

Júlio Sancho L.T. Militão

Depto. de Ciências Exatas - UNIR - Av. Pres. Dutra 2965 - 78900 - Porto Velho - RO

Maria Goretti de Vasconcelos Silva

Depto. de Físico Química e Química Analítica - UFC - CP12200 - 60021-970 - Fortaleza - CE

Selene Maia de Moraes e José Wilson Alencar

Depto. de Química Orgânica e Inorgânica - Laboratório de Produtos Naturais - UFC - CP12200 - 60021-970 - Fortaleza - CE

Recebido em 19/5/95; aceito em 5/10/95

**CONTRIBUTION TO STRUCTURAL DETERMINATION OF TRITERPENES BY COMPUTER AID.** A system composed by several routines written in FOXBASIC was developed to be used as a help to structural determination of triterpenes. A database of 1,000 triterpenes belonging to different backbones was built. The fields contain the chemical shift of each carbon in the molecule and a 10 digit hexadecimal code that characterizes the carbon environment. The code with the general formula:  $\underline{C}.\alpha^1\alpha^2\alpha^3\alpha^4.A^1A^2E.\beta^1\beta^2$ , where  $\underline{C}$  designates the nature of the carbon responsible for the chemical shift and the other symbols represent its chemical environment. This system showed to be useful in structure determination of known and unknown triterpenes.

**Keywords:** triterpenes database; specialist system; RMN  $^{13}\text{C}$ .

## INTRODUÇÃO

Atualmente a determinação estrutural de compostos orgânicos é uma tarefa relativamente simples quando comparada aos processos degradativos utilizados antes da introdução dos diversos métodos espectroscópicos de análise hoje disponíveis. O aprimoramento contínuo das técnicas espectrométricas de determinação estrutural resultou na publicação de inúmeros trabalhos com dados de vários compostos. O aperfeiçoamento da espectrometria de ressonância magnética nuclear tornou possível a elucidação estrutural de diversas substâncias, através da análise comparativa com espectros de substâncias semelhantes disponíveis na literatura. No caso da Química de Produtos Naturais, o conhecimento da classe biossintética a qual a substância pertence simplifica esta tarefa.

A determinação estrutural de substâncias orgânicas de origem natural com auxílio da RMN  $^{13}\text{C}$ , atualmente consiste, em um primeiro momento, na análise dos espectros PND (Proton Noise Decoupled) e DEPT-135 (Distorsion Enhancement by Proton Transfer) que permitem ao analista estrutural determinar a fórmula molecular do composto, além de seu estado de oxidação, permitindo assim prever com relativa precisão sua classe biossintética. De posse destas informações o analista procura na literatura padrões que se assemelhem aos dados espectrais da substância. É possível então delinear-se um esqueleto básico e, com algumas considerações de ordem lógica, chega-se à estrutura molecular da substância. Este procedimento é, certas vezes, cansativo, haja visto a dificuldade de encontrar padrões na literatura.

Com o objetivo de facilitar o procedimento de determinação estrutural, alguns pesquisadores passaram a tentar desenvolver sistemas informatizados especialistas no assunto. Estes sistemas simulam o raciocínio do analista estrutural. Na década de sessenta foi criado o DENDRAL<sup>1</sup>, em Stanford, cujo objetivo inicial era propor estruturas isoméricas para substâncias orgânicas. Na área de determinação estrutural o programa utilizava-se de informações oriundas de diversas técnicas espectroscópicas. Este sistema passou, por seu pioneirismo, a servir de modelo para outros programas. O DENDRAL consiste basicamente num banco de fragmentos agrupados segundo regras de valência, em todas as combinações possíveis e, a partir daí, as

propostas são testadas uma a uma. Nesta etapa há interatividade com o usuário, que elimina as estruturas, segundo critérios biossintéticos e espectrométricos.

Outros sistemas foram criados, tais como o DARC-EPIOS<sup>2</sup>, que consistia em um banco de dados com cerca de 11.000 espectros, gerando milhares de sub-estruturas; o ACCESS<sup>3</sup>, desenvolvido pela BASF, com um banco de 100.000 espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , utilizando-se de um índice de semelhança de padrões com a amostra para diminuir o número de propostas estruturais; o SISTEMAT<sup>4</sup>, desenvolvido por pesquisadores brasileiros, projetado para múltiplas aplicações possui informações sobre dados espectrais, botânicos e sobre as diversas classes de produtos naturais. O próprio sistema propõe o tipo de esqueleto com base em dados de RMN  $^{13}\text{C}$ . Seu banco de dados possui cerca de 6.000 espectros.

