4, p. 828-831, 2008.
- [40] MATTOS, N.F. O gênero *Andira* Lam. (Leguminosae Papilionoideae) no Brasil. **Acta Amazônica.**, v. 9, n. 2, p. 241-266, 1979.
- [41] MENDES, F. N. P.; SILVEIRA, E. R. Fatty acids, sesqui- and diterpenoids from seeds of *dipteryx lacunifera*. **Phytochemistry.**, v. 35, n. 6, p. 1499-1503, 1994.

- [42] MILITÃO, G. C.; DANTAS, I. N.; PESSOA, C.; FALCÃO, M. J.; SILVEIRA, E. R.; LIMA, M. A.; CURI, R.; LIMA, T.; MORAES, M. O.; COSTA-LOTUFO, L. V. Induction of apoptosis by pterocarpanes from *Platymiscium floribundum* in HL-60 human leukemia cells. **Life Sciences.**, v. 78, p. 2409-2417, 2006.
- [43] MOBOT, 2012. APG III (Familia Fabaceae). Disponível em: <http://www.mobot.org/MOBOT/research/APweb/orders/fabalesweb.htm#Fabaceae>, acessado em: 23/02/2012.
- [44] MOBOT, 2013. www.tropics.org acessado em: 20/04/2013.
- [45] MOREIRA, F. W.; MOREIRA, F. M. S.; SILVA, M. F. Germinação, crescimento inicial e nodulação em viveiro de Saboarana (*Swartzia laevicarpa* Amshoff). **Acta Amazonica.**, v. 25, n. 3/4, p. 149-160, 1995.
- [46] NAKANO, T.; ALONSO, J.; GRILLET, R.; MARTÍN, A. Isoflavonoids of the bark of *Dipteryx odorata* Willd. (Aubl.). **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1.**, p. 2107-2112, 1979.
- [47] NASCIMENTO, C.C. Artefatos de madeira tipo exportação. **Revista Amazonas Ciencia Especial Pappe.** v. 3, n. 6, p. 23-27. Disponível em: (http://www.fapeam.am.gov.br/arquivos/imagens/revistas/arq/20100119094820revista_pappe_06.pdf.) Acessado em: 10/05/2010
- [48] NIEUWENHUIS, R.; NIEUWELINK, J. **A cultura de soja e de outras leguminosas.** Wageningen, Países Baixos: STOAS Digifrafi, 2003. 82 p.
- [49] OSAWA, K.; YASUDA, H.; MARUYAMA, T.; MORITA, H.; TAKEYA, K.; ITOKAWA, H. Isoflavanones from the Heartwood of *Swartzia polyphylla* and Their Antibacterial Activity against Cariogenic Bacteria. **Chemical Pharmaceutical Bulletin.**, v. 40, n. 11, p. 2970-2974, 1992.

- [50] PENNINGTON, T, LIMA H C. Two new of *Andira* (Leguminosae) from Brazil and the influence of dispersal in determining their distributions. **Kew Bulletin.**, v. 50, p. 557-566, 1995.
- [51] PENNINGTON, R.T. & Gemeinholzer, B. Cryptic clades, fruit wall morphology and biology of *Andira* (Leguminosae-Papilionoideae). **Botanical Journal of the Linnean Society.**, v. 134, p. 267-286, 2000.
- [52] PICCINELLI, A. L.; CAMPO, F. M.; CUESTA-RUBIO, O.; MÁRQUEZ, H. I.; DE SIMONE, F.; RASTRELLI, L. Isoflavonoids isolated from Cuban propolis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.**, v. 53, n. 23, p. 9010-9016, 2005.
- [53] PUEBLA, P.; OSHIMA-FRANCO, Y.; FRANCO, L. M.; DOS SANTOS, M. G.; SILVA, R. V.; RUBEM-MAURO, L.; SAN FELICIANO, A. Chemical Constituents of the Bark of *Dipteryx alata* Vogel, na Active Species against *Bothrops jararacussu* Venom. **Molecules.**, v. 15, p. 8193-8204, 2010.
- [54] ROBESON, D. J.; INGHAM, J. L. New pterocarpan phytoalexins from *Lathyrus nissolia*. **Phytochemistry.**, v. 18, p. 1715-1717, 1979.
- [55] ROJAS, R.; BUSTAMANTE, B.; VENTOSILLA, P.; FERNÁNDEZ, I.; CAVIEDES, L.; GILMAN, R. H.; LOCK, O.; HAMMOND, G. B. Larvicidal, Antimycobacterial and Antifungal Compounds from the Bark of the Peruvian Plant *Swartzia polyphylla* DC. **Chemical Pharmaceutical Bulletin.**, v. 54, n. 2, p. 278-279, 2006.
- [56] SANCHEZ, C. S.; ROCHA, A. F. I.; PINHEIRO, M. L. B.; ANDRADE, C. H. S.; MONTE, F. J. Q. Brachyrachisina: Isoflavona inédita de *Swartzia* (Leguminosae). **Acta Amazonica.**, v. 29, n. 3, p. 419-422, 1999.

