

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
L. 19.477

Recebido em 13/03/02
24833

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**UM SISTEMA ESPECIALISTA EM DETERMINAÇÃO
ESTRUTURAL DE MONOTERPENOS E IRIDÓIDES**

Marcelo José Pena Ferreira
Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Vicente de Paulo Emerenciano
Orientador

São Paulo

1999

“Um Sistema Especialista em Determinação Estrutural de Monoterpenos e Iridóides”.

MARCELO JOSÉ PENA FERREIRA

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

Aprovado por:

Prof. Dr. VICENTE DE PAULO EMERENCIANO
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. MASSAYOSHI YOSHIDA
IQ - USP

Profa. Dra. MARIA AUXILIADORA COELHO KAPLAN
IQ - UFRJ

SÃO PAULO
25 DE JUNHO DE 1999.

T
54221
82221

**Aos meus pais, José e Maria, e
às minhas irmãs Débora e Denise**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Vicente de Paulo Emerenciano pela amizade e orientação fundamentais para o bom desenvolvimento deste trabalho, e por suas inúmeras sugestões valorosas.

Ao Prof. Dr. Gilberto do Vale Rodrigues pela criação e aperfeiçoamento dos programas do SISTEMAT.

À minha amiga Francimeiry pelas sugestões, atenção e, principalmente, por sua amizade.

Aos amigos Juliana, Fátima, Mara e Martin pelos bons momentos proporcionados.

Ao Toledo pelo auxílio no levantamento bibliográfico de iridóides.

À Prof. Dra. Paulette Romoff pela sua atenção, amizade, sugestões, confiança e pela leitura deste trabalho.

Especialmente, à Prof. Dra. Patrícia Macari pela paciência, atenção e inúmeras horas gastas para me ensinar o funcionamento dos programas do SISTEMAT, pela sua amizade e sugestões durante o desenvolvimento do trabalho e na leitura final deste. Eternamente, obrigado !

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação sempre muito atenciosos.

Aos professores e colegas do Bloco 11.

À minha família pela confiança e apoio constante.

À FAPESP, pela bolsa concedida.

RESUMO

Durante as últimas décadas foram desenvolvidos inúmeros sistemas especialistas em determinação estrutural de substâncias orgânicas, que operam, basicamente, através da combinação exaustiva de fragmentos estruturais, gerando estruturas compatíveis com os dados espectroscópicos fornecidos. No entanto, para moléculas complexas, como por exemplo, os produtos naturais, o número de propostas estruturais geradas é muito grande, sendo necessário a utilização de restrições de modo a eliminar estruturas pouco prováveis.

O sistema especialista SISTEMAT foi desenvolvido para auxiliar os pesquisadores da área de produtos naturais no processo de determinação estrutural de substâncias, onde foram desenvolvidas técnicas para obtenção de regras heurísticas, a partir de RMN ^{13}C , que permitem a identificação de esqueletos de produtos naturais. Estes serão utilizados, pelo gerador de estruturas, como grandes restrições, de forma que evitem assim, a explosão combinatória e a geração de propostas estruturais incompatíveis.

Este trabalho descreve a utilização dos programas do sistema especialista SISTEMAT na determinação estrutural de monoterpenos e iridóides. Para tanto, foram criados bancos de dados que apresentam 2328 monoterpenos e 1315 iridóides e, 158 e 30 tipos de esqueletos, respectivamente, isolados de plantas, organismos marinhos e animais, e que possuem algum dado físico-químico (RMN ^{13}C , RMN ^1H ou EM) ou origem botânica. Estes dados foram utilizados por vários programas aplicativos do SISTEMAT, sendo apresentado no final da análise os prováveis esqueletos para uma substância analisada e grandes subestruturas compatíveis com os dados espectrais.

ABSTRACT

During the last decades countless specialist systems were developed in structural determination of organic compounds. They operate, basically, through the exhaustive combination of structural fragments, generating compatible structures with the supplied spectroscopy data. However, for complex molecules, for example, the natural products, the number of generated propose structures is huge, being necessary the use of constraints to eliminate very improbable structures.

The specialist system SISTEMAT was developed to aid the researchers of the area of natural products in the process of structural determination of compounds. In this system, techniques were developed in order to obtain heuristic rules, starting from ^{13}C NMR, that allow the identification of natural product skeletal types. These will be used by the generator of structures as constraints to avoid the combinatorial explosion during the generation step.

This work describes the use of the programs of the specialist system SISTEMAT in the structural determination of monoterpenes and iridoids. For so much were created databases that present 2328 monoterpenes and 1315 iridoids, and 158 and 30 respective skeleton types isolated from plants, marine organisms and animals. The databases also possess some physical-chemical data (^{13}C NMR, ^1H NMR or MS) or botanical origin. These data were used by several programs of SISTEMAT, being presented at the end of the analysis the probable skeletons for an analyzed compound and large substructures compatible with spectral data.

SUMÁRIO

I - INTRODUÇÃO	1
II - SISTEMAS ESPECIALISTAS EM DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL	
2.1. O Sistema DENDRAL	3
2.2. O Sistema SpecInfo	6
2.3. O Sistema Especialista SISTEMAT	11
III - METODOLOGIA	
3.1. A Revisão Bibliográfica	14
3.2. A Organização dos Bancos de Dados	14
3.3. Programas de Criação de Bancos de Dados	16
3.3.1. O Programa DATASIS	16
3.3.2. O Programa ARQUISIS	24
3.4. Programas Aplicativos	39
3.4.1. O Programa SISLIST	39
3.4.2. Os Programas SISBOTA e SISOCBOT	46
3.4.3. O Programa MACRONO	48
3.4.4. O Programa SISCONST	60
3.4.5. O Programa C13MACH	63
3.4.6. O Programa TIPCARB	64
3.4.7. O Sistema PICKUP	65
3.4.8. O Programa HIMACH	69
3.4.9. Os Sistemas MONOREG e IRIDREG	72
IV - RESULTADOS	85
V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	215
VI - CONCLUSÃO	222
VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	224

SUMÁRIO DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do warburganal	4
Figura 2. Fragmentos estruturais fornecidos ao DENDRAL para gerar a estrutura do warburganal	5
Figura 3. Fluxograma do processo de geração de estruturas do SpecSolv	9
Figura 4. Estrutura da uspalatina	10
Figura 5. Estrutura da 15-oxo-23,24-diidrocurbitacina F	10
Figura 6. Formulários apropriados para arquivamento dos dados	15
Figura 7. Tela do menu principal do programa DATASIS	16
Figura 8. Tela de desenho do programa DATASIS	18
Figura 9. Substância utilizada para construção da matriz topológica	19
Figura 10. Direção das ligações do vetor passos	21
Figura 11. Tela de codificação do programa DATASIS	22
Figura 12. Tela de leitura dos dados do programa DATASIS	23
Figura 13. Esquema dos bancos distribuídos do SISTEMAT	25
Figura 14. Esqueletos de monoterpenos presentes na base de dados	26
Figura 15. Esqueletos de iridóides presentes na base de dados	35
Figura 16. Estruturas dos macronós presentes na base de dados	49
Figura 17. Tela do menu principal do programa MACRONO	58
Figura 18. Iridóide utilizado para teste dos programas	59
Figura 19. Resultado apresentado pelo programa MACRONO	60
Figura 20. Subestruturas propostas pelo programa SISCONST	62
Figura 21. Iridóides com melhores índices de similaridade	63
Figura 22. Esqueleto santolinano	64
Figura 23. Tela do menu principal do programa HIMACH	69
Figura 24. Tela de apresentação das substâncias propostas pelo programa HIMACH	70
Figura 25. Tela do menu principal do sistema MONOREG	72
Figura 26. Tela de entrada de dados do sistema MONOREG	77
Figura 27. Tela de pesquisas do sistema MONOREG	78
Figura 28. Monoterpeno utilizado para testar o sistema MONOREG	78

Figura 29. Tela inicial do programa REGRAS	80
Figura 30. Tela final apresentada pelo programa REGRAS	81
Figura 31. Probabilidade global de esqueleto calculada pelo sistema MONOREG	82
Figura 32. Fluxograma de análise dos programas do SISTEMAT	84

SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela I. Tipos de átomos e ligações utilizadas no SISTEMAT	18
Tabela II. Representação da matriz topológica para a substância da figura 9	19
Tabela III. Resumo das informações contidas nos bancos de dados de monoterpenos e iridóides	24
Tabela IV. Listagem do número de ocorrências de esqueletos de monoterpenos	40
Tabela V. Listagem do número de ocorrências de esqueletos de iridóides	44
Tabela VI. Listagem das ocorrências botânicas de monoterpenos na família Scrophulariaceae.....	45
Tabela VII. Percentuais de ocorrência de esqueletos de monoterpenos na família Scrophulariaceae	47
Tabela VIII. Esqueletos mais freqüentes em cinco famílias de plantas	47
Tabela IX. Probabilidade de esqueletos apresentada pelo programa SISCONST	62
Tabela X. Sinais associados as subestruturas A e B pelo programa SISCONST	62
Tabela XI. Probabilidade de esqueletos apresentada pelo programa C13MACH	63
Tabela XII. Listagem obtida através do programa TIPCARB para o esqueleto santolinano	64
Tabela XIII. Códigos de subestruturas utilizados pelo programa SISPICK2	66
Tabela XIV. Códigos dos grupamentos químicos utilizados pelo programa SISPICK2 ...	67
Tabela XV. Codificação da subestrutura do esqueleto santolinano	68
Tabela XVI. Resultados obtidos para a subestrutura selecionada do esqueleto santolinano	68
Tabela XVII. Esqueletos propostos pelo programa H1MACH	71
Tabela XVIII. Relação do número total de carbonos e dos números de carbonos quaternários, metínicos, metilênicos e metílicos dos esqueletos de monoterpenos presentes no banco de dados	73
Tabela XIX. Faixas de deslocamentos químicos utilizadas para desfuncionalização dos espectros	79

Tabela XX. Relação do número total de carbonos e dos números de carbonos quaternários, metínicos, metilênicos e metílicos dos esqueletos de iridóides presentes no banco de dados	83
Tabela XXI. Faixas de deslocamento químico características de alguns esqueletos e subesqueletos de monoterpenos	87
Tabela XXII. Faixas de deslocamento químico características de subesqueletos de iridóides	145
Tabela XXIII. Novas faixas de deslocamento químico a serem utilizadas para desfuncionalização dos espectros	221

ABREVIATURAS

EM - Espectro de Massas

IV - Infravermelho

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

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

IS - Índice de Similaridade

s - singleto

d - dubleto

t - tripleto

q - quarteto

EP - epóxido

OXI - éter cíclico diferente de epóxido

OXO - carbonila

EN - ligação dupla

Glc - glicose

Rha - rhamnose

t-Cou - *trans*-coumaroil

Caf - cafeoil

Ac - acetil

Tig - tigloil

Cin - cinamoil

Ben - benzoil

Me - metoxil

p - para

Api - apiose

iFe - isoferuloil

Ner - nerol-8-oil

Et - etil

2MeBu - 2-metilbutirol

iVa - isovalerol

c-Cou - *cis*-coumarol

Gen - gentisol

I - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento acelerado dos computadores a partir da década de 60, possibilitou aos pesquisadores das mais diversas áreas do conhecimento, desenvolver métodos computacionais que os auxiliassem na resolução de trabalhos que, até então, somente eram solucionados por seres humanos, como por exemplo, a compreensão da linguagem natural, a prova de teoremas, o diagnóstico de doenças, o planejamento de sínteses orgânicas e a determinação estrutural. Desse modo, começa a nascer um novo ramo do conhecimento, chamado de Inteligência Artificial, que utilizando técnicas computacionais, procura simular o raciocínio humano para resolver problemas complexos. Os primeiros problemas a serem estudados nesta área foram os jogos (xadrez e jogo da velha) e a prova de teoremas⁽¹⁾.

Os programas que utilizam técnicas de Inteligência Artificial são denominados de Sistemas Especialistas⁽²⁾ pois operam na solução de problemas de domínio restrito, usando um método particular, que é baseado em um modelo computacional do raciocínio de um especialista. Indiferente da área de atuação, esses sistemas apresentam em comum características como : uma grande base de dados, flexibilidade para aquisição de novos conhecimentos, facilidade de interação com o usuário, um grau de confiabilidade da resposta apresentada e, principalmente, a disseminação do conhecimento humano especializado, raro e de alto custo.

Muitos sistemas especialistas criados, realizam buscas exaustivas e sistemáticas que acabam resultando em um elevado tempo computacional ou em uma explosão combinatória. Para diminuir esses problemas e reduzir o espaço de busca são utilizadas regras, que foram desenvolvidas a partir da observação de resultados típicos⁽²⁾, com o objetivo que estas forneçam uma orientação sobre como resolver um problema particular. Essas regras são denominadas de regras heurísticas. Por exemplo, a afirmação de que “substâncias voláteis são constituintes de baixo peso molecular” é uma heurística, pois não define que estrutura a substância apresenta, nem como sintetizá-la, mas auxilia na redução do espaço de busca durante a resolução de um problema⁽³⁾.

Vários tipos de problemas são abordados por sistemas especialistas, principalmente nas áreas científicas e tecnológicas, como por exemplo, na área de Geologia, o programa PROSPECTOR⁽⁴⁾ fornece assessoria na prospecção de petróleo e minerais, na medicina o sistema MYCIN⁽⁵⁾ realiza o diagnóstico de doenças infecciosas bacterianas, pois apresenta grupos de regras heurísticas que incluem sintomas, diagnósticos confirmados e excluídos, sugestões e propostas de exames e terapias adicionais e que tipos de tratamento e medicamentos devem ser utilizados. Em Química, na área de síntese orgânica, podemos destacar os programas CAMEO⁽⁶⁾, que faz a previsão lógica dos produtos de reações orgânicas, e o LHASA⁽⁷⁾, que por retrossíntese prevê quais os reagentes de partida que devem ser utilizados para a síntese de uma substância. Na área de determinação estrutural, podemos citar os sistemas DENDRAL⁽⁸⁾, ACCESS⁽⁹⁾, DARCE/EPIOS⁽¹⁰⁾ e SpecInfo⁽¹¹⁾.

O objetivo desse trabalho é, a partir do sistema especialista SISTEMAT, criar os módulos de reconhecimento de esqueletos e determinação estrutural de monoterpenos e iridóides.

II - SISTEMAS ESPECIALISTAS EM DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL

Nas últimas décadas, a sofisticação dos aparelhos de ressonância magnética nuclear possibilitaram a aquisição de um grande número de dados espectroscópicos de substâncias de origem natural e sintética. No entanto, a eficiência do processo não é determinada apenas através da velocidade com que são gerados os dados, mas, principalmente, através da rapidez com que se obtêm respostas aos problemas analíticos. Desta forma, o ponto fundamental para laboratórios que trabalham com determinação estrutural, está na interpretação dos dados obtidos. Para tentar agilizar esta fase do processo, nos últimos trinta anos, tem sido criados inúmeros sistemas especialistas em determinação estrutural de substâncias.

2.1. O Sistema DENDRAL

O sistema DENDRAL⁽⁸⁾ teve sua origem em 1960, na Universidade de Stanford, quando o prof. Lederberg, interessado pela isomeria química, criou um algoritmo combinatorial⁽¹²⁾ capaz de gerar todas as estruturas possíveis a partir de uma dada composição química.

O sistema utiliza computadores de grande porte e dados provenientes de várias técnicas, como por exemplo, a espectrometria de massas (EM), no infra-vermelho (IV) e a ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H (RMN ^{13}C e RMN ^1H), e foi desenvolvido para auxiliar espectroscopistas nas investigações dos problemas de elucidação estrutural. Para atingir esta meta foram desenvolvidos programas que realizam as partes mais difíceis da análise estrutural, como a geração de estruturas e a previsão de propriedades espectrais para uma substância problema.

A metodologia utilizada por esse sistema consiste no método básico de “planejar-gerar-testar”, que são as fases distintas desenvolvidas pelo espectroscopista no processo de determinação estrutural : a interpretação dos dados, a geração e a avaliação das estruturas.

Na etapa de planejamento é essencial para a solução dos problemas que o usuário forneça os fragmentos subestruturais presentes e ausentes, que são inferidos a partir da análise dos dados químicos e espectrais do composto desconhecido. Na fase de geração de estruturas, o sistema utiliza o módulo gerador denominado GENOA⁽¹³⁾, que necessita da definição da fórmula molecular do composto e das restrições subestruturais da fase anterior, para gerar todos os isômeros possíveis a partir dos fragmentos. Esta fase é puramente combinatorial e exaustiva, de modo a garantir que todas as combinações sejam realizadas, portanto, o número de soluções e o tempo computacional é muito elevado.

Na etapa de testes, as estruturas geradas são avaliadas para exclusão de propostas improváveis. Esse procedimento é realizado confrontando as estruturas com bancos de dados de esqueletos de produtos naturais, no caso da substância ser de origem natural, ou através da previsão de espectros e comparação com os dados do espectro questionado.

Para exemplificar a aplicação do sistema em determinação estrutural⁽¹⁴⁾, foi utilizado o warburganal (Figura 1), um sesquiterpeno com esqueleto drimano, isolado de *Warburgia ugandensis*⁽¹⁵⁾, que apresenta fórmula molecular $C_{15}H_{22}O_3$. O usuário, nesse teste, forneceu os fragmentos estruturais presentes e ausentes no composto, Figura 2, inferidos a partir dos dados dos espectros de IV, RMN 1H e RMN ^{13}C , além da fórmula molecular, obtida a partir do espectro de massas.

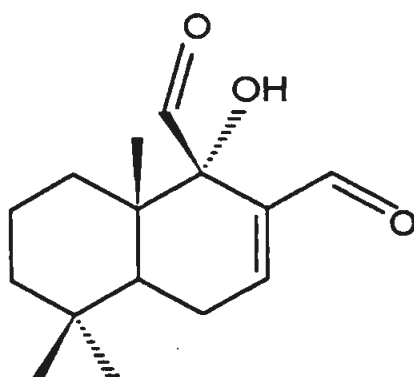


Figura 1. Estrutura do warburganal

FRAGMENTOS

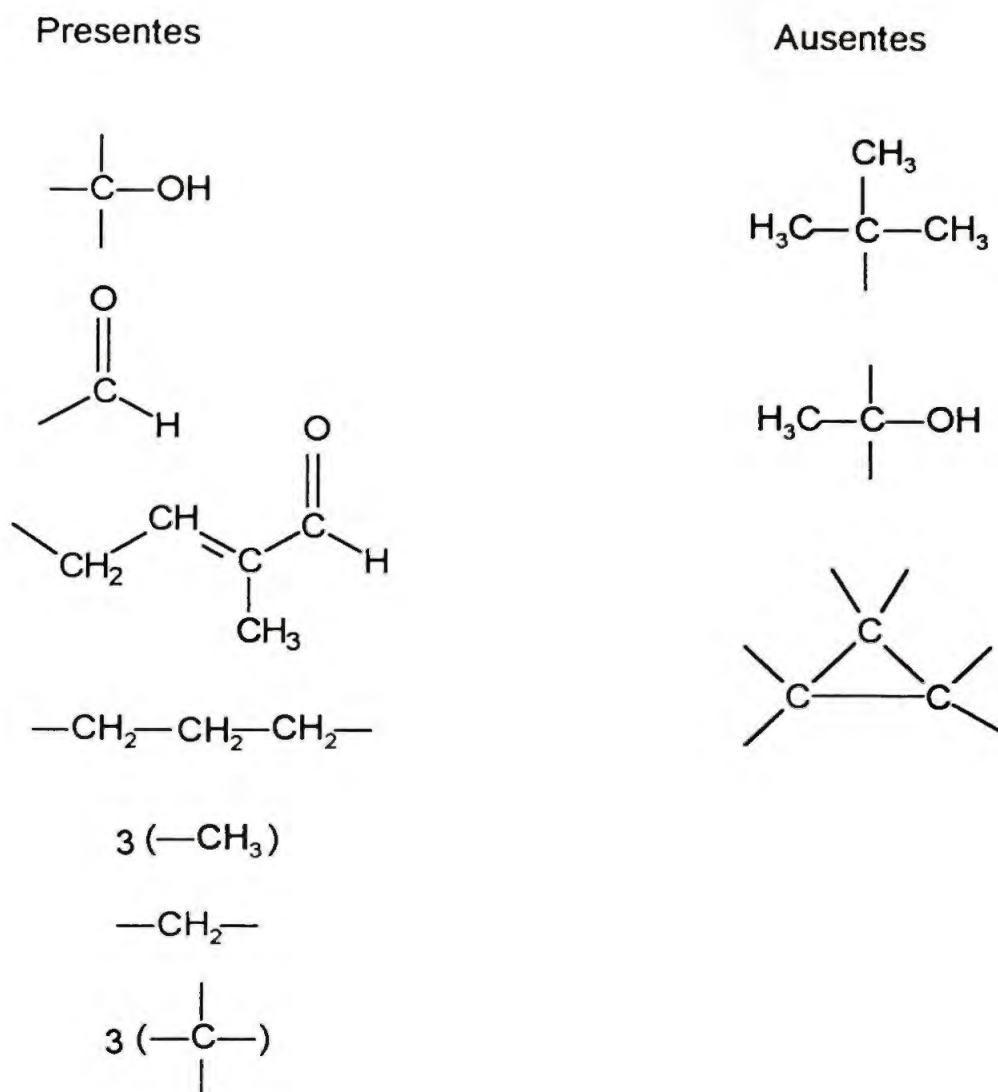


Figura2. Fragmentos estruturais fornecidos ao DENDRAL para gerar a estrutura do warburganal

A partir das restrições impostas, o programa gerou 42 estruturas, algumas totalmente incompatíveis com produtos naturais, mas dentre elas, a estrutura correta do warburganal. Após a geração completa das estruturas, estas são transferidas para o programa STRCHK⁽¹⁴⁾ que as avalia. Esse programa, através do módulo SURVEY, examinou se as estruturas incorporavam esqueletos ou feições (fragmentos de esqueletos) de produtos naturais. De todas as substâncias geradas, apenas uma incorporava um esqueleto completo de produto natural, e esta correspondia à estrutura do warburganal. As substâncias geradas também foram avaliadas através da comparação dos espectros de massas e de RMN ¹³C reais com os previstos, e nos dois casos, a primeira substância na escala de similaridade correspondia à estrutura do warburganal.