O maior inconveniente dos sistemas de determinação estrutural de compostos orgânicos é a grande quantidade de propostas estruturais, tornando certas vezes impossível sua utilização. O método de índice de semelhança da amostra com o de padrões, em RMN  $^{13}\text{C}$ , mostrou-se muito útil em substâncias com esqueleto carbônico conhecido, prejudicada de certa forma pelo grande número de erros de atribuições de valores de deslocamentos químicos encontrados na literatura. Este método diminui drasticamente o número de propostas estruturais. No caso de triterpenos sua utilidade na elucidação estrutural já foi comprovada<sup>5</sup>.

O sistema descrito neste trabalho, denominado RMN - TRIT, consiste em um banco de dados, com cerca de 1.000 triterpenos de diferentes esqueletos, atribuições de deslocamento e ambiente químico de cada átomo de carbono e suas respectivas estruturas, além de várias rotinas programadas para auxiliar a tarefa de determinação estrutural de triterpenos. Este sistema foi desenvolvido em linguagem FOXBASIC, utilizando-se o Foxpro versão 2.6 para ambiente Windows.

## VARIÁVEIS DOS PROGRAMAS

Com o intuito de determinar parâmetros que pudessem ser característicos de cada átomo de carbono nos diversos esqueletos triterpênicos existentes na literatura, criou-se um sistema de codificação que refletisse seu ambiente químico. A codificação consiste de um código principal, para cada átomo de carbono,

acompanhado da numeração deste no esqueleto triterpênico, de outro código, denominado Tipo, que reflete o esqueleto e seus diferentes tipos de átomos de carbono, além do nome do próprio esqueleto, conforme explicitado a seguir:

**Código** - baseado no sistema de numeração hexadecimal, refletindo cada tipo de átomo de carbono, segundo sua hibridização e grau de hidrogenação:

$\text{CH}_3$ - 1	$\text{R}_2\text{C}=\text{}$ - 7
$\text{CH}_2$ - 2	$\text{HC}=\text{}$ - 8
$\text{CH}$ - 3	$\text{RC}=\text{}$ - 9
$\text{C}$ - 4	$\text{HO}$ - A
$\text{H}_2\text{C}=\text{}$ - 5	$\text{RO}$ - B
$\text{RHC}=\text{}$ - 6	$=\text{O}$ - C

O código é composto de dez dígitos divididos em quatro partes, separadas por um ponto, segundo o modelo:  $\text{C}.\alpha^1\alpha^2\alpha^3\alpha^4.A^1A^2E.\beta^1\beta^2$ , onde:

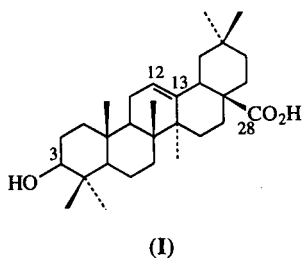
$\text{C}$  = Átomo de carbono responsável pela absorção;  
 $\alpha^1, \alpha^2, \alpha^3$  e  $\alpha^4$  = Representam os átomos de carbonos ligados diretamente a  $\text{C}$ ;  
 $A^1$  e  $A^2$  = Anéis em que  $\text{C}$  está inserido e;  
 $E$  = Estereoquímica da junção entre os anéis;  
 $\beta^1$  e  $\beta^2$  = Dois substituintes mais importantes, distanciados por duas ligações.

**Tipo** - Esta variável consiste em um número hexadecimal, cujos algarismos refletem o número de átomos de carbono de cada tipo de hibridização, associado ao respectivo código para cada composto.

Exemplo: ácido 3-hidroxi-olean-12-eno-28-oico(I).

Códigos para os carbonos 3, 12, 13 e 28:

C - 3 : 3.A420.600.32                      C - 12 : 6.7200.600.43  
 C - 13 : 7.6430.660.44                      C - 28 : 7.CA40.000.32



Tipo do composto: 7A4601200 (7  $\text{CH}_3$ , 10  $\text{CH}_2$ , 4  $\text{CH}$ , 6  $\text{C}$ , 0 = $\text{CH}_2$ , 1 = $\text{CHR}$ , 2 = $\text{CRR}'$ , 0 = $\text{CHR}$ , 0 = $\text{CRR}'$ )

**Número do carbono** - corresponde ao número do átomo de carbono na cadeia triterpênica, obedecendo à numeração utilizada para estes compostos.