- [57] SANTOS, S. A.; CARVALHO, M. G.; BRAZ-FILHO, R. Unambiguous ¹H- and ¹³C-NMR Assignments of Isoflavones from *Virola caducifolia*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**., v. 6, n. 4, p. 349-352, 1995.
- [58] SHAMMA, M.; STIVER, L. D. Two new isoflavones from the heartwood of *Cladrastis lutea*: cladrastin and cladrin. **Tetrahedron**., v. 25, n. 17, p. 3887-3893, 1969.
- [59] SILVA, B. P.; VELOZO, L. S. M.; PARENTE, J. P. Biochanin A triglycoside from *Andira inermis*. **Fitoterapia**, v. 71, p. 663-667, 2000.
- [60] SILVA, A.C. 2002. **Madeiras da Amazônia**: características gerais, nome vulgar e usos. Manaus, Amazonas. 237 pp.
- [61] SILVA, S. **Árvores da Amazônia**. São Paulo: Empresa das Artes. 2006, p. 96-100.
- [62] SILVA, V. C.; ALVES, A. N.; SANTANA, A.; CARVALHO, M. G. Constituintes fenólicos e terpenóides isolados das raízes de *Andira fraxinifolia* (Fabaceae). **Química Nova**., v. 29, n. 6, p. 1184-1186, 2006.
- [63] SILVA, V. C.; Carvalho, M. G.; Silva, S. L. D. Chemical constituents from roots of *Andira anthelmia* (Leguminosae). **Revista Latinoamericana de Química**., v. 35, n. 1, p. 13-19, 2007.
- [64] SOARES-FILHO, B.S., NEPSTAD, D.C., CURRAN, L.M., CERQUEIRA, G.C., GARCIA, R.A., RAMOS, C.A., MCDONALD, A., LEFEBVRE, P., SCHLESINGER, P.. Modeling Conservation in the Amazon Basin: **Nature**, v. 440, p. 520-523, 2006.
- [65] SOINE, T. O. Naturally occurring coumarins and related physiological activities. **Journal of Pharmaceutical Sciences**., v. 53, n. 3, p. 231-264, 1964.
- [66] SOUZA, L. A. G.; SILVA, M. F.; MOREIRA, F. W. Capacidade de nodulação de cem leguminosas da Amazônia. **Acta Amazonica**., v. 24, n 1/2, p. 8-19, 1994.

- [67] STEVENSON, P. C.; NYIRENDA, S. P.; VEITCH, N. C. Highly glycosylated flavonoids from the pods of *Bobgunnia madagascariensis*. **Tetrahedron Letters.**, v. 51, p. 4727-4730, 2010.
- [68] SULLIVAN, G. occurrence of Umbelliferone in the seeds of *Dipteryx odorata* (Aubl.) Willd. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.**, v. 367, n. 1, p. 609, 1982.
- [69] TENG, C.M; LI, H.L; WU, T.S.; HUNG, S.C.; HUNG, T.F. Antiplatelet actions of some coumarin compounds isolated from plant sources. **Thrombosis research**, v. 66, n. 5, p. 549-557, 1992.
- [70] TORKE, B. M.; MANSANO, V. DE F. A phylogenetically based sectional classification of *Swartzia* (Leguminosae-Papilionoideae). **Taxon.**, v. 58, p 913–924, 2009.
- [71] VIEIRA-JUNIOR, G. M.; SILVA, H. R.; BITTENCOURT, T. C.; CHAVES, M. H. Terpenos e ácidos graxos de *Dipteryx lacunifera* Ducke. **Química Nova.**, v. 30, n. 7, p. 1658-1662, 2007.