2.2. O Sistema SpecInfo

O sistema de informação espectroscópica multidimensional SpecInfo tem sido desenvolvido desde 1970, pela BASF, como uma ferramenta para auxiliar o espectroscopista analítico, visto que a automatização dos laboratórios espectroscópicos e analíticos geraram, durante as últimas décadas, um número maior de espectros que necessitam ser avaliados rapidamente e a um custo mínimo. Esse sistema encontra-se em sua terceira versão, utilizando uma interface gráfica do tipo X-Windows e sendo executado em estações de trabalho^(11,16).

A base de dados do SpecInfo apresentava, em 1990, 16.000 espectros de massas, 110.000 espectros de RMN¹³C, 15.000 espectros de RMN ¹¹B, ¹⁵N, ¹⁷O, ¹⁹F e ³¹P e 20.000 espectros de IV⁽¹¹⁾. Para assegurar a confiabilidade do SpecInfo, cada espectro a ser incluído na base de dados passa por uma rotina de controle de qualidade, que realiza testes automatizados e também uma inspeção final de um espectroscopista experiente, de modo que espectros de baixa qualidade sejam descartados antes de contaminar a base de dados.

O SpecInfo tem como princípio a idéia que ambientes químicos de um determinado átomo em uma molécula influenciam as suas propriedades. Baseado nesse princípio, foi construído um sistema de codificação de subestruturas utilizando o código HOSE (Hierarchically Ordered Spherical Description of Environment)¹⁷. Esse código caracteriza o ambiente de cada átomo esfericamente ao redor de um centro específico de interesse, isto é, a partir de um nó central são descritos todos os átomos que o circundam até a terceira esfera, desta forma, os efeitos sobre acoplamento e deslocamento químico do átomo central fazem parte da informação calculada e armazenada para qualquer átomo na base de dados.

O resultado desse processo é um “estoque” de ambientes químicos de átomos, cuja aplicação não está limitada a classes específicas de substâncias, uma vez que cada átomo da base de dados está correlacionado com um padrão espectral, é possível prever o espectro de uma substância, pois cada átomo será convertido automaticamente em uma lista de códigos HOSE, e através de uma busca na biblioteca de RMN ¹³C, será fornecido

um deslocamento químico para cada código HOSE da lista, portanto, um deslocamento químico para cada átomo de carbono da substância.

Recentemente, foi criado um novo módulo para o sistema SpecInfo, denominado de SpecSolv⁽¹⁸⁾. Esse módulo trabalha exclusivamente com RMN ¹³C e não necessita de informações adicionais provenientes de outras fontes espectroscópicas como o IV, EM e RMN ¹H. A elucidação estrutural com o SpecSolv é dividida em três etapas:

1. Aquisição do espectro de RMN ¹³C-DEPT experimental e extração dos deslocamentos químicos, multiplicidades e intensidades.
2. A procura de subspectros em uma biblioteca de correlações subestruturasubespectro (SSC) e geração de uma lista com os melhores resultados.
3. Reunião das subestruturas, através da sobreposição destas, seguido de um passo de validação das subestruturas intermediárias e do resultado final.

A Base de Dados do SpecSolv

A base de dados do SpecSolv contém mais de 400.000 subestruturas geradas a partir dos códigos HOSE de terceira esfera e mais de 100.000 a partir de códigos HOSE de segunda esfera. Esses SSC foram originados a partir da base de dados do SpecInfo que, atualmente, apresenta mais de 200.000 espectros de RMN ¹³C. Cada SSC apresenta uma informação estrutural completa (subespectros, matriz de conectividade e código HOSE para todos os átomos) e dos átomos de carbono todos parâmetros de RMN ¹³C (deslocamento químico, multiplicidade e intensidade).

A Procura de Subespectros

A procura de subspectros consiste na comparação de todos subspectros da base de dados de SSC com o espectro problema. Durante a busca, somente são selecionados SSC com deslocamento químico, multiplicidades e intensidades dentro da faixa definida pelo usuário. As subestruturas selecionadas são então classificadas de acordo com um

fator de comparação que indica o desvio médio, em ppm, dos deslocamentos químicos entre as SSCs e o espectro problema.

O SpecSolv não requer o conhecimento dos tipos de átomos do espectro questionado, mas restrições de heteroátomos multivalentes, como por exemplo, N, P e S, reduzem o número de SSCs propostos e, conseqüentemente, o tempo computacional.

O Gerador de Estruturas

As subestruturas provenientes do processo de busca de SSC são interligadas pela sobreposição dos átomos comuns as duas subestruturas. A maior subestrutura gerada é então validada com uma nova previsão espectral, baseado nos SSCs. Se o espectro previsto for compatível com o espectro questionado, a subestrutura gerada é aceita e utilizada como novo ponto de partida, até que todas as subestruturas sejam sobrepostas com a subestrutura de partida e/ou todos os deslocamentos químicos do espectro problema estejam completamente atribuídos. Caso o espectro previsto não seja compatível com o questionado, a subestrutura gerada é rejeitada, e o processo inicia-se com a escolha da próxima subestrutura melhor classificada. O processo de geração de estruturas do SpecSolv é descrito no fluxograma apresentado na Figura 3.

Vale observar que durante o processo de sobreposição das subestruturas individuais, os deslocamentos químicos da subestrutura resultante ficam disponíveis na memória central do computador, assim um novo subspectro pode ser gerado pela simples combinação dos subspectros originais de uma forma rápida, pois não é necessário o acesso a uma base de dados.

A validação instantânea das estruturas intermediárias é uma das principais diferenças entre o SpecSolv e outros programas geradores de estruturas, que realizam a validação de estruturas somente após a geração da molécula inteira. Esse processo no SpecSolv torna o espaço de solução significativamente menor, o que acarreta uma redução crucial do tempo computacional quando comparado a outros programas convencionais.

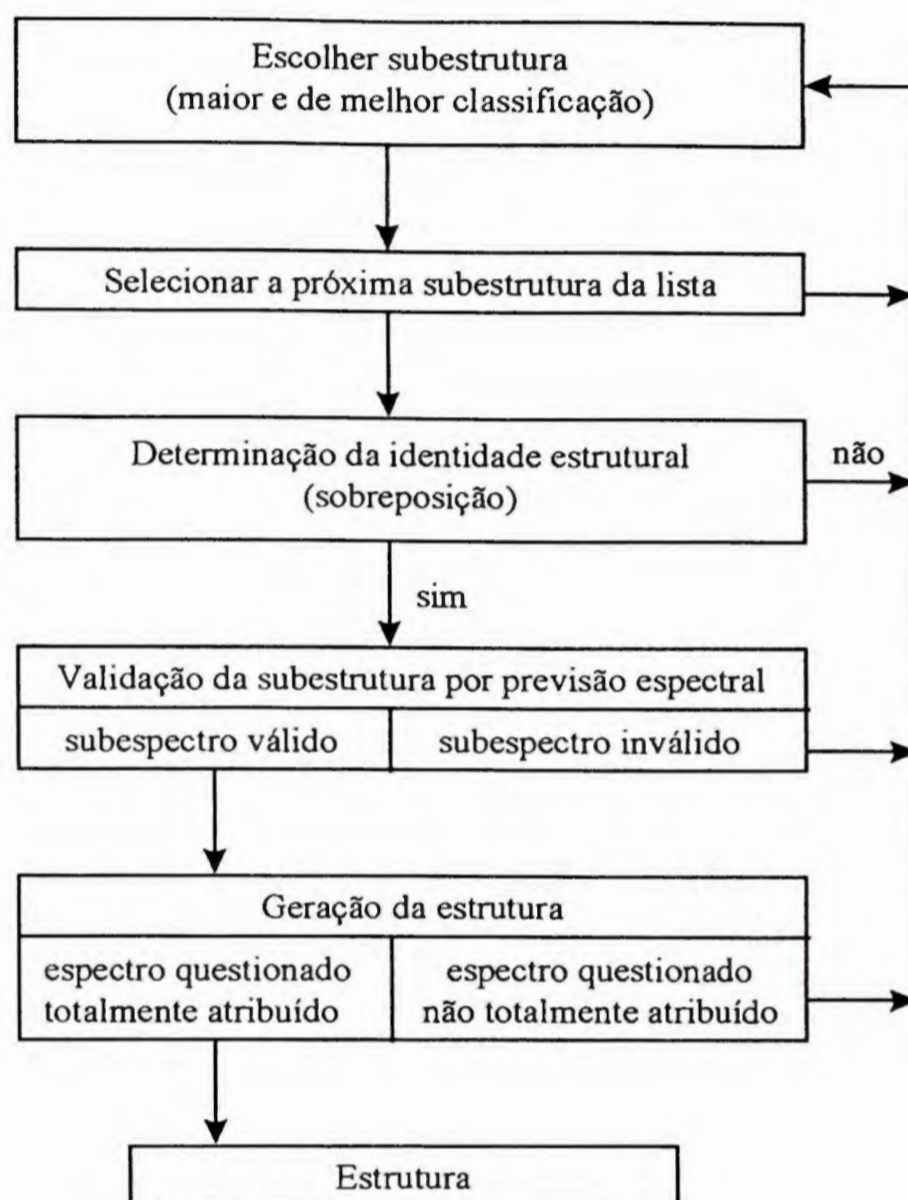


Figura 3. Fluxograma do processo de geração de estruturas do SpecSolv

Exemplos

Para verificar o potencial do SpecSolv como uma ferramenta no campo da determinação estrutural, foram submetidas a testes as substâncias uspalatina⁽¹⁹⁾ e 15-oxo-23,24-diidrocurbitacina F⁽²⁰⁾, apresentadas, respectivamente, nas Figuras 4 e 5.

A elucidação estrutural da uspalatina foi realizada automaticamente pelo SpecSolv, em um computador VAX 6610, em menos de três minutos. Os dados de entrada, fornecidos ao programa, foram os deslocamentos químicos, multiplicidades e intensidades dos sinais do espectro de RMN ¹³C e foi atribuído um valor máximo do tipo C₁₀₀H₁₀₀O₁₀₀N₁₀₀ para a fórmula molecular. Para minimizar o tempo computacional, também foi estimado o número de átomos de nitrogênio próximo do valor real. A busca de subespectros resultou em 150 subestruturas, através das quais o gerador construiu apenas

uma molécula que apresentou espectro previsto compatível ao experimental com um fator de comparação de 0,448. A estrutura gerada correspondia a estrutura correta da uspalatina.

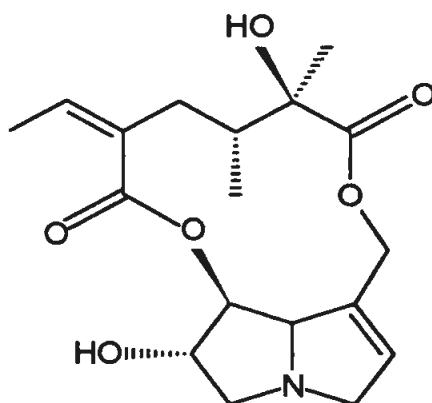


Figura 4. Estrutura da uspalatina

Para a estrutura da 15-oxo-23,24-diidrocurbitacina F, o SpecSolv encontrou 1118 SSCs para o espectro experimental, contudo o gerador de estruturas apresentou, em menos de três minutos, duas propostas estruturais, ambas com bons fatores de comparação e compatíveis ao espectro problema. No entanto, uma das estruturas foi descartada por apresentar um sistema cíclico com uma ponte incomum. A estrutura resultante correspondia à substância correta apresentada na Figura 5. Nos dois exemplos, o sistema não forneceu as estereoquímicas dos compostos.

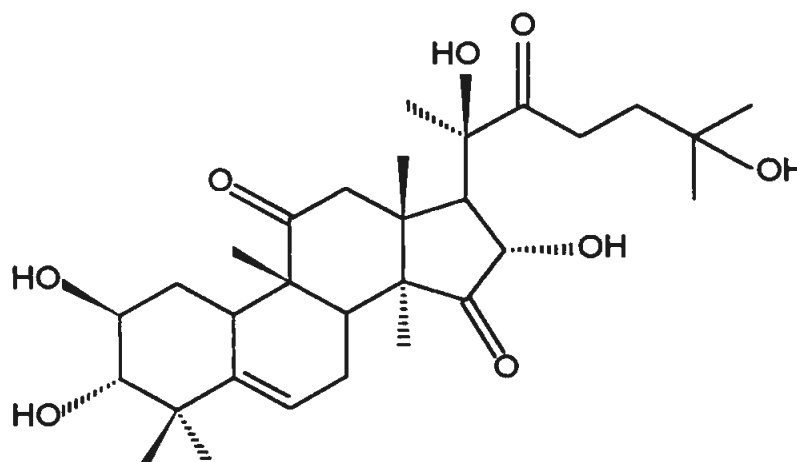


Figura 5. Estrutura da 15-oxo-23,24-diidrocurbitacina F

Limitações do SpecSolv

O módulo SpecSolv é capaz de gerar estruturas e prever espectros para substâncias com massa até aproximadamente 1000Da e que apresentem somente átomos de C, H, N, O, S, P e X. Moléculas maiores podem requerer um tempo computacional muito grande devido o número de possibilidades combinatoriais para sobrepor as subestruturas. Além disso, o sistema somente é capaz de elucidar estruturas que possam ser descritas pela sobreposição de subestruturas, portanto, não é possível a resolução de componentes individuais de uma mistura com o sistema.

A previsão de deslocamentos químicos do sistema é afetada negativamente pelo efeito do solvente ou influências estereoquímicas, uma vez que o sistema não apresenta informações estereoquímicas e não descreve efeitos configuracionais. Como qualquer outro sistema que utilize esse tipo de dado, o SpecSolv depende crucialmente da qualidade e diversidade da base de dados de correlações subestrutura-subespectro.

2.3. O Sistema Especialista SISTEMAT

O sistema especialista SISTEMAT^(21,22) desenvolvido no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, a partir de 1988, tem por objetivo auxiliar pesquisadores da área de produtos naturais no processo de determinação estrutural de substâncias e em estudos quimiotaxonômicos, sendo esses ainda pouco explorados pelo sistema.

Inicialmente, foram desenvolvidas técnicas de codificação das substâncias, isto é, de representação das moléculas e de arquivamento dos dados relacionados a estas. Posteriormente, foram criados vários programas aplicativos para determinação estrutural utilizando dados de diversas fontes espectroscópicas aliados a dados botânicos.

O processo de codificação de estruturas era, inicialmente, manual e a criação da base de dados requeria vários programas, o que tornava o processo muito lento e passível de erros. Em 1992, com a criação do programa CODISIS⁽²³⁾, a codificação das substâncias passou a ser semi-automática e solicitava do usuário somente a definição da seqüência da numeração da cadeia carbônica da substância a ser codificada. Atualmente, esse programa

foi aperfeiçoado e recebeu o nome de DATASIS, o qual realiza a codificação totalmente automática. O reflexo imediato desta automatização foi o aumento na velocidade de arquivamento dos dados e a diminuição do número de erros.

O SISTEMAT tem sua aplicação voltada para a química de produtos naturais, sendo assim, informações como a classe química da substância e o tipo de esqueleto carbônico, que são pontos-chave no processo de determinação estrutural, foram considerados e introduzidos na base de dados, portanto cada substância arquivada no sistema apresenta, além dos dados espectrais obtidos, informações como a classe química, o tipo de esqueleto e a origem botânica (família, gênero e espécie) da substância. Também foram desenvolvidos programas que auxiliam na busca de faixas de deslocamentos químicos de RMN ^{13}C característicos dos diversos tipos de esqueletos e/ou subesqueletos, pois a utilização desse conceito durante a etapa de geração de estruturas, restringe o número de propostas estruturais, evitando assim uma possível explosão combinatória, quando as moléculas analisadas são muito complexas, como por exemplo, diterpenos, triterpenos, esteróides e alcalóides, além de resultar em um tempo computacional menor.

Uma das grandes e principais vantagens do SISTEMAT, em relação a outros sistemas especialistas em determinação estrutural, é que ele possui um sistema de codificação estrutural e compactação de dados extremamente eficiente, possibilitando assim a utilização de microcomputadores em ambiente DOS, enquanto que os demais sistemas são executados em computadores de grande e médio porte. Isto faz com que o sistema possa ser utilizado por qualquer usuário que tenha disponível um microcomputador. Esse método de codificação também permite que o próprio sistema descubra informações químicas das substâncias como grupos funcionais, massa e fórmula molecular e número de oxidação, a partir da estrutura codificada.

No grupo de pesquisa que trabalha com o SISTEMAT, o crescimento da base de dados se dá por classes químicas, de modo que cada pessoa do grupo trabalhe com substâncias afins e de interesse. Atualmente, o SISTEMAT apresenta um total de 11.000 espectros de RMN ^{13}C , 1.900 de RMN ^1H , cerca de 1.700 espectros de massas e 23.000 ocorrências de produtos naturais, tendo sido estudadas as seguintes classes químicas de substâncias : monoterpenos⁽²⁴⁾ e iridóides (estudados nesse trabalho), sesquiterpenos

lactonizados⁽²⁵⁾ e não-lactonizados⁽²⁶⁾, diterpenos⁽²⁷⁾, triterpenos⁽²⁸⁾, esteróides⁽²⁹⁾ e flavonóides⁽³⁰⁾. Futuramente, outras classes químicas tais como, cumarinas, lignóides e os diversos tipos de alcalóides serão acrescentados à base de dados.

Recentemente, foi desenvolvido o programa gerador de estruturas do SISTEMAT, denominado SISGER,⁽³¹⁾ que utiliza informações como a fórmula molecular, o tipo de esqueleto, inferido a partir dos outros programas do sistema que serão descritos posteriormente, e um banco de dados de subestruturas com a descrição dos tipos de carbonos em diversos ambientes químicos. Estas subestruturas são denominadas de ELCOs⁽³²⁾ (ambientes que são limitados, concêntricos e ordenados) e são geradas a partir dos bancos fonte do SISTEMAT. O processo de geração de estruturas inicia-se com a informação do tipo de esqueleto, determinado anteriormente, e ocorre através da sobreposição progressiva dos ELCOs.

Os programas do SISTEMAT estão divididos em dois grupos distintos : os programas de criação de bancos de dados e os programas aplicativos. Esses programas foram escritos, inicialmente, em linguagem FORTRAN e os mais recentes em PASCAL. Esses já foram testados com sucesso em outros trabalhos e teses⁽²⁴⁻³⁰⁾ e serão agora aplicados à base de dados de monoterpenos e iridóides, assim como serão testados novos programas desenvolvidos, como por exemplo, os programas HIMACH, MACRONO, REGRAS, e os sistemas MONOREG e IRIDREG.

III - METODOLOGIA

3.1. A Revisão Bibliográfica

Os bancos de dados foram construídos a partir de um levantamento bibliográfico dos dados espectrais e botânicos de monoterpenos e iridóides publicados nos periódicos “Phytochemistry” e “Planta Médica”, no livro “CRC - Handbook of Terpenoids - Monoterpenoids” e nas referências, disponíveis no IQ-USP, citadas no “Chemical Abstracts” (1970-1997) através das palavras-chave “monoterpen*” e “iridoid*”. No caso específico da base de dados de iridóides, somente foram arquivadas, até o momento, as ocorrências botânicas obtidas após o ano de 1980.

3.2. A Organização dos Bancos de Dados

Os dados obtidos através da revisão bibliográfica foram transferidos para fichas apropriadas (Figura 6) e, posteriormente, arquivados em bancos de dados.

Os monoterpenos que apresentam anéis ciclopentano e pirano são denominados de iridóides. Para a construção dos bancos de dados foi considerada a separação típica de monoterpenos e iridóides, visto que, os iridóides são substâncias de interesse quimiotaxonômico, pois apresentam um alto grau de oxidação e distribuição restrita à algumas ordens consideradas mais evoluídas do reino vegetal⁽³³⁻³⁵⁾.

Os dados físico-químicos que foram introduzidos são RMN ¹³C e RMN ¹H para monoterpenos e iridóides, e espectros de massas para monoterpenos. Os solventes utilizados na obtenção dos espectros também foram considerados no armazenamento dos dados, sendo que a maioria dos monoterpenos foram analisados em CDCl₃ e os iridóides em CD₃OD ou D₂O. Para a realização das análises todos os dados foram agrupados e para a obtenção de deslocamentos químicos característicos de esqueletos ou subesqueletos foi padronizada uma numeração para cada tipo de esqueleto carbônico que não necessariamente é a numeração biogenética. Isto deve-se ao fato de serem encontradas na literatura diferentes numerações para um mesmo tipo de esqueleto.