**Esqueleto** - corresponde ao esqueleto triterpênico (Oleanano, Ursano, Lupano etc.)

## PROGRAMAS

As rotinas para determinação estrutural são:

• **C13TLISO**, que faz a comparação dos dados de RMN  $^{13}\text{C}$  de um triterpeno não identificado com os dos diversos padrões existentes no banco de dados, resultando em um índice de correlação(GI), que é a razão entre o número de absorções da amostra, associadas aos respectivos códigos dos átomos de carbono, coincidentes com os de um padrão, e o número de absorções do mesmo, respeitando-se um valor de tolerância determinado pelo usuário;

• **TPADRA**, utiliza-se dos índices de correlação calculados por C13TLISO, listando as absorções dos compostos com maiores índices, lado a lado com as da amostra;

• **DIZESQ12**, esta rotina prediz a fórmula molecular e o esqueleto do triterpeno pela comparação com as médias das absorções dos diversos átomos de carbono dos padrões relacionadas com os códigos associados ao tipo, ao esqueleto, ao número do carbono no esqueleto dos padrões no banco de dados, além de calcular o tipo do triterpeno desconhecido e predizer seu esqueleto. O programa pesquisa qual o valor médio que mais se aproxima do valor de deslocamento químico dos átomos de carbono do triterpeno, associado a sua multiplicidade, relacionado-os aos diversos átomos de carbono do esqueleto triterpênico. Nos diversos testes de avaliação do programa foram usados os dados espectroscópicos de triterpenos isolados de *Vochysia pyramidalis*<sup>6</sup>, dentre outros retirados da literatura<sup>7</sup>.

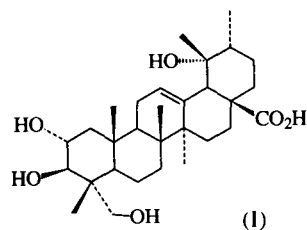
## DEMONSTRAÇÃO DAS ROTINAS

Como primeira demonstração cita-se o ester metílico do ácido  $2\alpha,3\beta,19\alpha,23$ -tetraidroxi-URS-12-en-28-oico (I)<sup>7</sup>, cujos dados de RMN- $^{13}\text{C}$  foram utilizados nos testes de avaliação da eficiência dos programas. Através da rotina denominada "C13input" forneceram-se os deslocamentos químicos de cada átomo de carbono da amostra e as suas respectivas multiplicidades, na forma de código, conforme explicitado anteriormente, por exemplo:  $\text{CH}_3 = 1$ ,  $\text{CH}_2 = 2$ ,  $\text{CO}_2\text{H} = 7$  etc. A primeira etapa da análise consiste na comparação dos dados da amostra com os de uma biblioteca com cerca de 1.000 triterpenos encontrados na literatura. Desta comparação resulta um índice de correlação(GI) que indica quantas absorções da amostra coincidem, dentro de uma tolerância predeterminada pelo usuário, com as do padrão. No caso do exemplo a rotina apresenta os resultados listados na tabela 1.

Em seguida a rotina faz a comparação com cada um dos padrões listados acima, fornecendo a diferença entre a absorção da amostra com a do padrão, tabelas 2 e 3, verificando-se que o esqueleto do composto é do tipo URSANO além da existência de um grupo hidroxílico em  $\text{C}-19$ . As absorções em  $\text{C}-2$ ,  $\text{C}-3$  e  $\text{C}-23$ , relativas a carbonos carbinólicos, foram relacionadas nos padrões, bem como a absorção em  $\text{C}-28$ . Note-se o não aparecimento da absorção de  $\text{C}-3$  (78,14 $\delta$ ) para o padrão 0221 que, quando comparado ao valor de deslocamento químico do triterpeno desconhecido mais próximo (74,60 $\delta$ ), resulta em uma diferença superior ao da tolerância fornecida (1,5ppm).

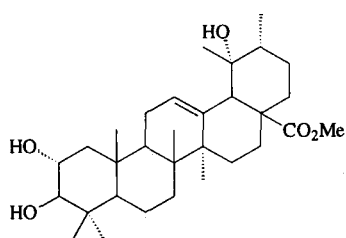
Utilizando-se a rotina "DIZESQ12", tabela 4, o esqueleto URSANO é confirmado e a atribuição de valores de deslocamento químico pode ser proposta, de modo que para cada absorção do triterpeno desconhecido, o número do carbono, associado ao seu código de ambiente químico é fornecido. Por exemplo, na absorção em 178,20 ppm, o programa atribuiu a um carbono com hibridização  $\text{sp}^2$  não hidrogenado ( $\text{O}=\text{C}\text{O}$ ), a posição  $\text{C}-27$  (14,29%) ou  $\text{C}-28$  (50,00 e 35,71%), sendo portanto o maior percentual para  $\text{C}-28$ , indicando ser esta a sua posição no esqueleto triterpenoídico. Observa-se pelo código, fornecido pelo programa, associado à absorção (7.CB40.000.33) que se trata de um éster (letras "C" e "B" sublinhada no código).