FICHA Nº :
 FAMÍLIA :
 GÊNERO / ESPÉCIE:
 REFERÊNCIA:

SUBSTANCIA Nº:	Parte da planta:
	Local de coleta:

RMN 13C :		Vetor diag. :		E.M.:	I.V.:
1.	21.	1.	21.		
2.	22.	2.	22.		
3.	23.	3.	23.		
4.	24.	4.	24.		
5.	25.	5.	25.		
6.	26.	6.	26.		
7.	27.	7.	27.		
8.	28.	8.	28.		
9.	29.	9.	29.		
10.	30.	10.	30.		
11.	31.	11.	31.		
12.	32.	12.	32.		
13.	33.	13.	33.		
14.	34.	14.	34.		
15.	35.	15.	35.		
16.	36.	16.	36.		
17.	37.	17.	37.		
18.	38.	18.	38.		
19.	39.	19.	39.		
20.	40.	20.	40.		

3.3. Programas de Criação de Bancos de Dados

3.3.1. O Programa DATASIS

O programa DATASIS⁽²⁵⁾ realiza a codificação automática das substâncias a partir do desenho da estrutura da molécula na tela do computador.

Ao iniciarmos o programa DATASIS é apresentada uma tela “solicitando” o nome do arquivo de banco fonte, que é um banco de dados onde as estruturas das substâncias e seus dados obtidos da literatura serão inicialmente armazenados. A seguir serão “solicitados” os nomes dos arquivos de esqueletos e substâncias. No arquivo de esqueletos encontram-se gravados os desenhos dos esqueletos encontrados na revisão bibliográfica, desta forma o processo de entrada de uma nova substância é agilizado e facilitado, pois o esqueleto base da estrutura já está desenhado, o mesmo ocorrendo para o arquivo de substâncias. Logo em seguida, o programa apresenta a tela do menu principal (Figura 7).

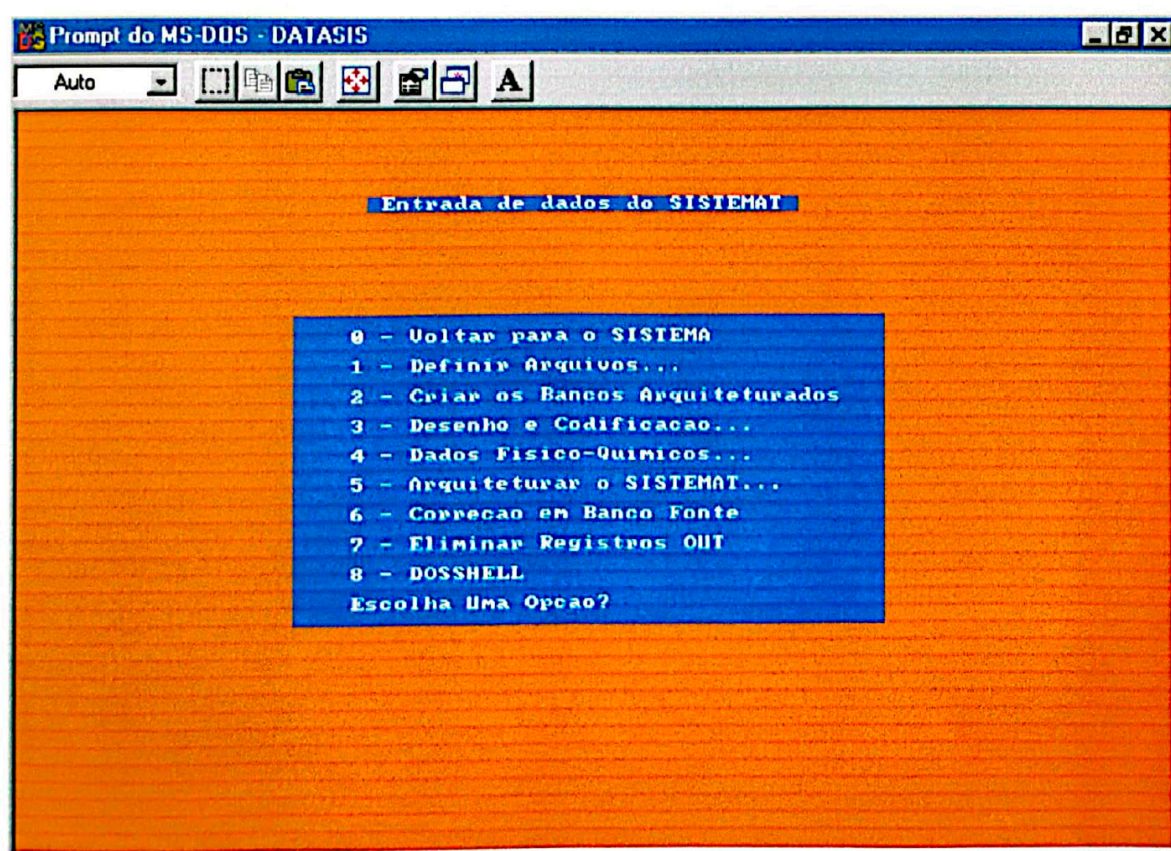


Figura 7. Tela do menu principal do programa DATASIS

Através das opções 0 e 8 pode-se voltar ao Sistema Operacional, sendo que pela opção 0 a volta é definitiva, de forma que para iniciar-se o programa é necessário definir-se, novamente, os arquivos de banco fonte, de substâncias e de esqueletos, já a opção 8 permite que a saída para o Sistema Operacional seja temporária de forma que para retornar-se ao programa não existe a necessidade da definição dos arquivos, pois o programa volta, automaticamente, para a tela do menu principal. A opção 1 serve para redefinir arquivos de banco fonte, de substâncias ou de esqueletos, no caso em que na definição inicial esta tenha sido feita de forma errônea.

A opção 3 permite a entrada de uma nova substância. Para que esta ocorra, inicialmente, deve-se fornecer o nome trivial, que é usado para verificar se a substância já existe no banco de dados. Caso não exista nome trivial o programa pode reconhecer se uma substância já está arquivada usando um identificador matemático, que será discutido posteriormente. Em caso negativo, o programa solicita o número da ficha (Figura 6) na qual os dados foram arquivados e apresenta a tela de desenho, Figura 8, onde encontra-se as opções para manipulação dos arquivos e os símbolos utilizados para representação dos átomos e ligações.

Após o desenho da substância, o programa realiza automaticamente a codificação da estrutura. A representação de uma substância para ser compreendida pelo computador, precisa ser traduzida em uma linguagem matemática. Esse processo é denominado de codificação molecular⁽²¹⁾.

No método adotado pelo SISTEMAT, a molécula é tratada com um grafo, isto é, uma interligação entre pontos, chamados nós (representados pelos átomos da molécula), através de vértices (representados pelas ligações químicas). Como existem vários tipos de átomos e ligações químicas, o grafo é chamado de ponderado, e aos átomos e ligações foram atribuídos pesos arbitrários, apresentados na Tabela 1.

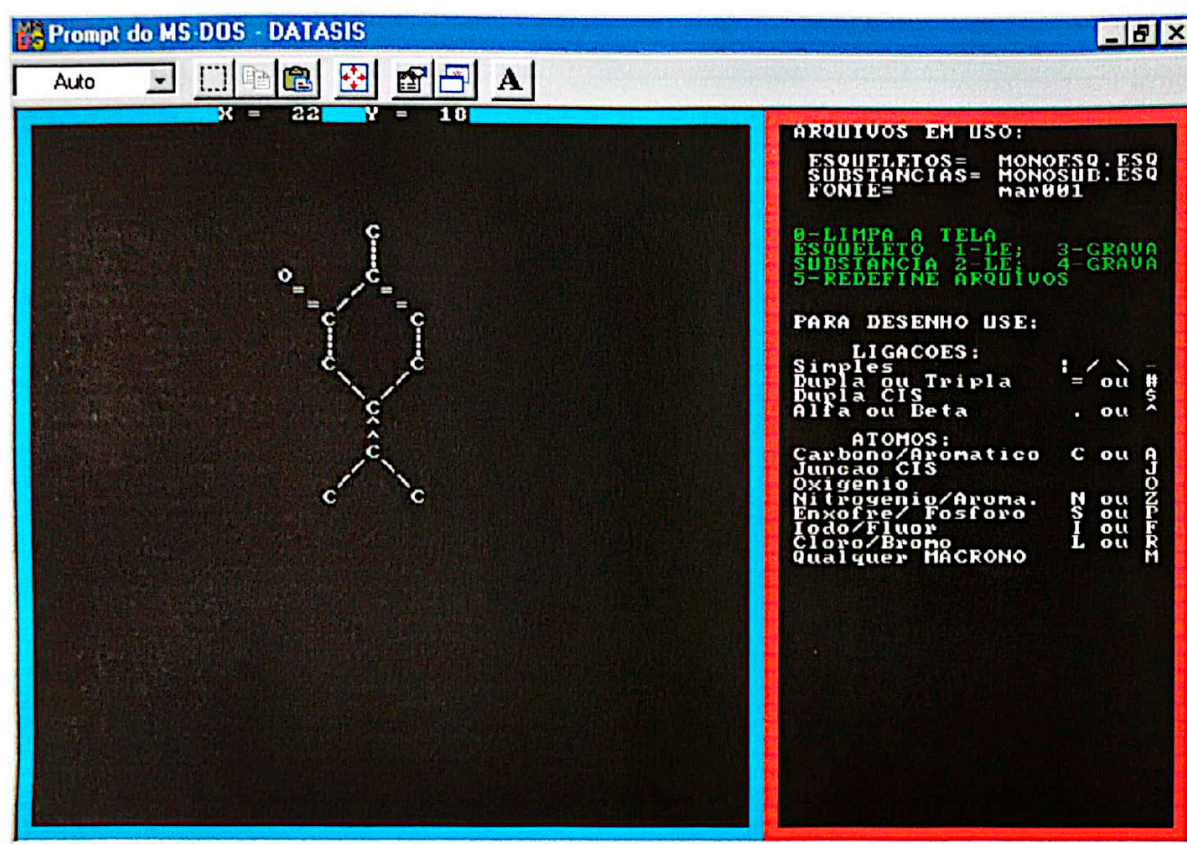


Figura 8. Tela de desenho do programa DATASIS

Tabela I. Tipos de átomos e ligações utilizadas no SISTEMAT

Átomos	Peso	Tipos de Ligações	Peso
Carbono	1	Nenhuma	0
Carbono Aromático	2	Simple	1
Oxigênio	3	Aromática	1
Nitrogênio	4	Dupla	2
Nitrogênio Aromático	5	Tripla	3
Flúor	6		
Cloro	7		
Bromo	8		
Iodo	9		
Enxofre	10		
Fósforo	11		

Para a representação do grafo, o recurso matemático mais simples a ser utilizado é a matriz topológica, que pode ser construída a partir do desenho e numeração dos átomos de uma estrutura. Os pesos dos átomos são representados na diagonal e na ordem em que foram numerados, e fora da diagonal, são representados os tipos de ligações entre os átomos. A seguir, é apresentada na Tabela 2, um exemplo da matriz topológica criada para a substância da Figura 9.

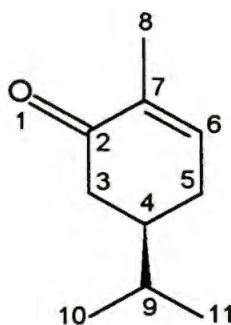


Figura 9. Substância utilizada para construção da matriz topológica

Tabela II. Representação da matriz topológica para a substância da Figura 9

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

Analisando a matriz topológica apresentada, o programa pode encontrar todas as informações estruturais da molécula, exceto a representação das ligações alfa e beta, ligações transanulares de conformação cis e os substituintes comuns em produtos naturais, como por exemplo, acetato, tiglato e isobutirato. Estas informações são codificadas em quatro vetores distintos que são, posteriormente, associados à matriz.

Todavia, o armazenamento da matriz topológica e dos vetores ocuparia um grande volume de memória do computador, contrariando o principal objetivo dos idealizadores do SISTEMAT, que é a maior compactação de dados possível. Desta forma, para esse problema ser solucionado, utilizou-se a técnica do vetor reduzido, cuja aplicabilidade só foi possível pois a maioria dos elementos da matriz são nulos. Esta técnica consiste na criação de um vetor que define a seqüência de valores e posições dos elementos não nulos da matriz, que foi denominado de vetor nó. Os passos que serão descritos a seguir são realizados, atualmente, pelo programa automaticamente, mas no início do SISTEMAT esses eram realizados manualmente. Para a construção do vetor nó foi criado um método de codificação arbitrário, através do qual a substância é numerada respeitando as seguintes regras⁽²¹⁾ :

A - Inicialmente, são numerados os nós monoatômicos, esses são átomos ligados por uma única ligação a um único átomo que pertence a uma cadeia (Fig.11, átomos 01, 02, 03 e 04).

B - A numeração deve ser adequada para que o programa possa encontrar as ligações alfa e beta. Assim, foi estabelecido que se um átomo estiver em posição alfa, o programa irá considerar que todas as suas ligações com átomos de maior numeração serão alfa, o mesmo sendo aplicado às ligações beta.

Após a numeração da estrutura, a próxima etapa é a elaboração do vetor nó, que deverá apresentar, seqüencialmente, os seguintes dados :

1. Inicialmente serão indicados os números iniciais e finais de cada cadeia (Fig.11, átomos 05 e 11)
2. Precedido por -1 é indicado, em ordem numérica dos nós monoatômicos, o número dos átomos aos quais esses estão ligados (Fig.11, -107061111), seguidos dos números dos átomos das ligações extras da cadeia principal, isto é, dos átomos com numeração não sequencial que estão interligados (Fig.11, 0510)
3. Precedido por -2 são indicados os heteroátomos através de seu número atômico e posições que ocupam (Fig.11, -20802).

4. Precedido por -3 são indicadas as posições dos átomos das ligações duplas (Fig.11, -302060708).
5. Precedido por -4, indica-se a posição de um átomo pertencente a cada ciclo aromático, uma vez que o programa é capaz de reconhecer os demais átomos do ciclo.
6. Precedido por -5 são indicadas as posições dos átomos das ligações triplas.
7. Precedidos por -6-1 são indicados os átomos que apresentam estereoquímica beta (Fig.11, -6-110), por -6-2 os átomos em alfa, por -6-3 os átomos com carga positiva e por -6-4 os átomos com carga negativa.
8. Precedidos por -7, indica-se os átomos da fusão cis de anéis.
9. Precedidos por -8 são indicados as posições e códigos dos substituintes.
10. Através de -9, o vetor nó é encerrado.

A partir do vetor nó, o programa reconhece os tipos de ligação, de átomos e as cadeias existentes na molécula. No entanto, ainda é necessário que esta seqüência numérica seja transformada, pelo computador, no desenho da estrutura da substância. Para tanto, as direções das ligações precisam ser indicadas. Esta informação é encontrada no vetor passos, apresentado após o vetor nó, onde, inicialmente, indica-se as coordenadas do átomo inicial da cadeia, de acordo com a sua posição na tela (Fig. 11, 1822) seguido das orientações das ligações que compõem a estrutura, codificadas de acordo com a Figura 10.

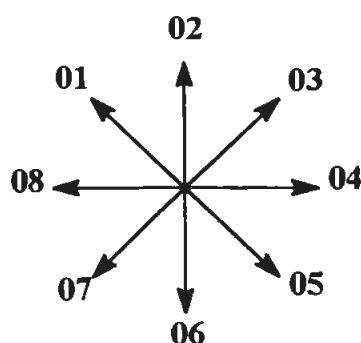


Figura 10. Direção das ligações do vetor passos

Após o desenho e codificação da substância, o programa DATASIS “solicita” a confirmação da mesma. Em caso negativo, o programa retorna para a tela de desenho (Figura 8), já em caso afirmativo, é apresentado o vetor completo da substância (vetor

As revistas foram definidas em um banco denominado de BREV. Nesse encontram-se os nomes das revistas que são utilizadas no levantamento bibliográfico, sendo que cada uma apresenta um código que já é conhecido pelo SISTEMAT. Ao término da leitura dos dados, o programa retorna à tela de entrada do nome trivial e uma nova substância poderá ser codificada.

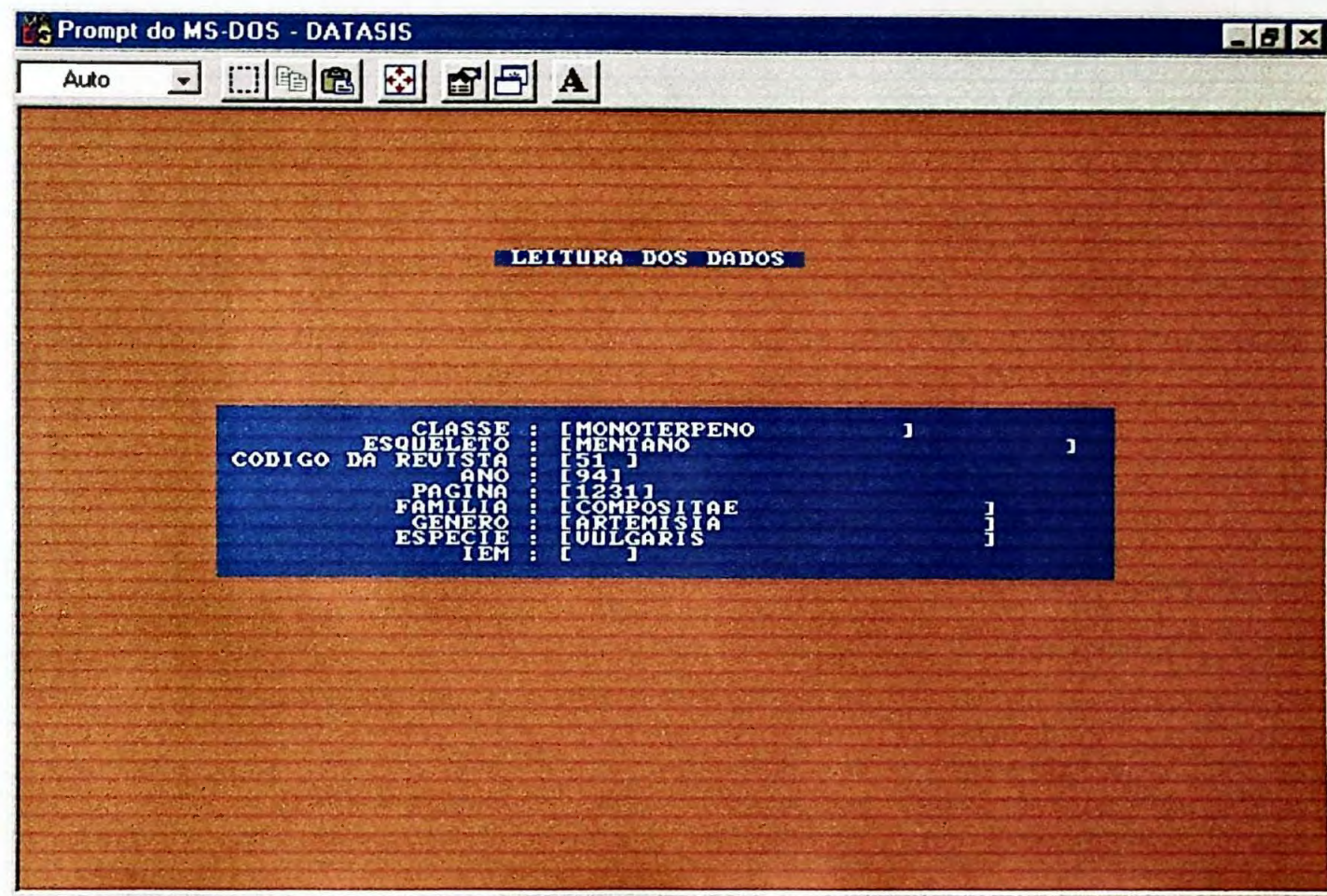


Figura 12. Tela de leitura dos dados do programa DATASIS

Em caso de entrada de algum dado errado, esses podem ser corrigidos através da opção 6 do menu principal do programa DATASIS (Figura 7), e, se for necessário, através da opção 7 pode-se eliminar, definitivamente, uma substância. Isto é necessário, normalmente, quando houver algum erro no desenho da estrutura, que não foi percebido durante a entrada dos dados.

3.3.2. O programa ARQUISIS

Após a codificação e arquivamento das estruturas, é necessário realizar-se a distribuição dos bancos-fonte utilizando-se o programa ARQUISIS. Nesse passo, ocorre a distribuição dos dados dos bancos-fonte em bancos interligados, descritos na Figura 13, e que apresentam apenas um tipo de dado. Com esse procedimento, o processo de busca de informações no sistema é agilizado, pois quando um determinado tipo de dado é pesquisado, a procura não é feita em toda a base de dados, mas sim nos bancos distribuídos que apresentam o dado requerido. Os bancos descritos na Figura 13 são criados a partir da opção 2 do menu principal do programa DATASIS, e a distribuição dos dados é feita através da opção 5. Somente após esse procedimento é que podem ser introduzidos os dados físico-químicos através da opção 4.

As bases de dados construídas contém as informações apresentadas na Tabela III. O número de substâncias com dados de RMN ^{13}C é diferente do número de espectros do banco de dados pois muitas vezes uma mesma substância apresentava dados de RMN ^{13}C em diferentes solventes. Os 158 tipos de esqueletos de monoterpenos e 30 tipos de esqueletos de iridóides são apresentados, respectivamente, nas Figuras 14 e 15.