As absorções da dupla ligação são bem características em triterpenos da série ursano, portanto as propostas da rotina para os seus valores de deslocamento químico não poderiam deixar de contemplar estas absorções. As posições de absorção de  $\text{C}-2$ ,  $\text{C}-3$ ,  $\text{C}-23$  e  $\text{C}-24$ , quando oxigenadas podem ser prontamente esclarecidas pelo programa. O deslocamento químico atribuído para  $\text{C}-5$  é relacionado pelo programa a tres valores, porém, como a proposta para  $\text{C}-23$  foi única (65,60 ppm), o deslocamento de  $\text{C}-5$  deve ficar abaixo de 50,00 ppm. Note-se que as maiores repetições para 47,50 e 47,90 ppm são, respectivamente,  $\text{C}-9$  e  $\text{C}-17$ , ficando o valor 48,70 ppm para  $\text{C}-5$ .

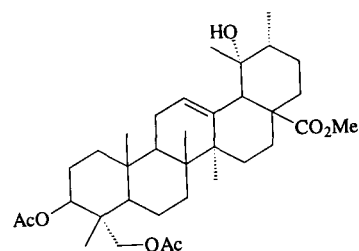


**Tabela 1.** Resultado da pesquisa à biblioteca de padrões.

AMOSTRA No. 0001 , RESULTADO DA CONSULTA A BIBLIOTECA:		
PADRÃO	NOME DO PADRÃO	GI
0480	3 $\beta$ ,23-DIACETOXI-19 $\alpha$ -HIDROXI-URS-12-EN-28-OIC-METIL ESTER	0,90
0221	2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ -TRIHIDROXI-URS-12-EN-28-OIC-METIL-ESTER	0,80



221



480

**Tabela 2.** Comparação entre os valores de deslocamento químico da amostra com o padrão N<sup>o</sup> 0221.

RESULTADO DA PESQUISA COM A AMOSTRA No. 0001  
TOLERÂNCIA DE 1,5 , GI = 0,80, PADRÃO No. 0221

Cn	Desc13	Multi*	Amostra	Multi*	Diferença
01	42.03	2	41.00	2	1.03
02	68.68	3	68.40	3	0.28
04	37.39	4	36.30	4	1.09
08	40.19	4	39.00	4	1.19
09	47.7	3	47.50	3	0.29
10	36.81	4	36.30	4	0.51
11	23.81	2	23.10	2	0.71
12	128.83	6	129.20	6	0.37
13	138.45	7	137.30	7	1.15
14	41.51	4	41.30	4	0.21
15	28.25	2	28.10	2	0.15
16	25.57	2	25.40	2	0.17
17	48.05	4	47.90	4	0.15
18	53.44	3	53.20	3	0.24
19	73.14	4	73.20	4	0.06
20	41.33	4	41.30	4	0.03
21	26.11	2	25.40	2	0.71
22	36.46	2	37.40	2	0.94
24	17.70	1	17.20	1	0.50
25	15.92	1	14.50	1	1.42
26	16.85	1	16.10	1	0.75
27	24.58	1	24.40	1	0.18
28	178.29	7	178.20	7	0.09
29	27.43	1	27.40	1	0.03
30	16.10	1	16.10	1	0.00

\* O termo "Multi" corresponde ao código do átomo de carbono, refletindo sua hibridação e grau de hidrogenação.

**Tabela 3.** Comparação entre os valores de deslocamento químico da amostra com o padrão N<sup>o</sup> 0480.

RESULTADO DA PESQUISA COM A AMOSTRA No. 0001  
TOLERÂNCIA DE 1,5, GI = 0,90, PADRÃO No. 0480

Cn	Desc13	Multi*	Amostra	Multi*	Diferença
01	37.90	2	37.40	2	0.50
02	23.00	2	23.10	2	0.10
03	74.60	3	74.60	3	0.00
04	40.60	4	141.30	4	0.70
05	47.90	3	47.50	3	0.40
08	40.00	4	39.00	4	1.00
09	47.30	3	47.50	3	0.20
10	36.80	4	36.30	4	0.50
11	23.70	2	23.10	2	0.60
12	129.00	6	129.20	6	0.20
13	138.20	7	137.30	7	0.90
14	41.20	4	41.30	4	0.10
15	28.30	2	28.10	2	0.20
16	25.50	2	25.40	2	0.10
17	47.90	4	47.90	4	0.00
18	53.30	3	53.20	3	0.10
19	73.20	4	73.20	4	0.00
20	41.20	3	41.20	3	0.00
21	26.10	2	25.40	2	0.70
22	37.40	2	37.40	2	0.00
23	65.50	2	65.60	2	0.10
24	13.10	1	14.50	1	1.40
25	15.80	1	14.50	1	1.30
26	16.70	1	16.10	1	0.60
27	24.40	1	24.40	1	0.00
28	178.30	7	178.20	7	0.10
29	27.50	1	27.40	1	0.10
30	16.10	1	16.10	1	0.00

\* O termo "Multi" corresponde ao código do átomo de carbono, refletindo sua hibridação e grau de hidrogenação.