Tabela III. Resumo das informações contidas nos bancos de dados de monoterpenos e iridóides

Número de:	Monoterpenos	Iridóides
Substâncias	2328	1315
Substâncias com RMN ^{13}C	1322	1190
Espectros de RMN ^{13}C	1369	1282
Esqueletos carbônicos	158	30
Espectros de Massas	597	---
Substâncias com RMN ^1H	679	802

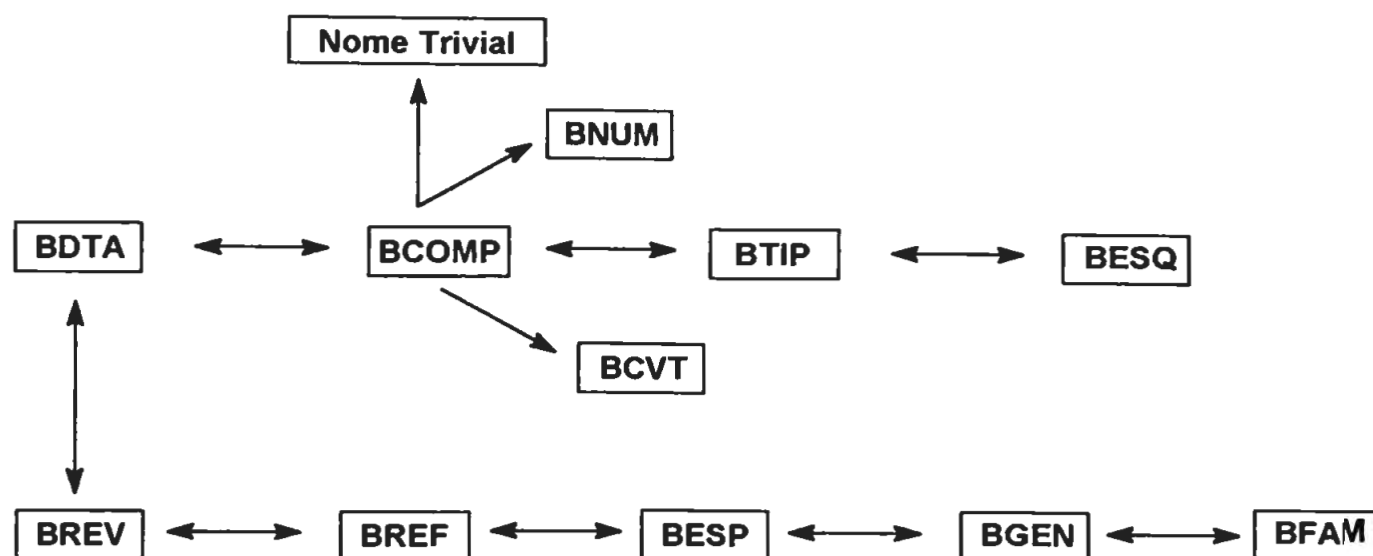


Figura 13. Esquema dos bancos distribuídos do SISTEMAT

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

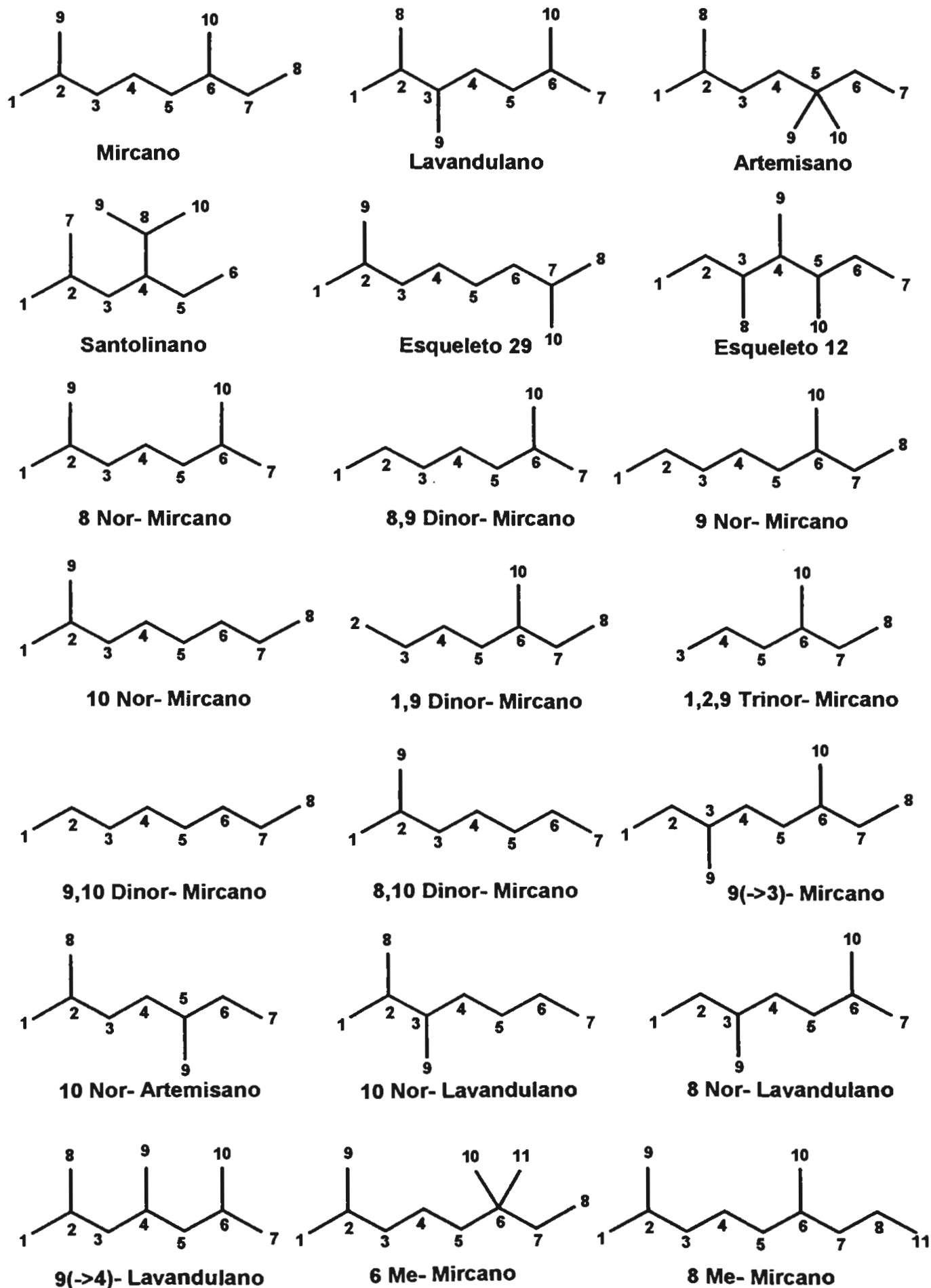


Figura 14. Esqueletos de monoterpenos presentes na base de dados

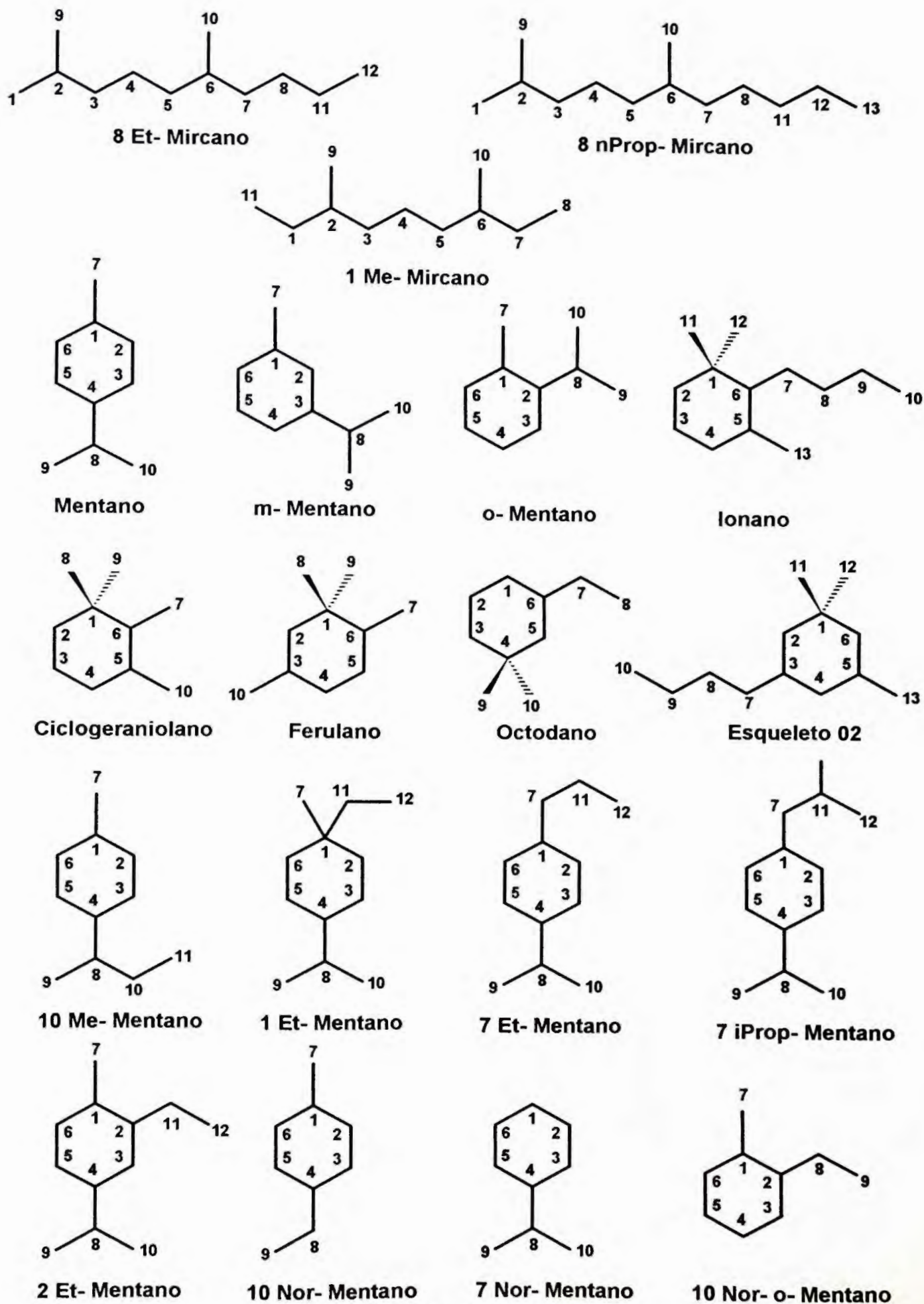


Figura 14. Continuação

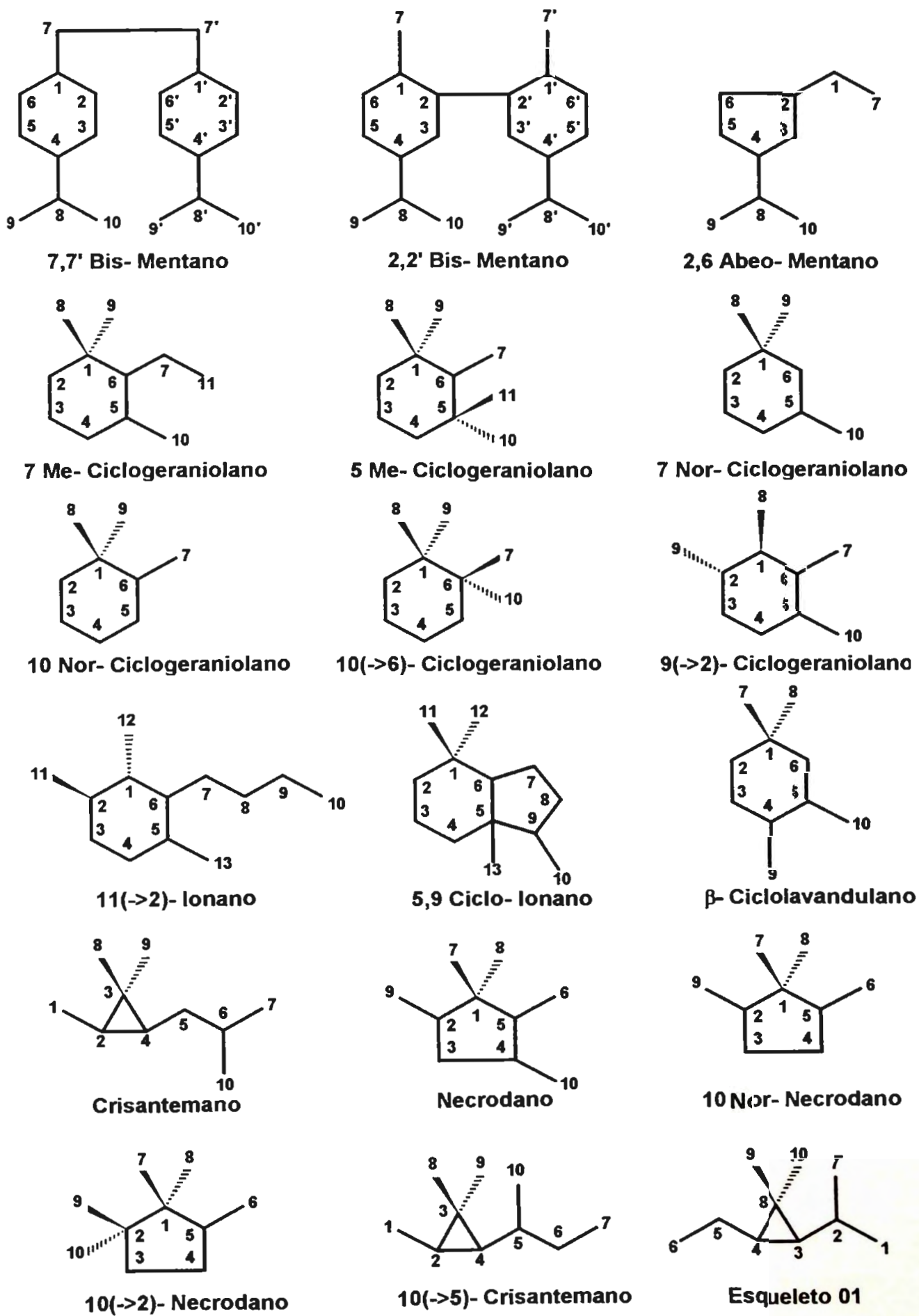


Figura 14. Continuação

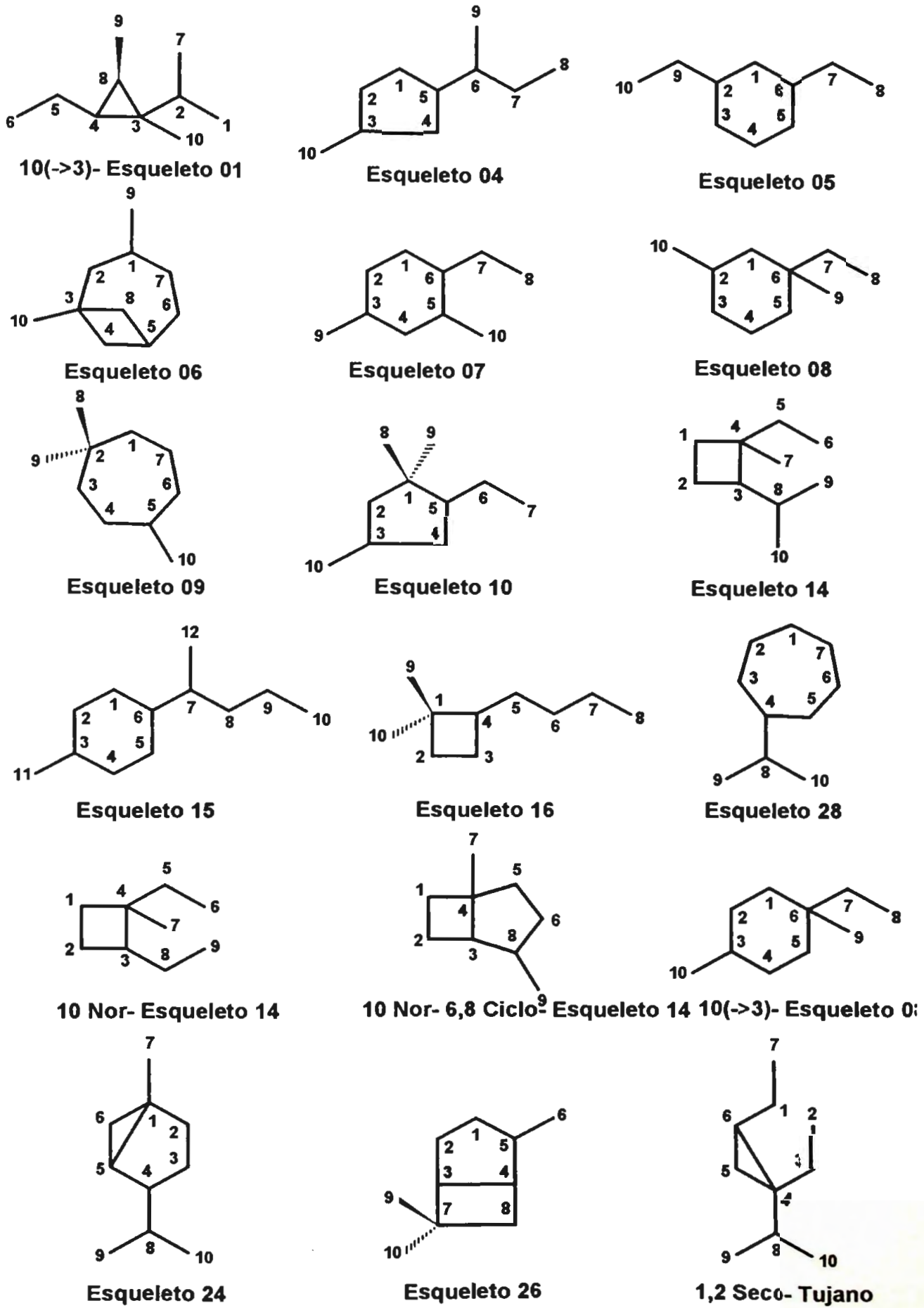


Figura 14. Continuação

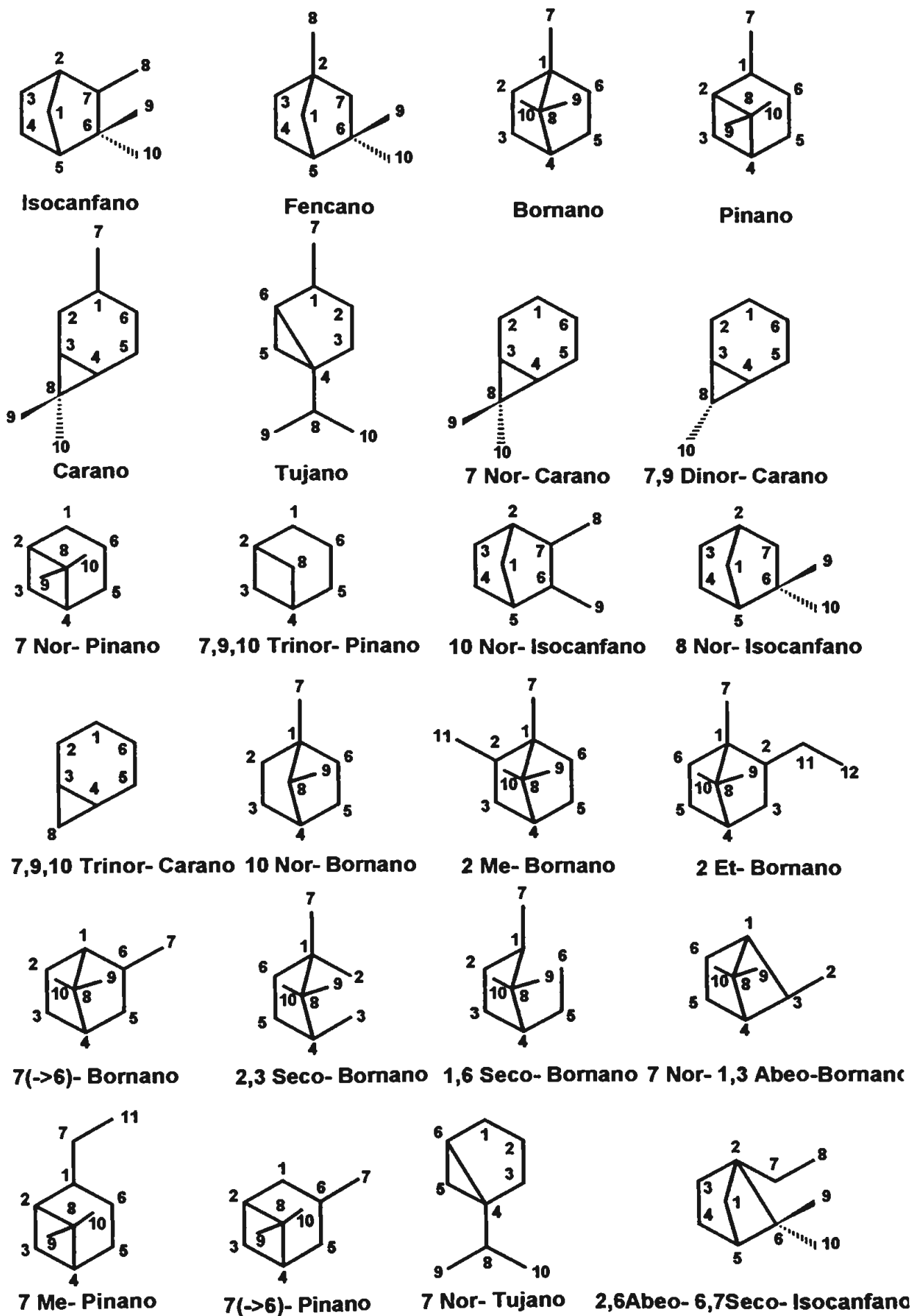
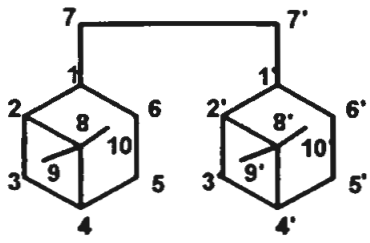
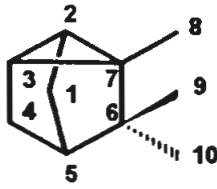


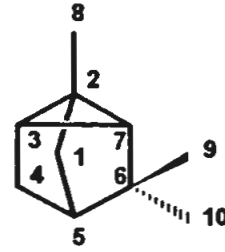
Figura 14. Continuação



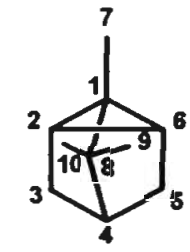
7,7' Bis- Pinano



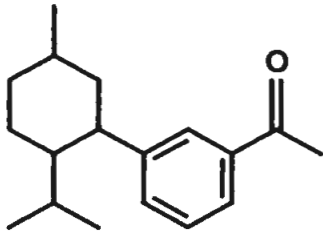
3,7 Ciclo- Isocanfano



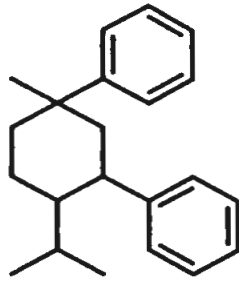
3,7 Ciclo- Fencano



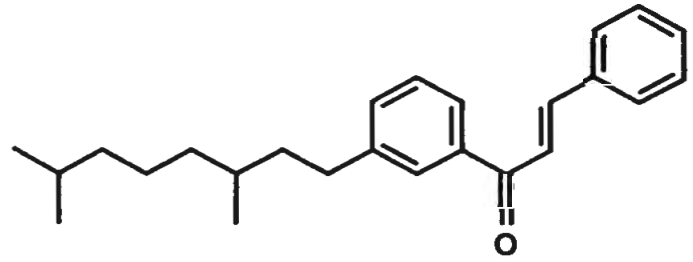
Triciclano



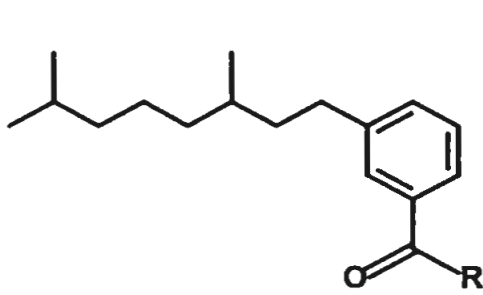
Esqueleto 03



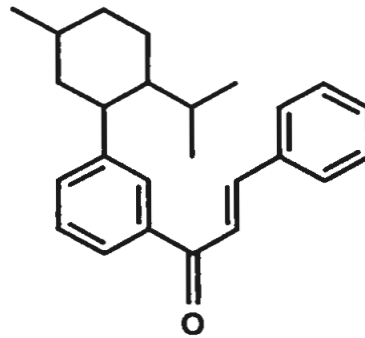
Esqueleto 11



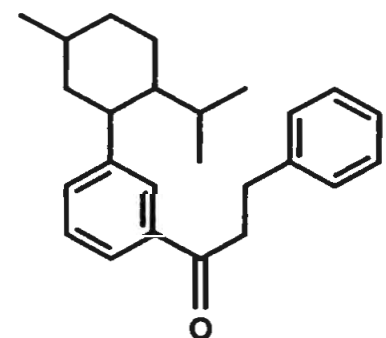
Esqueleto 13



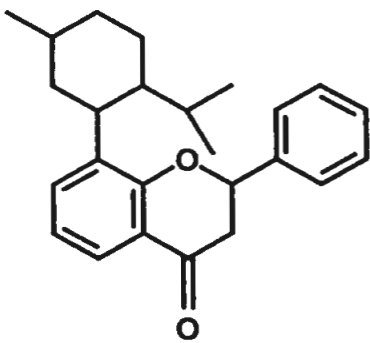
Esqueleto 17



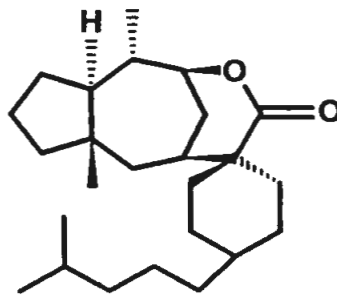
Esqueleto 18



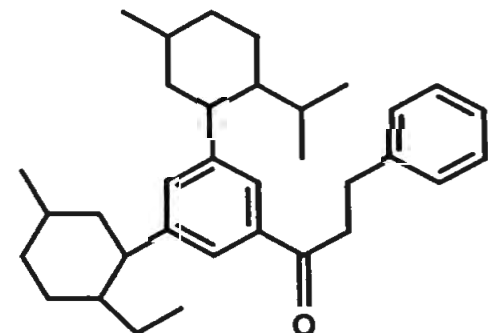
Esqueleto 19



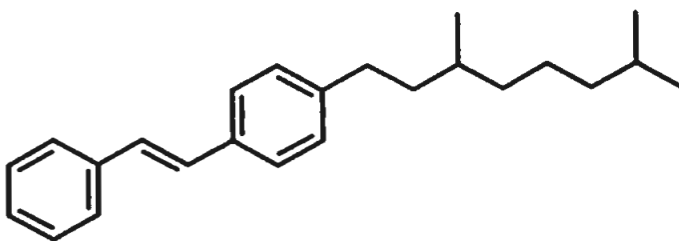
Esqueleto 20



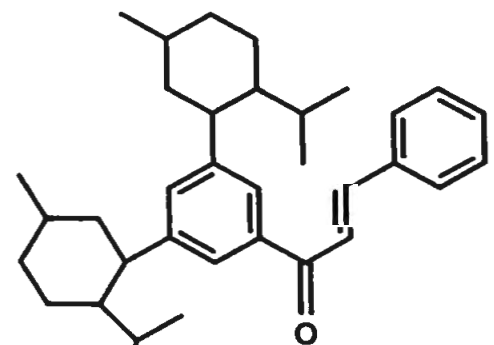
Esqueleto 21



Esqueleto 23

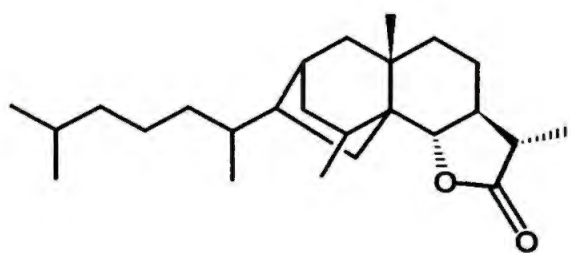


Esqueleto 22

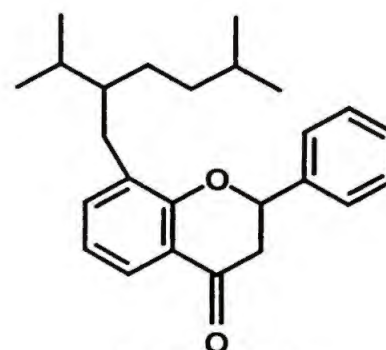


Esqueleto 25

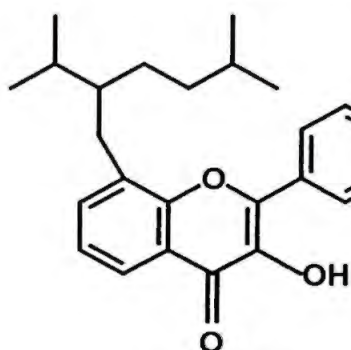
Figura 14. Continuação



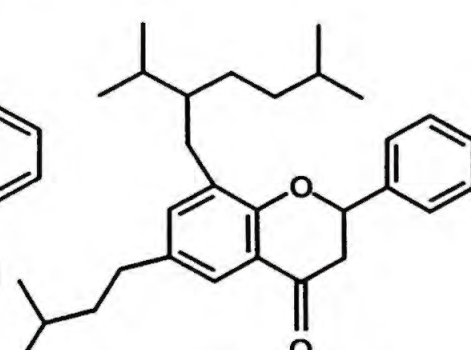
Esqueleto 27



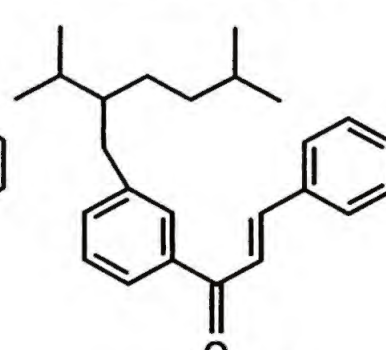
Esqueleto 30



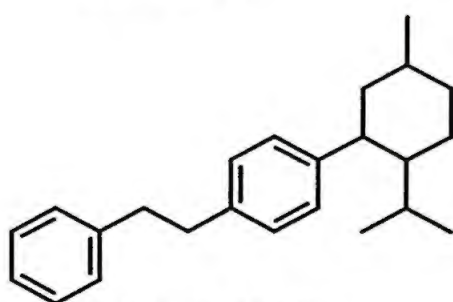
Esqueleto 31



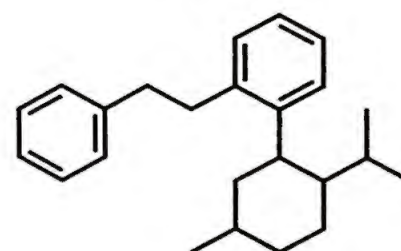
Esqueleto 32



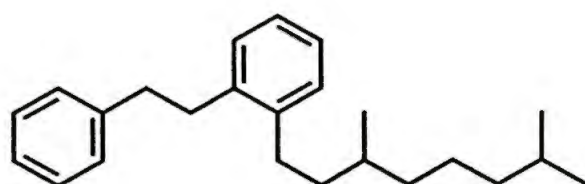
Esqueleto 33



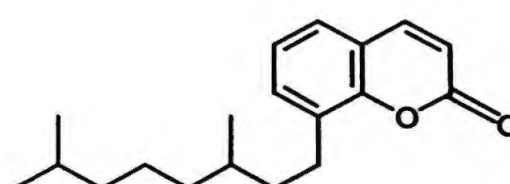
Esqueleto 34



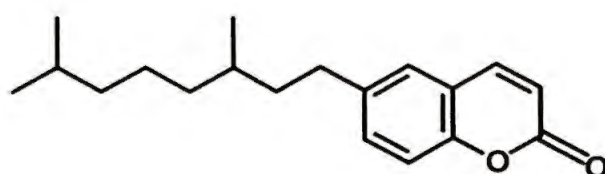
Esqueleto 35



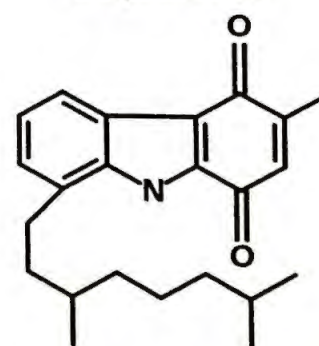
Esqueleto 36



Esqueleto 37



Esqueleto 38



Esqueleto 39

Figura 14. Continuação

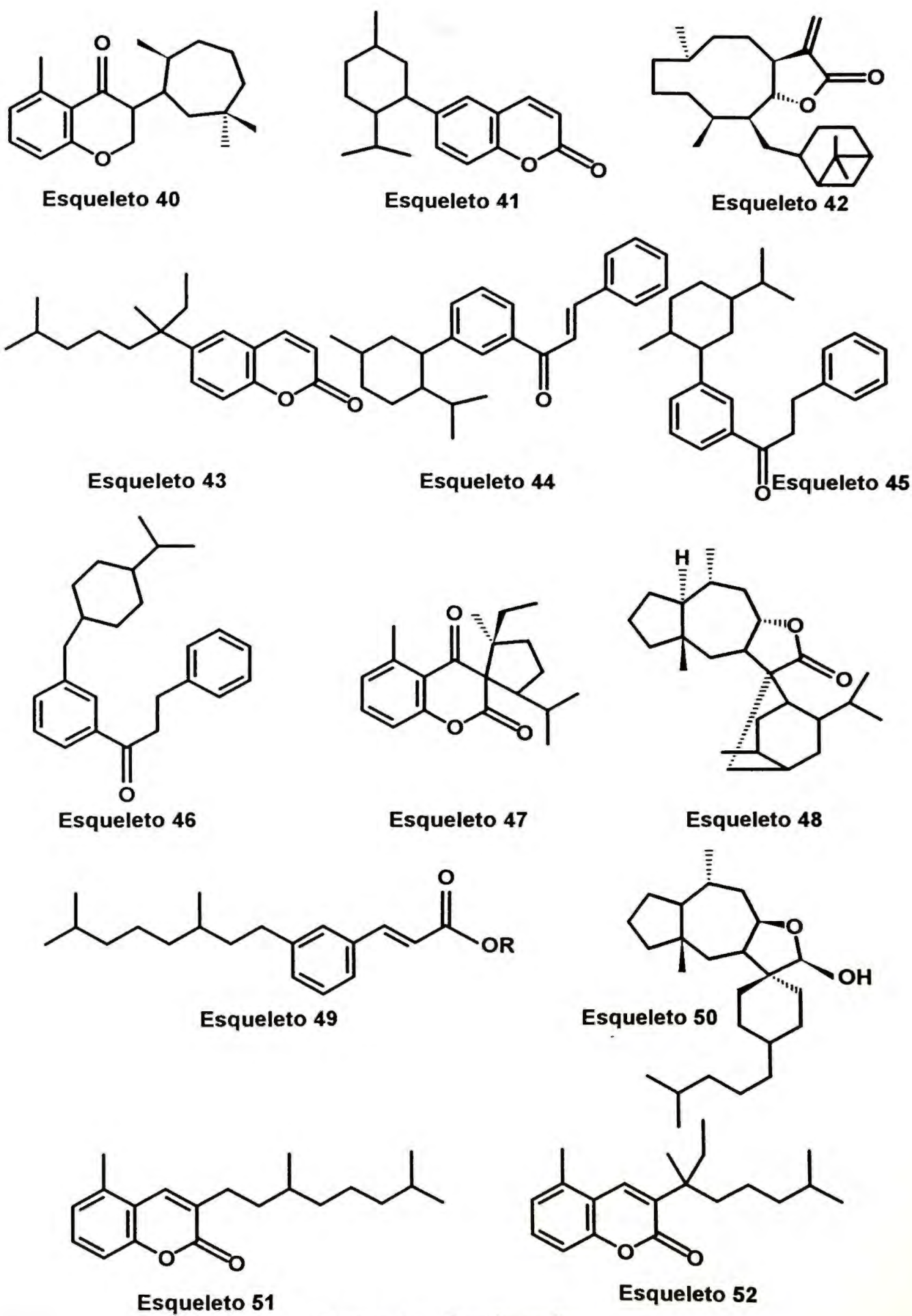
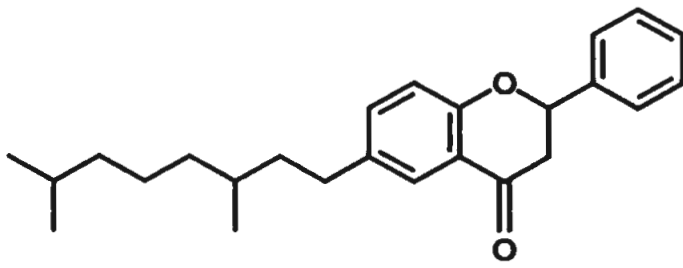
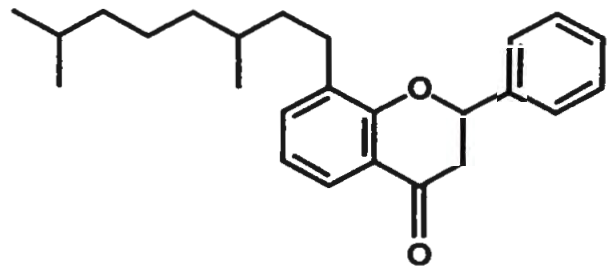