**Tabela 4.** Resultado da pesquisa de atribuição de valores de deslocamentos químicos fornecido pelo programa DIZESQ12.

Desc13	Carb.	Cn:Código	Perc.(%)
178,20	O=CO	C-28 : 7.CB40.00	50,00
	O=CO	C-27 : 7.CB40.00	14,29
	O=CO	C-28 : 7.CA40.00	35,71
137,30	=C	C-13 : 7.6430.66	66,67
	=C	C-13 : 7.6330.66	33,33
129,20	=CH	C-12 : 6.7200.60	100,00
74,60	OCH	C-03 : 3.A430.60	50,00
	OCH	C-22 : 3.A420.60	50,00
73,20	OC	C-19 : 4.A331.60	100,00
68,40	OCH	C-02 : 3.A420.60	33,33
	OCH	C-02 : 3.A320.60	66,67
65,60	OCH2	C-23 : 2.A400.00	100,00
53,20	CH	C-18 : 3.7430.66	45,45
	CH	C-05 : 3.4420.66	09,09
	CH	C-18 : 3.7440.66	27,27
	CH	C-18 : 3.7740.66	18,18
48,70	CH	C-09 : 3.4420.66	54,55
	CH	C-05 : 3.4420.66	31,82
	CH	C-18 : 3.7440.66	13,64
47,90	C	C-17 : 4.7322.66	51,72
	C	C-04 : 4.3322.60	06,90
	C	C-17 : 4.7322.66	10,34
	C	C-17 : 4.7321.66	13,79
	C	C-17 : 4.7421.66	17,24
47,50	CH	C-05 : 3.4420.66	14,29
	CH	C-09 : 3.4420.66	71,43
	CH	C-18 : 3.7440.66	14,29
41,60	C	C-08 : 4.4321.66	25,71
	C	C-08 : 4.3321.66	05,71
	C	C-14 : 4.7421.66	42,86
	C	C-04 : 4.3321.60	11,43
	C	C-14 : 4.6421.66	14,29
41,30	C	C-08 : 4.4321.66	31,25
	C	C-08 : 4.3321.66	06,25
	C	C-14 : 4.7421.66	34,38
	C	C-04 : 4.3321.60	12,50
	C	C-14 : 4.6421.66	15,63
41,20	CH	C-19 : 3.3310.60	25,00
	CH	C-20 : 3.4210.60	50,00
	CH	C-20 : 3.3210.60	25,00
41,00	CH2	C-01 : 2.4200.60	14,29
	CH2	C-01 : 2.4300.60	42,86
	CH2	C-22 : 2.4200.60	42,86
39,90	CH2	C-01 : 2.4200.60	50,00
	CH2	C-22 : 2.4200.60	20,00
	CH2	C-01 : 2.4300.60	30,00
39,00	C	C-10 : 4.3331.66	01,96
	C	C-04 : 4.3311.60	21,57
	C	C-10 : 4.3321.66	25,49
	C	C-08 : 4.4321.66	15,69
	C	C-04 : 4.3321.60	09,80
	C	C-08 : 4.3321.66	11,76
	C	C-17 : 4.4221.66	13,73
37,40	CH2	C-22 : 2.4200.60	61,54
	CH2	C-07 : 2.4200.60	07,69
	CH2	C-01 : 2.4200.60	15,38