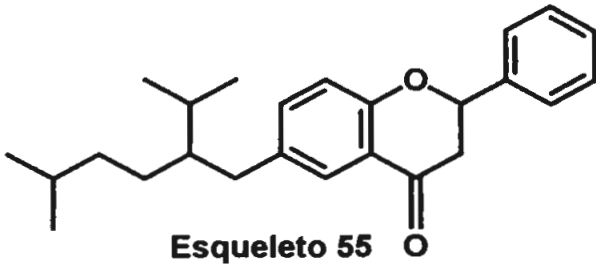
Figura 14. Continuação



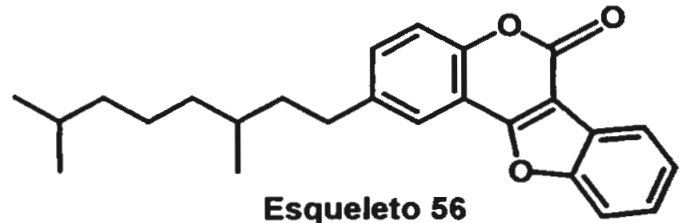
Esqueleto 53



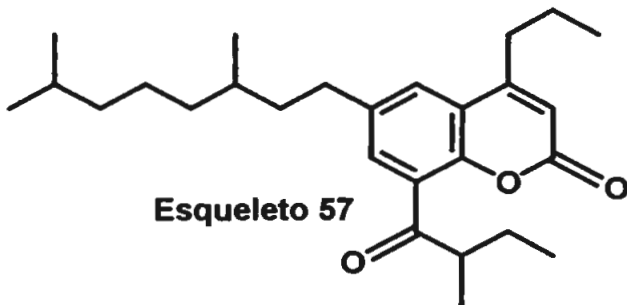
Esqueleto 54



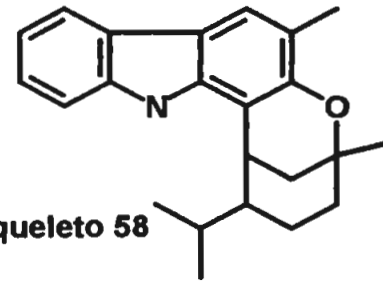
Esqueleto 55



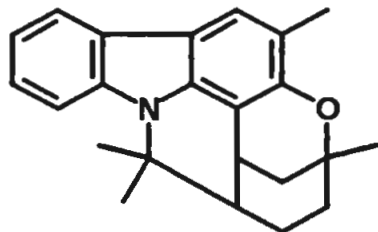
Esqueleto 56



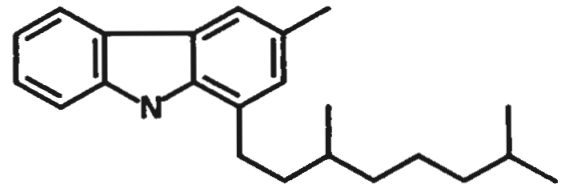
Esqueleto 57



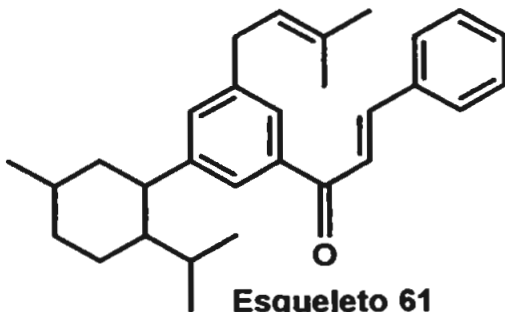
Esqueleto 58



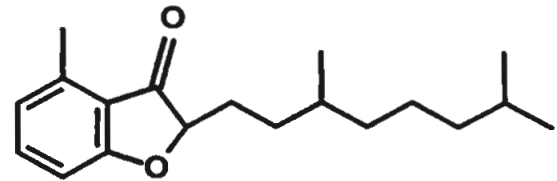
Esqueleto 59



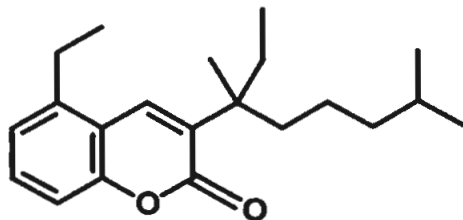
Esqueleto 60



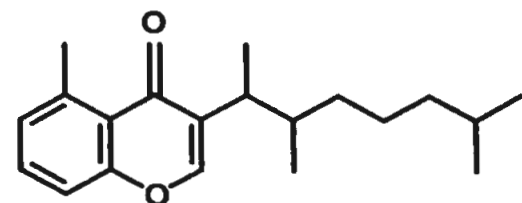
Esqueleto 61



Esqueleto 62



Esqueleto 63



Esqueleto 64

Figura 14. Continuação

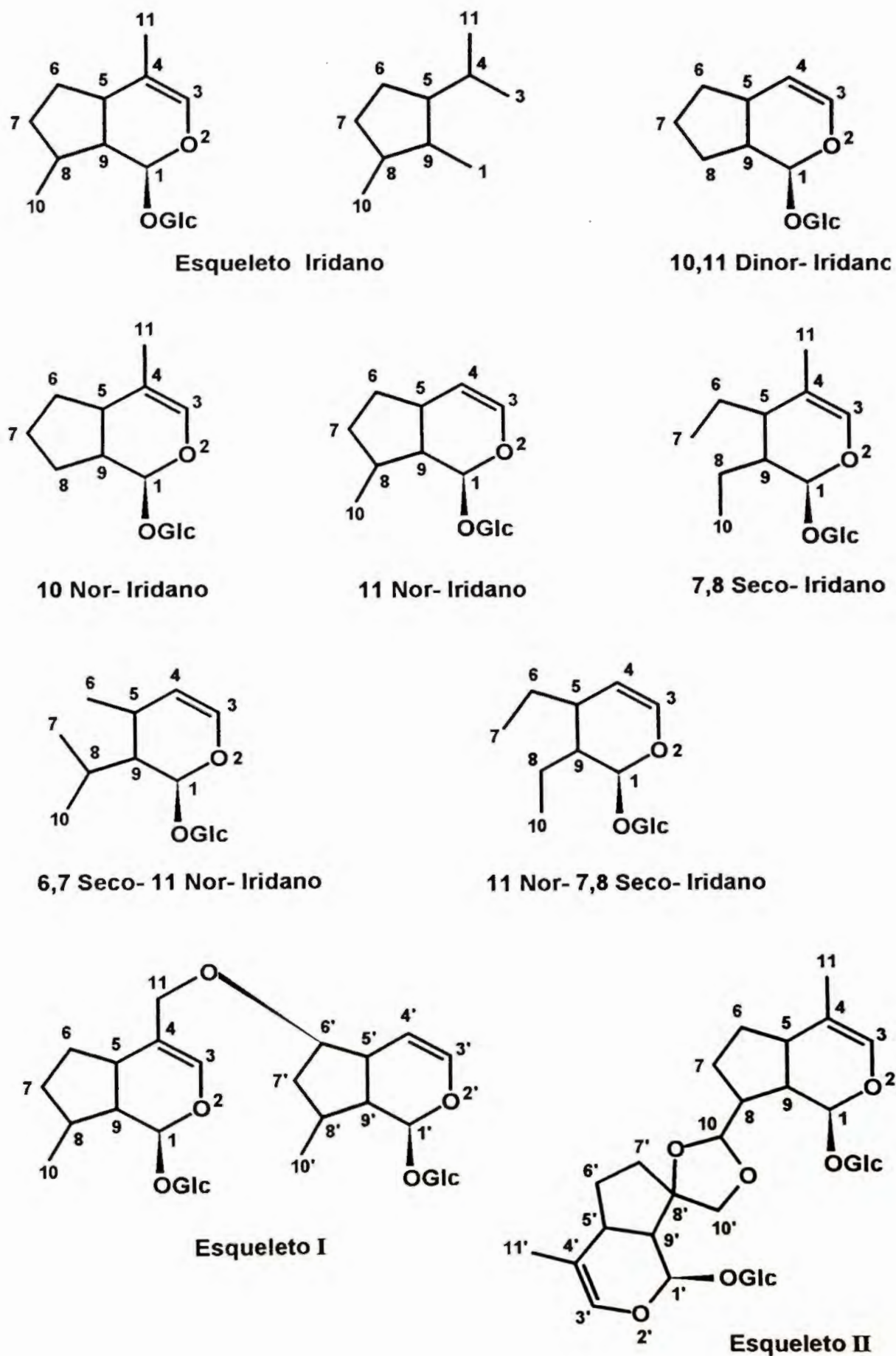
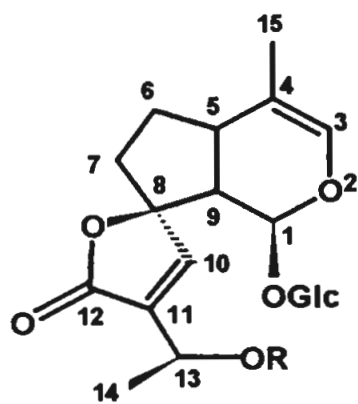
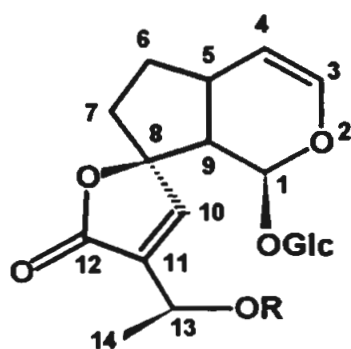


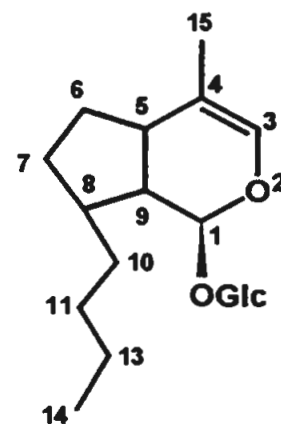
Figura 15. Esqueletos de iridóides presentes na base de dados



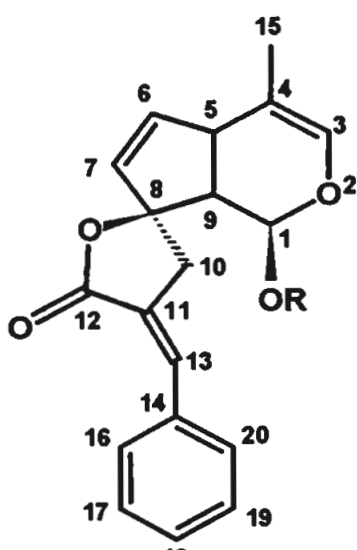
Esqueleto III



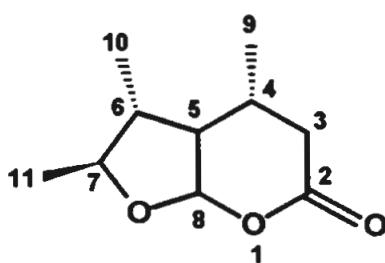
15 Nor- Esqueleto III



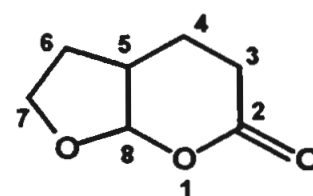
12 Nor- Esqueleto II



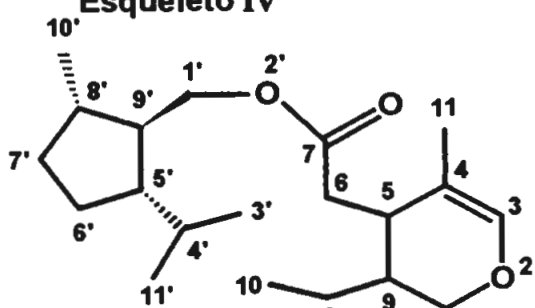
Esqueleto IV



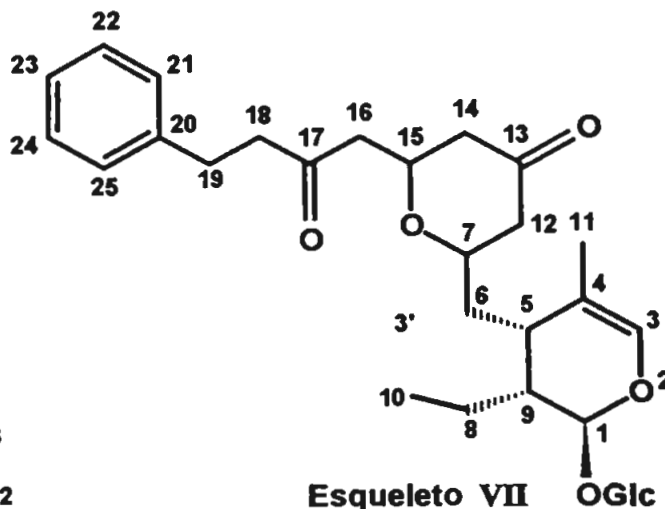
Esqueleto V



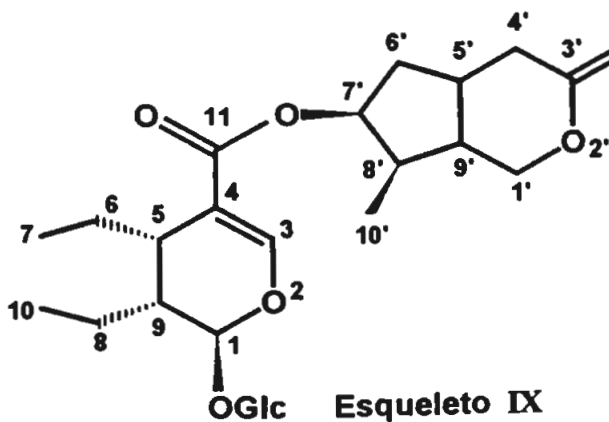
9,10,11 Trinor- Esqueleto V



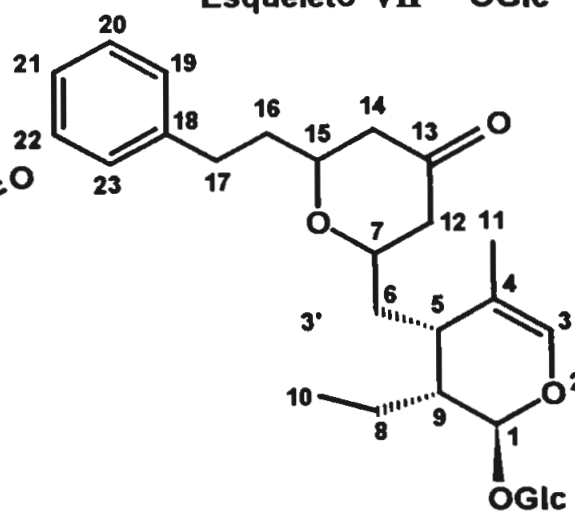
Esqueleto VI



Esqueleto VII



Esqueleto IX



Esqueleto VIII

Figura 15. Continuação

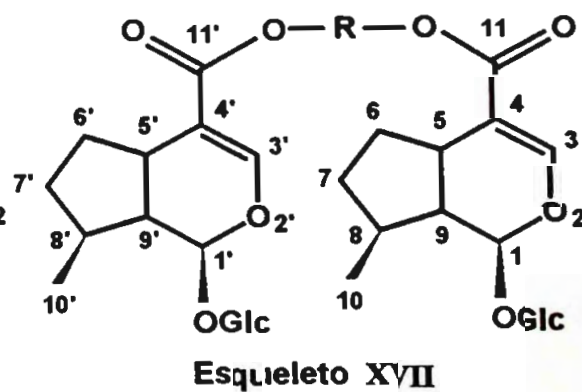
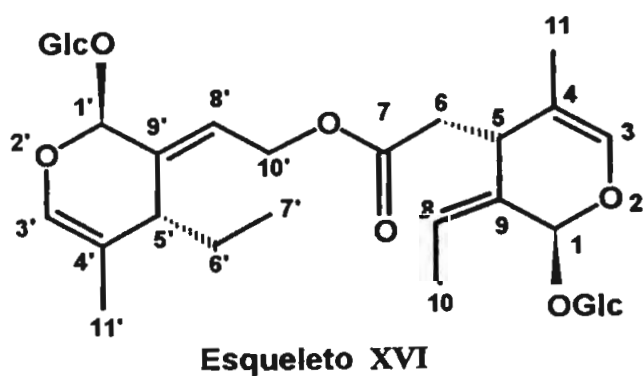
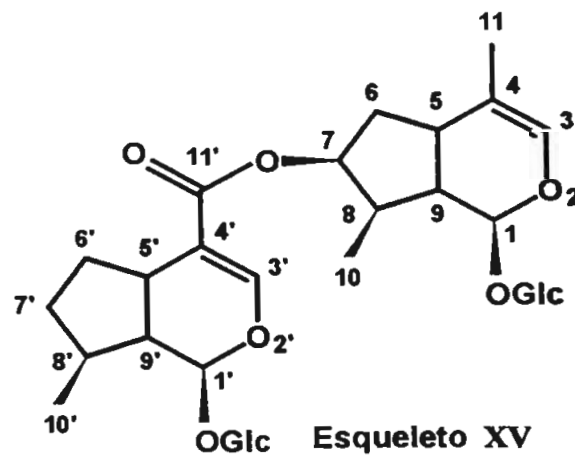
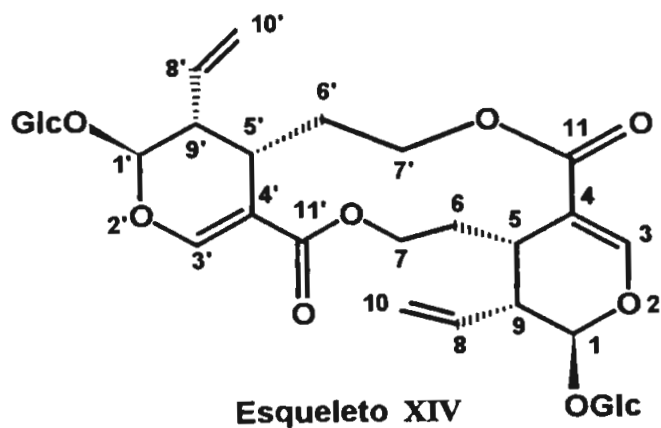
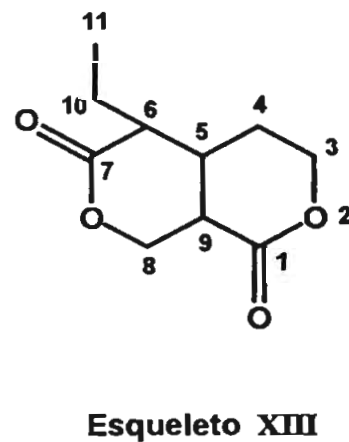
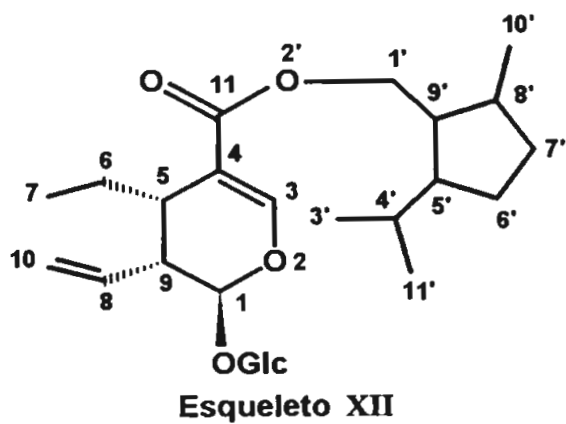
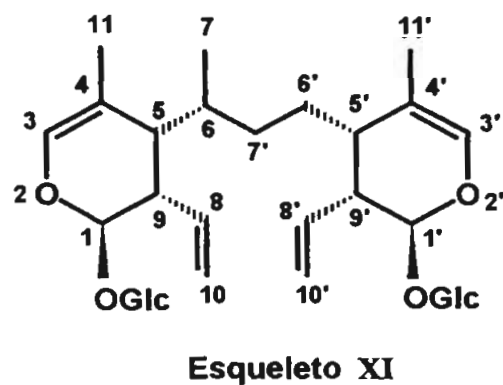
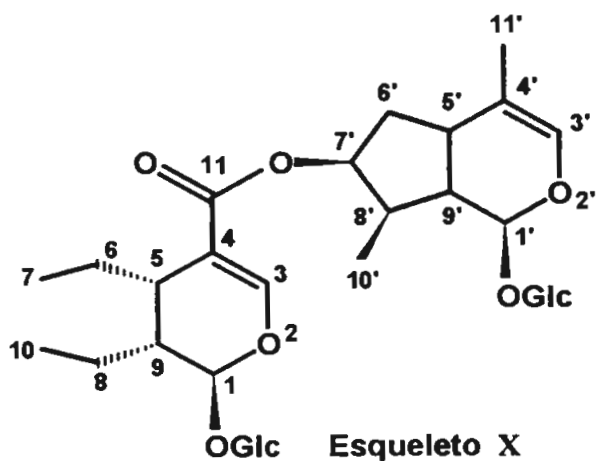


Figura 15. Continuação

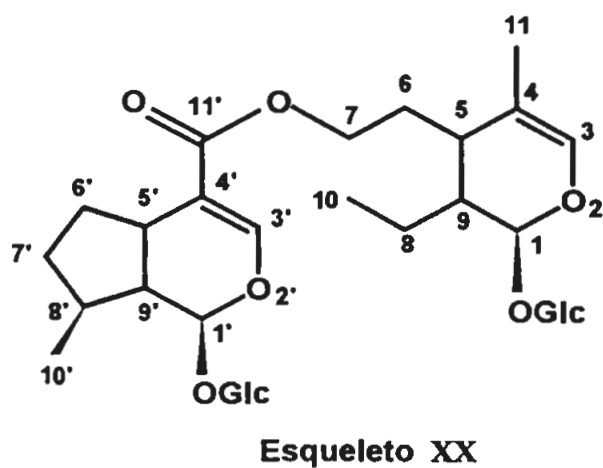
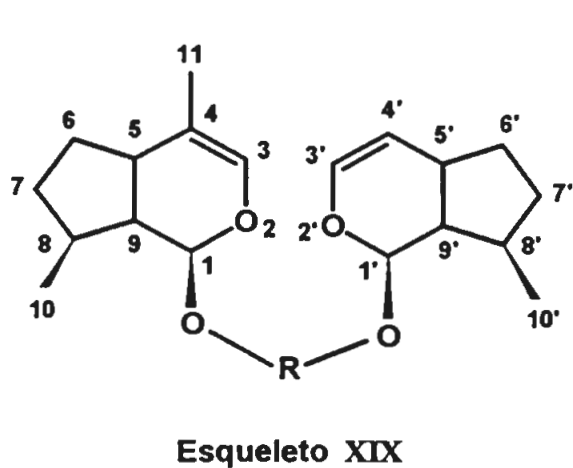
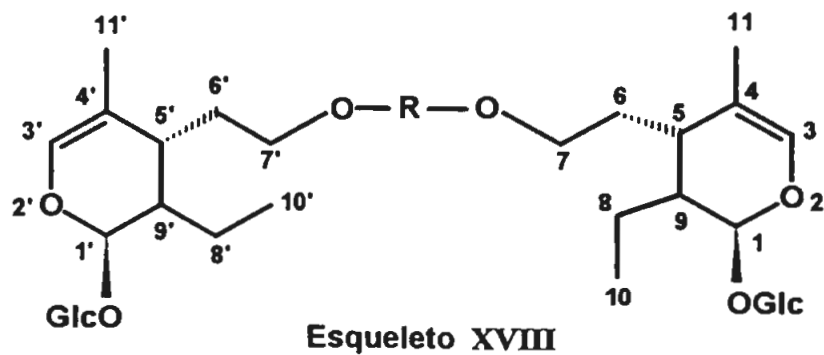


Figura 15. Continuação

3.4. Programas Aplicativos

Os programas aplicativos⁽²²⁾ constituem a “parte inteligente” do sistema especialista SISTEMAT, pois permitem a análise dos dados do sistema e a obtenção de informações úteis que podem auxiliar no processo de determinação estrutural. A partir dos dados físico-químicos arquivados, esses programas podem auxiliar na elucidação do provável esqueleto de uma substância desconhecida.

3.4.1. O Programa SISLIST

O programa SISLIST^(28,36) fornece dois tipos de listagem dos conteúdos dos bancos de dados. As listagens podem ser realizadas por número de substâncias e tipos de esqueletos ou por dados botânicos. No primeiro caso, o programa fornece uma lista do total de substâncias na classe química estudada e a distribuição destas por tipo de esqueleto, e no segundo caso, o programa apresenta os dados botânicos, isto é, para cada família de plantas presente no banco de dados, são listados o número de ocorrências, por gênero e espécie estudados.

Nas Tabelas IV e V são mostradas as listagens, obtidas através do programa SISLIST, do número de ocorrências por classe e tipo de esqueleto presentes nos bancos de dados de monoterpenos e iridóides. A Tabela VI apresenta o número de ocorrências botânicas de monoterpenos, por gênero e espécie, presentes na família Scrophulariaceae. A listagem total das famílias mostra que existem 13.067 ocorrências de monoterpenos distribuídas em 124 famílias de plantas, algas e fungos. A listagem do banco de dados de iridóides apresenta 2.071 ocorrências distribuídas em 43 famílias de plantas.

Tabela IV. Listagem do número de ocorrências de esqueletos de monoterpenos

Classe : MONOTERPENO	Total : 2328
Esqueletos	Número de ocorrências
1. Ionano	180
2. Mentano	637
3. Tujano	30
4. Mircano	566
5. Ciclogeraniolano	50
6. Esqueleto 02	1
7. Carano	30
8. 10-Metilmentano	1
9. Fencano	20
10. Isocanfano	19
11. Esqueleto 04	2
12. Pinano	102
13. 7-Metilciclogeraniolano	13
14. 8-Normircano	4
15. Esqueleto 06	2
16. Esqueleto 08	23
17. Esqueleto 07	8
18. Octodano	26
19. 8,9-diNormircano	2
20. 2-Etilmentano	2
21. Esqueleto 09	7
22. Lavandulano	26
23. 1,2-Secotujano	1
24. Bornano	96
25. 9-Normircano	6
26. 2-Metilbornano	2
27. Artemisano	10
28. Santolinano	36
29. Esqueleto 01	1
30. 10-Normentano	2
31. Esqueleto 10	1
32. 10-Norisocanfano	4
33. Ferulano	16
34. Esqueleto 12	1
35. Esqueleto 14	6
36. Esqueleto 23	2
37. 8-Norisocanfano	1
38. Crisantemano	20
39. 7-Norpinano	14
40. 7,9,10-Trinorpinano	1
41. Esqueleto 29	17

Tabela IV. Continuação

Esqueletos	Número de ocorrências
42. 10-Normircano	4
43. Necrodano	33
44. 10-Nornecrodano	1
45. 2,3-Secobornano	1
46. 6-Metilmircano	1
47. 8-Metilmircano	6
48. Esqueleto 03	2
49. 7,7'-BisMentano	1
50. 7,7'-BisPinano	4
51. 9(→2)- Ciclogeraniolano	2
52. 10(→2)- Necrodano	1
53. 7-Metilpinano	1
54. Esqueleto 11	2
55. 1,6-Secobornano	1
56. Esqueleto 22	5
57. 7,9,10-Trinorcarano	4
58. 7,9-Dinorcarano	1
59. 7-Norcarano	1
60. Esqueleto 24	1
61. Esqueleto 17	4
62. Esqueleto 18	1
63. Esqueleto 19	5
64. Esqueleto 20	3
65. Esqueleto 25	1
66. Esqueleto 13	3
67. 1,2,9-Trinor Esqueleto 13	1
68. Esqueleto 30	3
69. Esqueleto 32	1
70. Esqueleto 31	1
71. Canabinóide	12
72. Orto-Canabinóide	1
73. Esqueleto 36	2
74. Esqueleto 34	4
75. Esqueleto 35	2
76. Esqueleto 21	2
77. Esqueleto 37	5
78. Esqueleto 38	2
79. Esqueleto 39	2
80. Esqueleto 40	1
81. β- Ciclolavandulano	1
82. Esqueleto 41	2
83. Esqueleto 43	1

Tabela IV. Continuação

Esqueletos	Número de ocorrências
84. Esqueleto 44	2
85. 1,9-Dinormircano	1
86. 8-Norlavandulano	9
87. 10-Norlavandulano	4
88. 2-Etilbornano	2
89. 8,10-Dinormircano	1
90. Esqueleto 42	1
91. Esqueleto 27	2
92. 10-Nor Esqueleto 14	2
93. 10-Nor-6,8-Cicloesqueleto 14	6
94. Esqueleto 48	2
95. Esqueleto 49	24
96. Esqueleto 45	1
97. Esqueleto 46	2
98. 13-nPropilcanabinóide	1
99. 2-Metilcanabinóide	4
100. 7(→6)-Pinano	5
101. 2,2'-Bis Mentano	2
102. 11(→2)-Ionano	4
103. Esqueleto 47	1
104. 10-Nor-Orto Mentano	1
105. meta-Mentano	11
106. 7-Normentano	3
107. Esqueleto 15	1
108. 8-nPropilmircano	4
109. Esqueleto 16	1
110. 1,6-Secobornano	4
111. orto-Mentano	14
112. 2,6-Abeomentano	2
113. 10(→6)-Ciclogeraniolano	1
114. 10(→5)-Crisantemano	1
115. 10(→3)-Esqueleto 01	1
116. Triciclano	1
117. 7(→6)-Bornano	1
118. 5-Metilciclogeraniolano	1
119. 7-Norciclogeraniolano	7
120. Esqueleto 26	1
121. 10(→3)- Esqueleto 08	1
122. Esqueleto 28	10
123. 1-Etilmentano	1
124. 9,10-Dinormircano	1
125. 7-Nortujano	1

Tabela IV. Continuação

Esqueletos	Número de ocorrências
126. 10-Norbornano	2
127. 3,7-Cicloisocanfano	3
128. 10-Norciclogeraniolano	1
129. 3,7-Ciclofencano	1
130. 10-Norartemisano	1
131. Esqueleto 50	2
132. 1-Metilmircano	1
133. Esqueleto 51	4
134. Esqueleto 52	17
135. Esqueleto 53	1
136. Esqueleto 54	1
137. 7-Etilmentano	1
138. 7-iPropilmentano	1
139. Esqueleto 55	2
140. Esqueleto 56	1
141. 9(\rightarrow 3)- Mircano	1
142. 7-Nor-1,3-Abeobornano	1
143. Esqueleto 57	3
144. 1,3-Abeomentano	2
145. Esqueleto 58	1
146. Esqueleto 59	1
147. Esqueleto 60	1
148. Esqueleto 61	1
149. 2,6-Abeo-6,7-Secoisocanfano	1
150. 5,9-Cicloionano	2
151. 8-Etilmircano	1
152. 9(\rightarrow 4)- Lavandulano	1
153. Esqueleto 05	1
154. Esqueleto 62	1
155. 1,2,9-Trinormircano	3
156. Esqueleto 63	1
157. Esqueleto 64	1
158. Esqueleto 33	1

Tabela V. Listagem do número de ocorrências de esqueletos de iridóides

Classe : IRIDÓIDE	Total : 1315
Esqueletos	Número de ocorrências
1. 10,11-Dinoriridano	17
2. 11-Noriridano	367
3. 10-Noriridano	33
4. Iridano	554
5. Esqueleto-I	8
6. Esqueleto-II	2
7. Esqueleto-III	30
8. 15-Noresqueleto-III	2
9. Esqueleto-IV	1
10. 9,10,11-Trinoresqueleto-V	1
11. Esqueleto-V	1
12. 7,8-Secoiridano	214
13. Esqueleto-VI	19
14. Esqueleto-VII	7
15. Esqueleto-VIII	10
16. Esqueleto-IX	5
17. Esqueleto-X	10
18. Esqueleto-XI	1
19. Esqueleto-XII	3
20. Esqueleto-XIII	1
21. 11-Nor-7,8-Secoiridano	1
22. 6,7-Seco-11-Noriridano	1
23. 12-Noresqueleto-III	1
24. Esqueleto-XIV	5
25. Esqueleto-XV	4
26. Esqueleto-XVI	2
27. Esqueleto-XVII	3
28. Esqueleto-XVIII	8
29. Esqueleto-IX	1
30. Esqueleto-XX	3

Tabela VI. Listagem das ocorrências botânicas de monoterpenos na família Scrophulariaceae

Família : Scrophulariaceae		
Gênero : <i>Linaria</i>		
Espécie : <i>L. japonica</i>		Total = 8
Total do Gênero : <i>Linaria</i>		= 8
Gênero : <i>Penstemon</i>		
Espécie : <i>P. albidus</i>		Total = 4
Espécie : <i>P. digitalis</i>		Total = 7
Espécie : <i>P. procerus</i>		Total = 4
Espécie : <i>P. virens</i>		Total = 7
Espécie : <i>P. cyathophorus</i>		Total = 5
Espécie : <i>P. newberryi</i>		Total = 1
Espécie : <i>P. nemorosus</i>		Total = 2
Espécie : <i>P. ambiguus</i>		Total = 3
Espécie : <i>P. nitidus</i>		Total = 2
Espécie : <i>P. barrettiae</i>		Total = 1
Total do Gênero : <i>Penstemon</i>		= 36
Gênero : <i>Adenosma</i>		
Espécie : <i>A. caeruleum</i>		Total = 3
Espécie : <i>A. glutinosum</i>		Total = 22
Total do Gênero : <i>Adenosma</i>		= 25
Gênero : <i>Cordylanthus</i>		
Espécie : <i>C. kingii</i>		Total = 2
Espécie : <i>C. ramosus</i>		Total = 2
Espécie : <i>C. wrightii</i>		Total = 2
Total do Gênero : <i>Cordylanthus</i>		= 6
Gênero : <i>Rehmannia</i>		
Espécie : <i>R. glutinosa</i>		Total = 13
Total do Gênero : <i>Rehmannia</i>		= 13
Gênero : <i>Anarrhinum</i>		
Espécie : <i>A. orientale</i>		Total = 2
Total do Gênero : <i>Anarrhinum</i>		= 2
Gênero : <i>Kickxia</i>		
Espécie : <i>K. spuria</i>		Total = 3
Total do Gênero : <i>Kickxia</i>		= 3
Total da Família : Scrophulariaceae		= 93

3.4.2. Os Programas SISBOTA e SISOCBOT

Os programas SISBOTA⁽²²⁾ e SISOCBOT^(28,36) permitem a análise dos dados botânicos utilizando como dado de entrada obrigatório, o nome da família na qual se quer realizar a pesquisa, sendo o gênero e a espécie dados optativos. Como resultado da análise, os programas fornecem o percentual de ocorrência dos esqueletos na família e/ou gênero escolhidos.

O programa SISBOTA, além da família de plantas, também permite o uso de outras restrições de busca como classe e/ou esqueleto, massa molecular, índice de oxidação, fórmula bruta e requisitos químicos, podendo fornecer oito tipos de informações :

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

A partir destas opções, podem ser obtidos histogramas de uma família ou gênero escolhido versus índice de oxidação e/ou esqueleto e/ou classe. Esses histogramas são recursos úteis quando o objetivo é uma análise quimiosistemática da base de dados.

Como esses programas fornecem o percentual de ocorrência de esqueletos em um taxon, estas informações podem ser utilizadas como restrições no processo de determinação estrutural, isto é, esses percentuais podem indicar quais os tipos de esqueletos freqüentemente encontrados em uma família e/ou gênero, sendo esses úteis como auxiliares em sistemas especialistas^(36,37).

Para exemplificar a utilização do programa SISOCBOT, na Tabela VII são apresentados os percentuais de ocorrência de esqueletos de monoterpenos na família Scrophulariaceae.

Tabela VII. Percentuais de ocorrência de esqueletos de monoterpenos na família Scrophulariaceae

Esqueletos	Percentual de ocorrência
Mircano	60.2
Mentano	15.0
Ionano	12.9
Ciclogeraniolano	4.2
Bornano	4.2
Pinano	2.2
Tujano	1.1
Carano	1.1

Esse programa também foi aplicado nas cinco maiores famílias de plantas do banco de dados de monoterpenos e iridóides. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela VIII, onde encontram-se apenas os dois esqueletos com maior percentual de ocorrência nas famílias.

Tabela VIII. Esqueletos mais freqüentes em cinco famílias de plantas

Famílias	Esqueletos	
	Monoterpenos	
Lamiaceae	Mentano (50.30%)	Mircano (19.17%)
Asteraceae	Mentano (34.53%)	Mircano (21.97%)
Myrtaceae	Mentano (58.36%)	Pinano (13.37%)
Rutaceae	Mircano (41.20%)	Mentano (36.70%)
Oleaceae	Mircano (55.17%)	Mentano (13.79%)
	Iridóides	
Scrophulariaceae	11-Noriridano (63.10%)	Iridano (35.29%)
Oleaceae	7,8-Secoiridano (63.83%)	Esqueleto-VI (19.15%)
Rubiaceae	Iridano (73.53%)	7,8-Secoiridano (20.59%)
Gentianaceae	7,8-Secoiridano (59.02%)	Iridano (31.15%)
Verbenaceae	Iridano (50.85%)	11-Noriridano (44.07%)

3.4.3. O Programa MACRONO

Os produtos naturais, em geral, apresentam grupos substituintes, tais como, angeloíla, butiroíla, acetila, entre outros, ligados ao esqueleto carbônico da substância por meio de um heteroátomo. Esses substituintes são normalmente provenientes da esterificação das hidroxilas presentes no esqueleto da substância, ou da eterificação destas com ácidos carboxílicos. Esses grupos, no SISTEMAT, são denominados de macronós.

Durante a análise espectral realizada pelos programas do SISTEMAT, a presença dos sinais pertencentes aos macronós pode confundir os algoritmos de identificação de esqueletos e estruturas, conduzindo a propostas incorretas nos resultados. Para solucionar esse problema, foi desenvolvido o programa MACRONO⁽²⁵⁾, que fornece os possíveis substituintes ligados ao esqueleto carbônico de uma substância, a partir da análise dos dados do espectro de RMN ¹³C. Assim, antes que o espectro-problema seja submetido aos programas que realizam a identificação de esqueletos e fornecem propostas estruturais, é realizada uma análise prévia para identificação e remoção dos sinais dos substituintes.

Para o desenvolvimento desse programa, foi criado um banco de dados que apresenta as faixas de deslocamento químico dos carbonos de 58 tipos de substituintes mais comuns encontrados em lactonas sesquiterpênicas⁽³⁸⁾. No entanto, quando o programa MACRONO foi utilizado para a identificação dos substituintes presentes em monoterpenos e iridóides, esse apresentou um baixo nível de desempenho quando comparado ao observado para os sesquiterpenos lactonizados. A causa desse problema estava na base de dados do programa que apresentava duas falhas principais :

a- durante o arquivamento dos substituintes, havia sido utilizada as faixas de deslocamentos químicos dos ácidos livres, que não correspondem as faixas dos respectivos ésteres;

b- a variedade de substituintes arquivada era muito pequena quando comparada a encontrada em monoterpenos e iridóides.

A solução encontrada para esse problema foi a construção de uma nova base de dados⁽³⁹⁾ que apresenta, atualmente, 161 tipos de substituintes freqüentemente encontrados em terpenóides. As estruturas dos macronós presentes na base de dados são apresentadas na Figura 16.