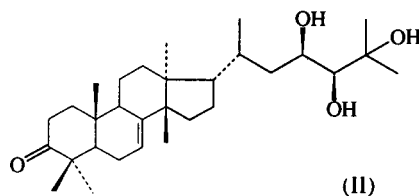
continuação da tabela 4

Desc13	Carb.	Cn:Código	Perc.(%)
	CH2	C-22 : 2.3200.60	15,38
36,30	C	C-10 : 4.3321.66	75,00
	C	C-04 : 4.3311.60	25,00
28,10	CH2	C-02 : 2.3200.60	19,23
	CH2	C-15 : 2.4200.60	53,85
	CH2	C-21 : 2.3200.60	11,54
	CH2	C-02 : 2.7200.00	15,38
27,40	CH3	C-24 : 1.4000.00	04,35
	CH3	C-29 : 1.4000.00	34,78
	CH3	C-29 : 1.3000.00	13,04
	CH3	C-23 : 1.4000.00	26,09
	CH3	C-28 : 1.4000.00	21,74
26,00	CH2	C-02 : 2.3200.60	07,69
	CH2	C-16 : 2.4200.60	28,21
	CH2	C-15 : 2.4200.60	12,82
	CH2	C-21 : 2.3200.60	23,08
	CH2	C-11 : 2.6300.60	12,82
26,00	CH2	C-02 : 2.4200.60	15,38
25,40	CH2	C-02 : 2.3200.60	02,78
	CH2	C-16 : 2.4200.60	36,11
	CH2	C-15 : 2.4200.60	11,11
	CH2	C-21 : 2.3200.60	16,67
	CH2	C-11 : 2.6300.60	16,67
	CH2	C-02 : 2.4200.60	16,67
24,40	CH3	C-27 : 1.4000.00	100,00
23,60	CH2	C-11 : 2.7300.60	02,78
	CH2	C-11 : 2.6300.60	44,44
	CH2	C-16 : 2.4200.60	25,00
	CH2	C-02 : 2.3200.60	13,89
	CH2	C-06 : 2.3200.60	13,89
23,10	CH2	C-06 : 2.3200.60	04,17
	CH2	C-11 : 2.6300.60	54,17
	CH2	C-02 : 2.3200.60	16,67
	CH2	C-16 : 2.4200.60	25,00
17,80	CH3	C-24 : 1.4000.00	08,96
	CH3	C-26 : 1.4000.00	29,85
	CH3	C-29 : 1.3000.00	19,40
	CH3	C-25 : 1.4000.00	14,93
	CH3	C-30 : 1.3000.00	07,46
	CH3	C-30 : 1.4000.00	08,96
	CH3	C-29 : 1.4000.00	10,45
17,20	CH3	C-25 : 1.4000.00	15,19
	CH3	C-26 : 1.4000.00	26,58
	CH3	C-29 : 1.3000.00	15,19
	CH3	C-24 : 1.4000.00	13,92
	CH3	C-30 : 1.3000.00	11,39
	CH3	C-30 : 1.4000.00	08,86
	CH3	C-29 : 1.4000.00	08,86
16,10	CH3	C-25 : 1.4000.00	18,06
	CH3	C-30 : 1.3000.00	12,50
	CH3	C-24 : 1.4000.00	12,50
	CH3	C-26 : 1.4000.00	15,28
	CH3	C-29 : 1.3000.00	09,72
	CH3	C-23 : 1.4000.00	08,33
	CH3	C-30 : 1.4000.00	12,50
	CH3	C-29 : 1.4000.00	11,11
14,50	CH3	C-24 : 1.4000.00	50,00
	CH3	C-25 : 1.4000.00	50,00

Outro exemplo de aplicabilidade do sistema é dado com o composto Threo-23,24,25-trihidroxitirucalla-7-eno-3-ona (II) isolado de *Cedrela odorata*<sup>8</sup>. A pesquisa à biblioteca de padrões (tabela 5) forneceu dentre outros os compostos 0286 e 0285 com grau de identidade (GI) 0,80 e 0,77, respectivamente, indicando que o triterpeno teria esqueleto Lanostanoide. As comparações dos valores de absorção destes padrões com o composto

exemplo podem ser vistos nas tabelas 6 e 7. Note-se na comparação que os deslocamentos químicos de C-7 e C-8 são relacionados aos valores 117,80 e 145,60 ppm, respectivamente.

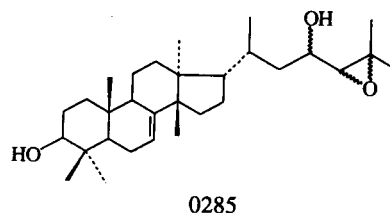
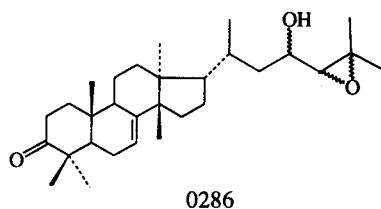
Utilizando-se do programa Dizesq12 obteve-se as seguintes informações: as absorções cujo percentual de probabilidade foram de 100% corresponderam às atribuições de deslocamento publicadas na referência. O valor de absorção atribuído a C-7,



**Tabela 5.** Resultado da pesquisa à biblioteca de padrões para a amostra 0002.

AMOSTRA No. 0002, RESULTADO DA CONSULTA A BIBLIOTECA:

PADRÃO	NOME DO PADRÃO	GI
0286	23 E-HIDROXI-3-OXO-20 E-TIRUCALLA-7-ENO-24 E, 2 S-ÓXIDO	0,80
0285	3β,23 E-DIHIDROXI-20 E-TIRUCALLA-7-ENO-24 E, 2 S-ÓXIDO	0,77



**Tabela 6.** Comparação entre os valores de deslocamento químico da amostra com o padrão N<sup>o</sup> 0286.

RESULTADO DA PESQUISA COM A AMOSTRA No. 0002  
TOLERÂNCIA DE 1,5, GI = 0,80, PADRÃO No. 0286

Cn	Desc13	Multi*	Amostra	Multi*	Diferença
01	38,10	2	38,50	2	0,40
02	34,40	2	34,90	2	0,50
03	215,80	7	216,80	7	1,00
04	47,40	4	47,80	4	0,40
05	52,00	3	52,20	3	0,20
06	24,00	2	24,50	2	0,50
07	117,60	6	117,80	6	0,20
08	145,30	7	145,60	7	0,30
09	48,10	3	48,40	3	0,30
10	34,60	4	34,90	4	0,30
12	33,30	2	33,90	2	0,60
13	43,20	4	43,50	4	0,30
14	40,80	4	51,10	4	0,30
16	28,30	2	28,50	2	0,20
17	52,90	3	53,80	3	0,90
18	12,40	1	12,70	1	0,30
19	19,40	1	18,90	1	0,50
20	33,20	3	33,70	3	0,50
22	40,40	2	40,40	2	0,00
23	68,80	3	69,70	3	0,90
26	21,20	1	22,00	1	0,80
27	24,20	1	24,30	1	0,10
29	21,40	1	21,60	1	0,20
30	27,00	1	26,20	1	0,80

\* O termo "Multi" corresponde ao código do átomo de carbono, refletindo sua hibridação e grau de hidrogenação.

**Tabela 7.** Comparação entre os valores de deslocamento químico da amostra com o padrão N<sup>o</sup> 0285.

RESULTADO DA PESQUISA COM A AMOSTRA No. 0002  
TOLERÂNCIA DE 1,5, GI = 0,77, PADRÃO No. 0285

Cn	Desc13	Multi*	Amostra	Multi*	Diferença
01	37,30	2	38,50	2	1,20
02	28,00	2	34,90	2	0,50
05	50,70	3	52,20	3	1,50
06	24,00	2	24,50	2	0,50
07	118,10	6	117,80	6	0,30
09	49,10	3	48,40	3	0,70
10	35,00	4	34,90	4	0,10
11	18,20	2	18,30	2	0,10
12	34,10	2	33,90	2	0,80
13	43,70	4	43,50	4	0,20
14	51,20	4	51,10	4	0,10
15	33,80	2	33,90	2	0,10
17	53,30	3	53,80	3	0,50
18	13,10	1	12,70	1	0,40
19	19,80	1	18,90	1	0,90
20	33,70	3	33,70	3	0,00
22	40,90	2	40,40	2	0,50
23	69,40	3	69,70	3	0,30
26	21,70	1	22,00	1	0,30
27	24,90	1	24,30	1	1,30
30	27,90	1	26,20	1	0,60

\* O termo "Multi" corresponde ao código do átomo de carbono, refletindo sua hibridação e grau de hidrogenação.

**Tabela 8.** Resultado da pesquisa de atribuição de valores de deslocamentos químicos fornecido pelo programa DIZESQ12.

Desc13	Carb.	Cn:Código	Perc.(%)
216,80	O=C	C-03 : 7.C420.60	100,00
145,60	=C	C-08 : 7.6430.66	50,00
	=C	C-09 : 7.7640.66	50,00
117,80	=CH	C-07 : 6.7200.60	71,43
	=CH	C-11 : 6.7200.60	28,57
75,00	OC	C-25 : 4.A311.00	100,00
74,20	OCH	C-24 : 3.A430.00	100,00
69,70	OCH	C-23 : 3.A320.00	100,00
53,80	CH	C-17 : 3.4320.60	100,00
52,20	CH	C-17 : 3.4320.60	33,33
	CH	C-05 : 3.4420.66	66,67
51,10	C	C-13 : 4.7431.56	25,00
	C	C-14 : 4.7421.66	75,00
48,40	CH	C-09 : 3.7420.66	18,18
	CH	C-20 : 3.7320.00	54,55
	CH	C-13 : 3.4320.56	27,27
47,80	C	C-04 : 4.7311.60	100,00
43,50	C	C-13 : 4.4321.66	100,00
40,40	CH2	C-22 : 2.3300.00	100,00
38,50	CH2	C-16 : 2.7300.50	16,67
	CH2	C-02 : 2.3300.60	33,33
	CH2	C-01 : 2.4200.60	50,00
34,90	CH2	C-01 : 2.4200.60	23,81
	CH2	C-02 : 2.7200.60	14,29
	CH2	C-12 : 2.4200.60	19,05
	CH2	C-15 : 2.4200.60	19,05
	CH2	C-01 : 2.4200.00	23,81
34,90	C	C-10 : 4.3321.66	100,00
33,90	CH2	C-02 : 2.7200.60	10,00
	CH2	C-16 : 2.3300.50	10,00
	CH2	C-12 : 2.4200.60	20,00
	CH2	C-15 : 2.4200.60	25,00
	CH2	C-23 : 2.7200.00	35,00
33,70	CH2	C-02 : 2.7200.60	05,00
	CH2	C-16 : 2.3300.50	10,00
	CH2	C-12 : 2.4200.60	20,00
	CH2	C-15 : 2.4200.60	25,00
	CH2	C-23 : 2.7200.00	40,00
33,70	CH	C-25 : 3.7210.00	20,00
	CH	C-25 : 3.7110.00	50,00
	CH	C-20 : 3.3210.00	30,00

117,80 ppm (71,43%) eliminou dúvidas quanto a absorção de C-8, 145,60 ppm (50,00%). Os valores de deslocamento químico relativos a C-12 e C-15, 33,70 e 33,90 ppm, são bem determinados eliminando-se a possibilidade de C-23, já relacionado ao valor 69,70 ppm. O valor atribuído a C-1 foi de 38,50 ppm (50,00%), e a C-2, 34,90 ppm (14,29%) pela eliminação de C-12, C-15 e C-1, já atribuídos anteriormente.

## CONCLUSÃO

O sistema tem se mostrado muito útil na identificação estrutural de triterpenos. No caso de compostos cuja estrutura não se encontra no banco de dados, o programa faz aproximações que se assemelham a da substância, propondo inclusive atribuições de deslocamentos químicos aos carbonos no esqueleto triterpênico. Um dos maiores inconvenientes do método, decorre do uso de deslocamentos químicos de substâncias descritas na literatura, alguns dos quais, por serem antigos, contêm

continuação da tabela 8

Desc13	Carb.	Cn:Código	Perc.(%)
28,50	CH2	C-02 : 2.3200.60	14,29
	CH2	C-16 : 2.3200.60	21,43
	CH2	C-02 : 2.7200.00	21,43
	CH2	C-06 : 2.6300.60	42,86
27,30	CH3	C-29 : 1.4000.00	10,00
	CH3	C-28 : 1.4000.00	35,00
	CH3	C-30 : 1.4000.00	30,00
	CH3	C-27 : 1.4000.00	25,00
26,20	CH3	C-29 : 1.4000.00	12,50
	CH3	C-19 : 1.4000.00	08,33
	CH3	C-26 : 1.7000.00	12,50
	CH3	C-30 : 1.4000.00	20,83
	CH3	C-28 : 1.4000.00	20,83
	CH3	C-26 : 1.4000.00	25,00
24,50	CH2	C-06 : 2.6300.60	25,00
	CH2	C-23 : 2.6200.00	25,00
	CH2	C-02 : 2.3200.60	50,00
24,30	CH3	C-29 : 1.4000.00	07,69
	CH3	C-19 : 1.4000.00	15,38
	CH3	C-28 : 1.4000.00	30,77
	CH3	C-30 : 1.4000.00	46,15
22,00	CH3	C-29 : 1.4000.00	04,65
	CH3	C-28 : 1.4000.00	04,65
	CH3	C-30 : 1.4000.00	06,98
	CH3	C-19 : 1.4000.00	20,93
	CH3	C-26 : 1.3000.00	18,60
	CH3	C-27 : 1.3000.00	20,93
	CH3	C-29 : 1.7000.00	23,26
21,60	CH3	C-19 : 1.4000.00	13,95
	CH3	C-29 : 1.4000.00	06,98
	CH3	C-28 : 1.4000.00	06,98
21,60	CH3	C-30 : 1.4000.00	09,30
	CH3	C-26 : 1.3000.00	18,60
	CH3	C-27 : 1.3000.00	20,93
	CH3	C-29 : 1.7000.00	23,26
18,90	CH3	C-18 : 1.4000.00	30,00
	CH3	C-19 : 1.4000.00	30,00
	CH3	C-21 : 1.3000.00	40,00
18,30	CH2	C-06 : 2.3200.60	33,33
	CH2	C-11 : 2.3200.60	66,67
12,70	CH3	C-18 : 1.4000.00	100,00

erros nas atribuições de valores, mesmo assim os diversos testes feitos têm conduzido a resultados satisfatórios.

## REFERÊNCIAS

1. Gray, N. A. B.; *Chemon. and Intel.Lab. Syst.* **1988**, *5*, 11.
2. Attias, R.; *J. Chem. Inf. Comp. Sc.* **1983**, *23*, 102.
3. Bremser, W.; Klier, M. and Meyer, E.; *Org. Mag. Reson.* **1975**, *7*, 97.
4. Emerenciano, V. P.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 551.
5. Macari, P. A. T.; Emerenciano, V. P.; Ferreira, Z. M. G. S.; *Quim. Nova* **1990**, *13*, 260.
6. Militão, J. L. T.; Morais, S. M.; Santos, E. M.; XII Encontro Universitário de Iniciação à Pesquisa - I Encontro de Pós-Graduação - livro de resumos, pg-060, 1993.
7. Sakakisara, J.; Fukuda, H.; *Phytochemistry* **1984**, *23*, 627.
8. Campos, A. M.; Oliveira, F. S.; Machado, M. I. L.; Braz-Filho, R.; Matos, F. J. A.; *Phytochemistry* **1991**, *30*, 1225.