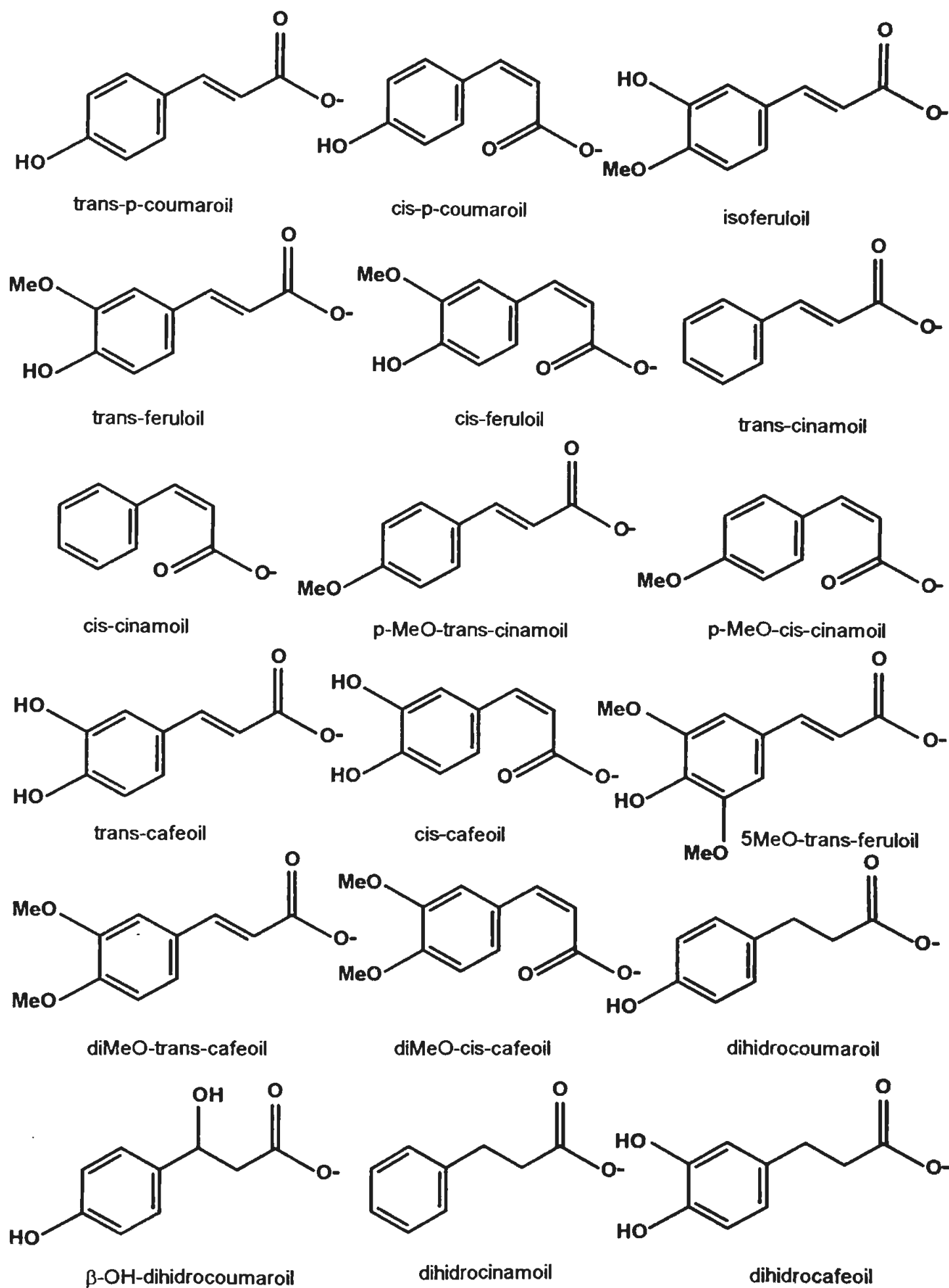


Figura 16. Estruturas dos macronós presentes na base de dados

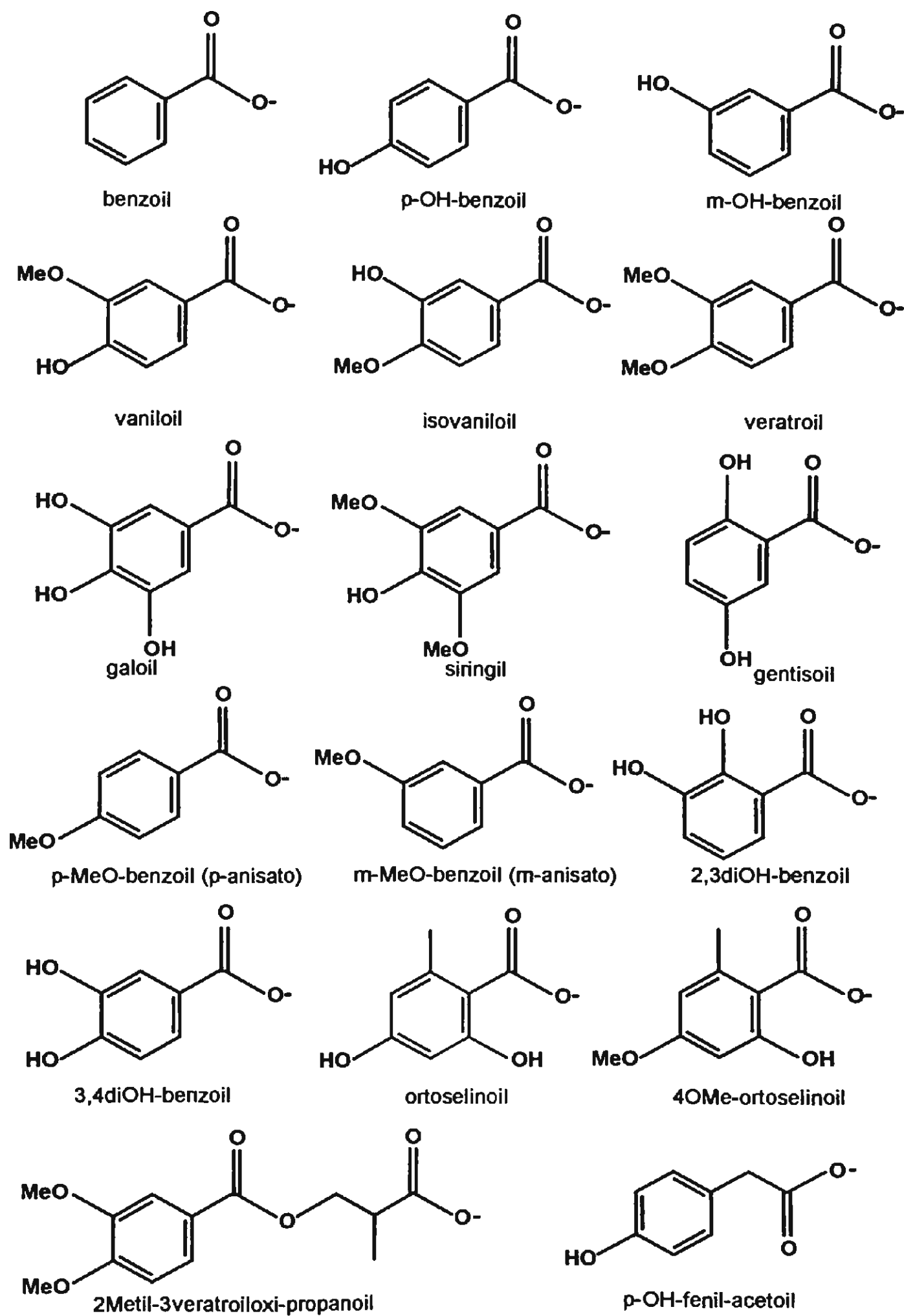


Figura 16. Continuação

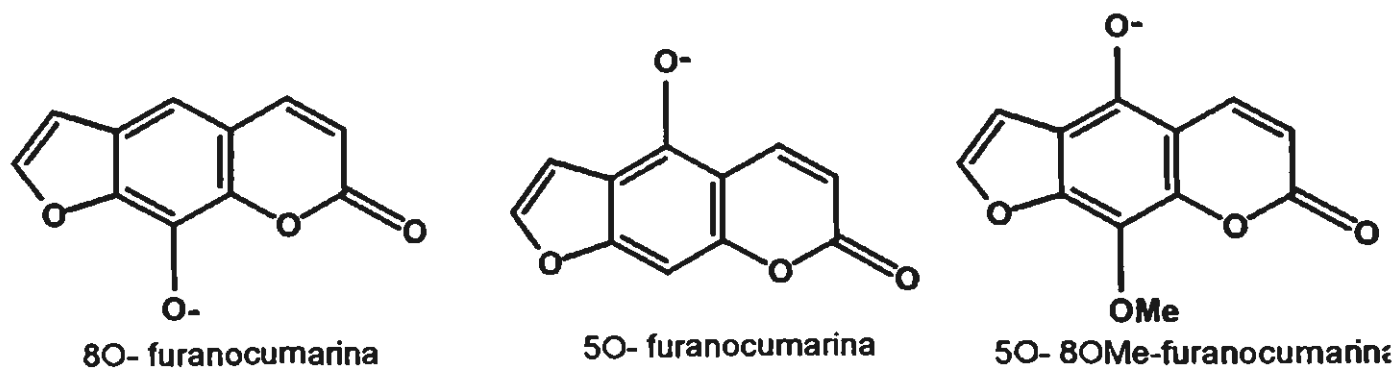
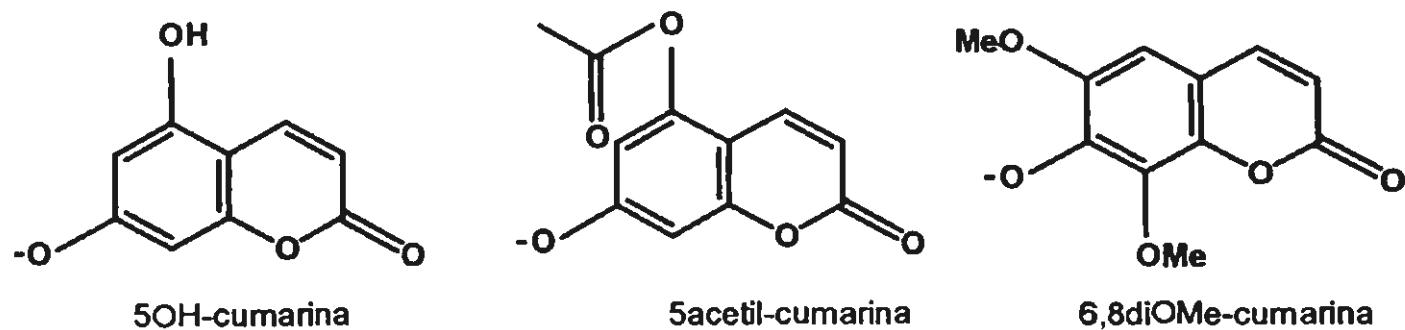
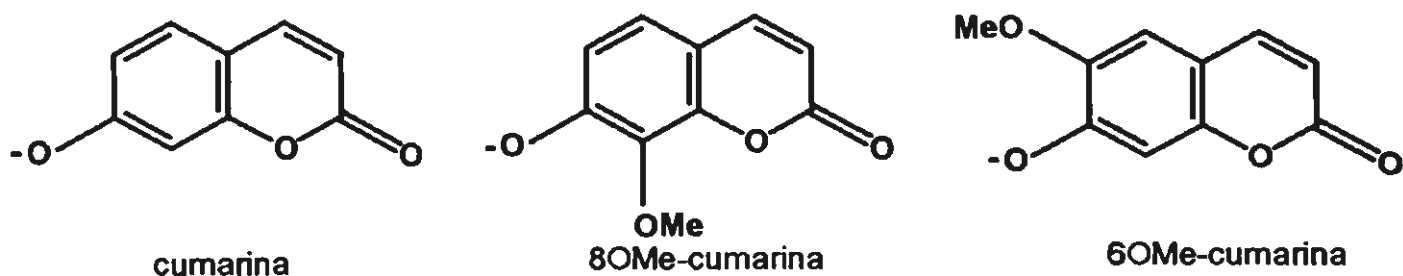
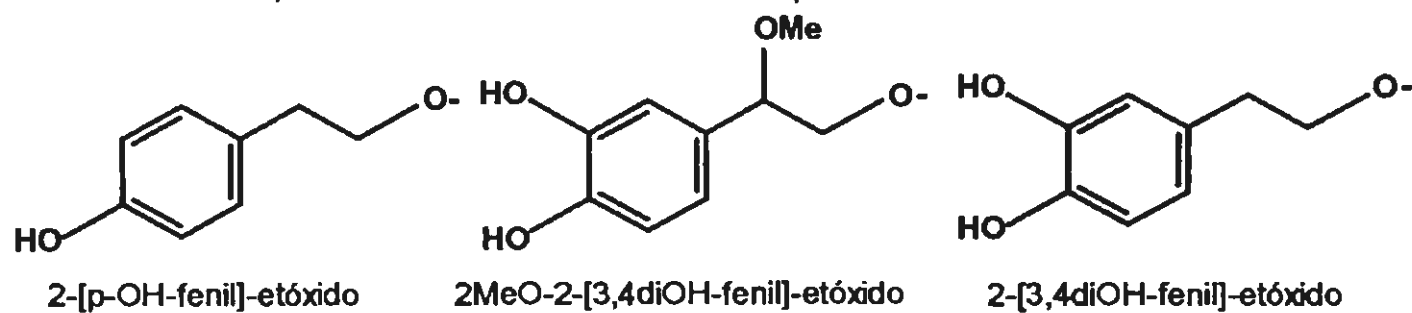
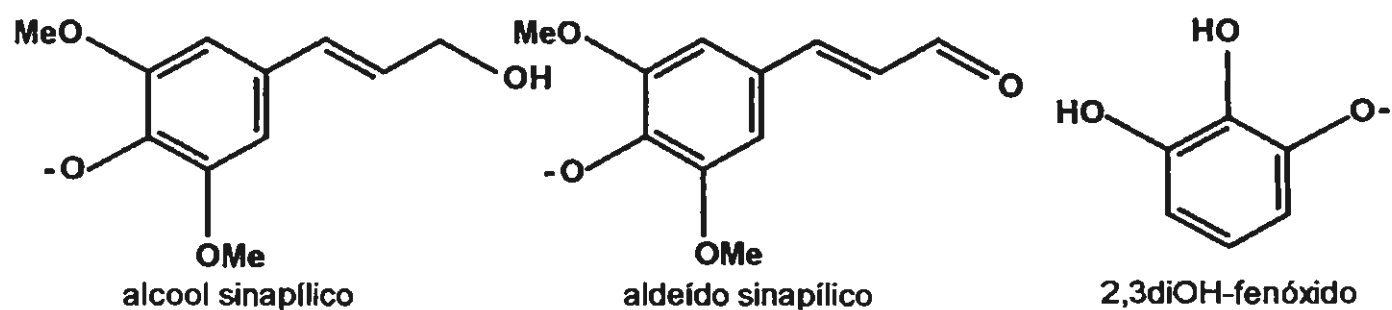
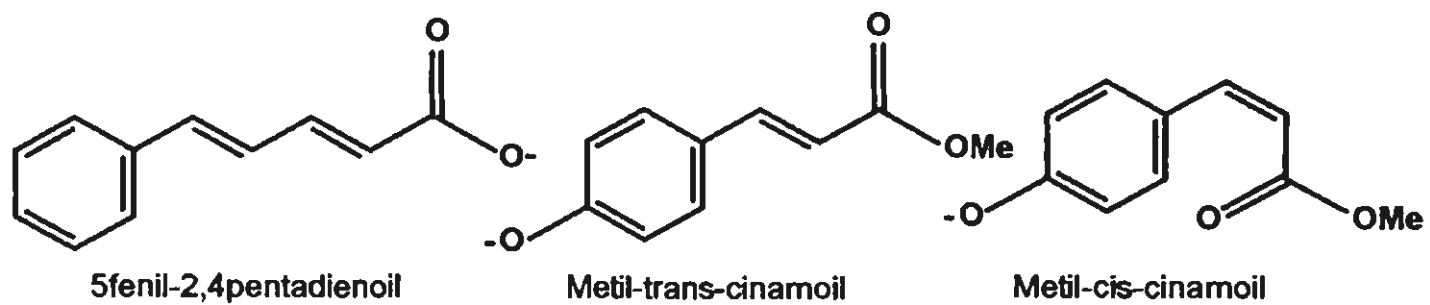


Figura 16. Continuação

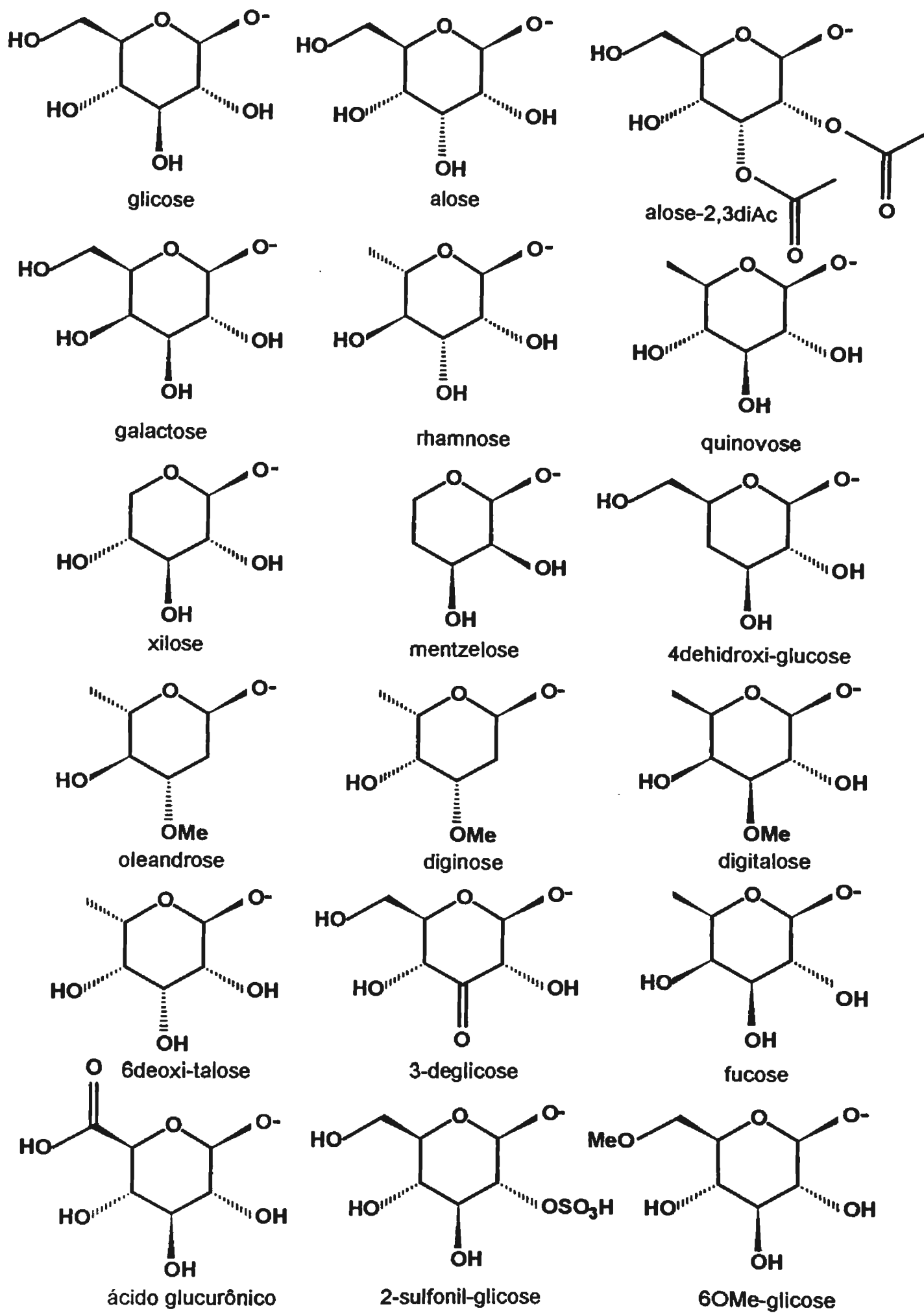


Figura 16. Continuação

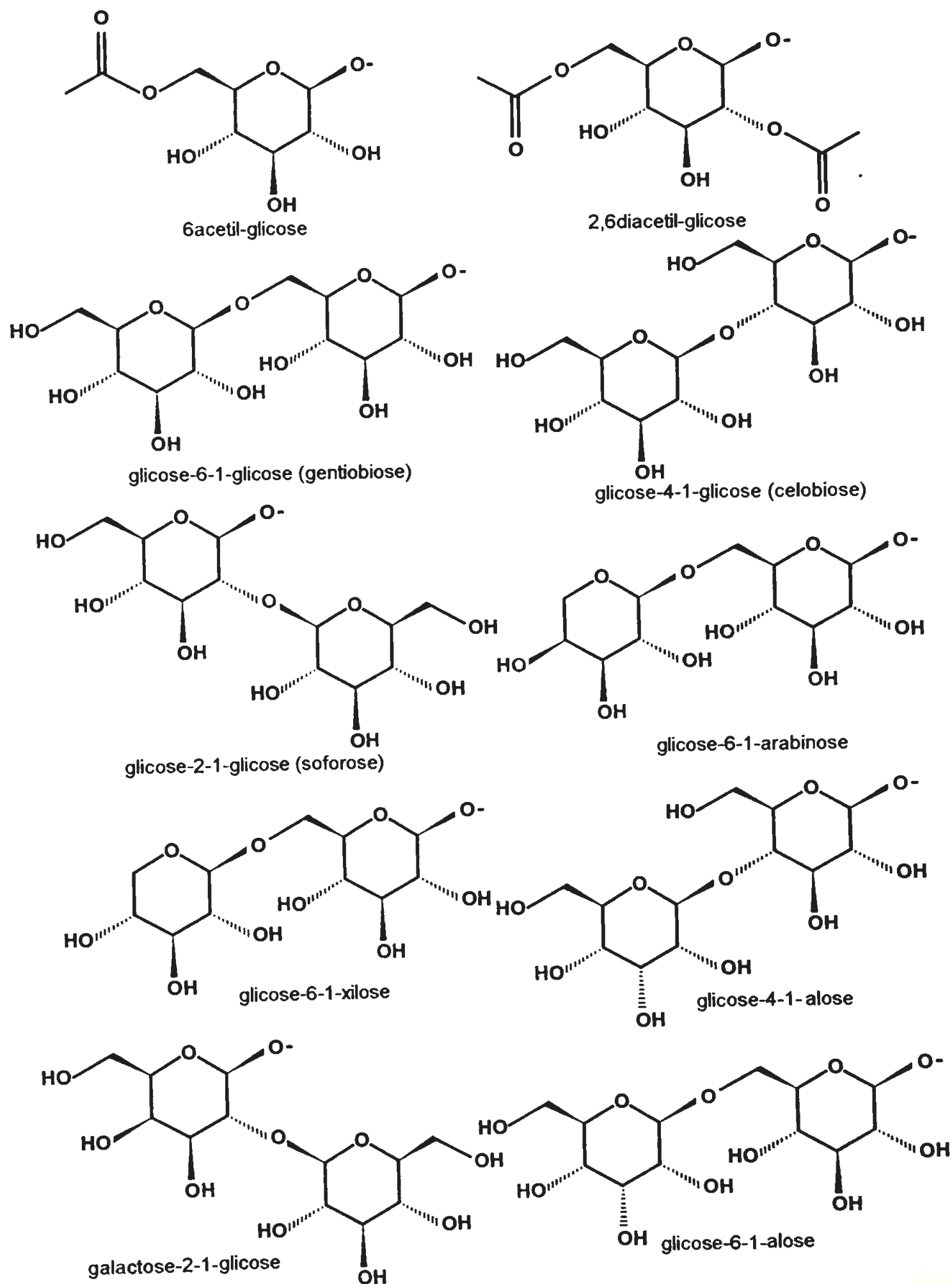


Figura 16. Continuação

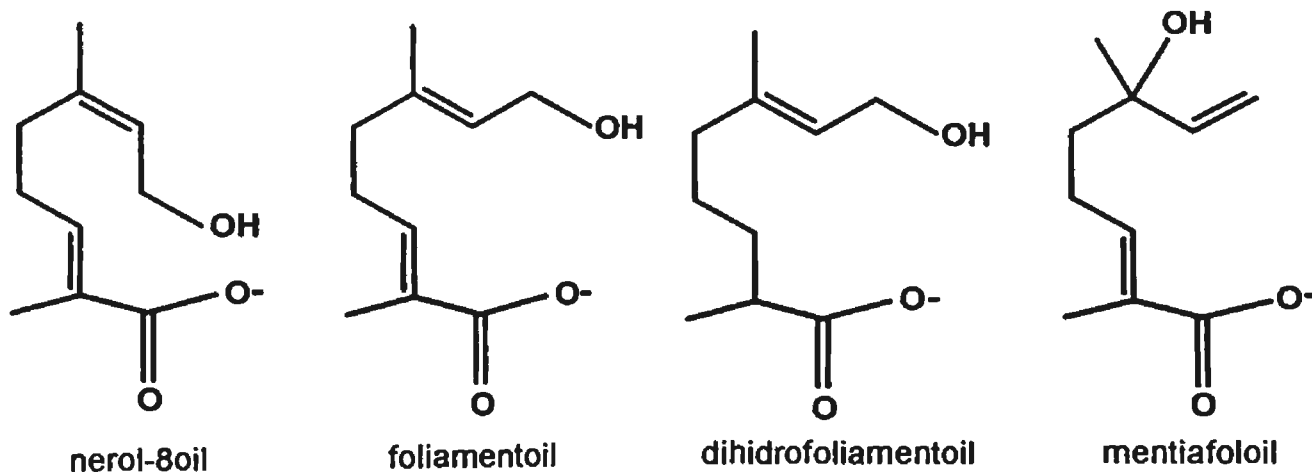
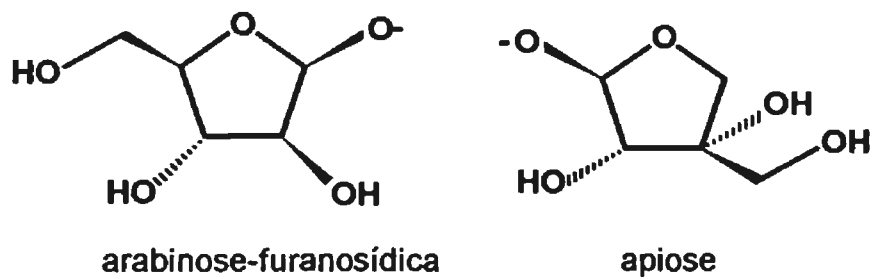
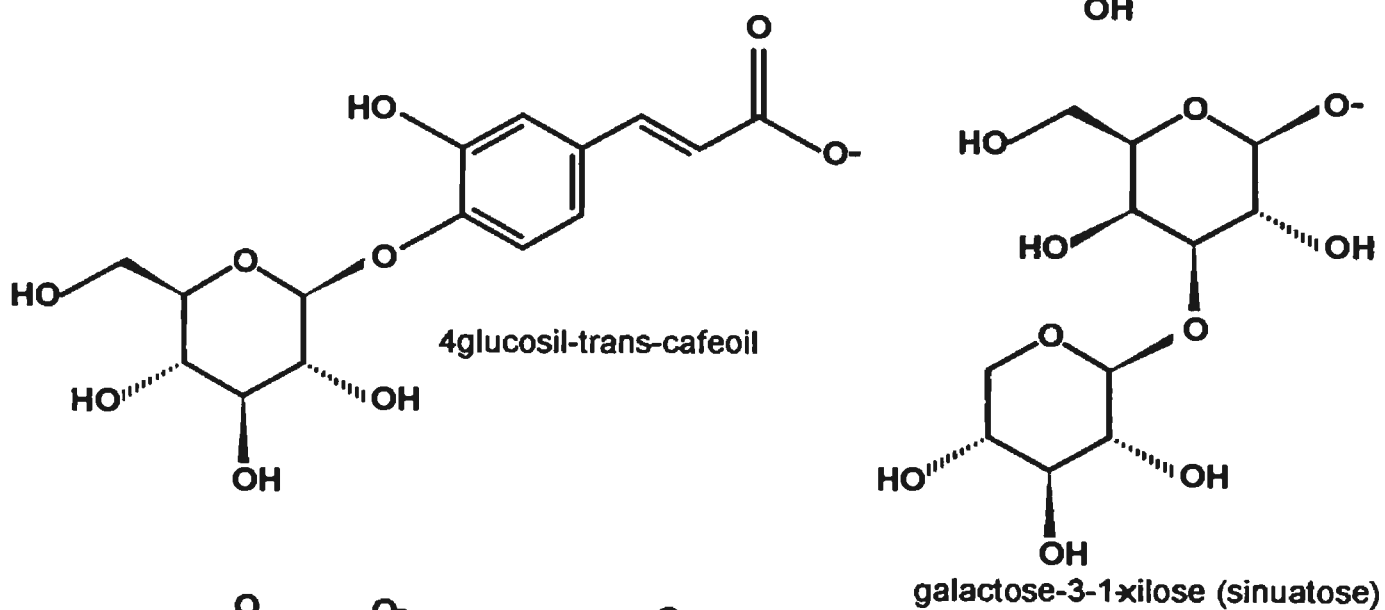
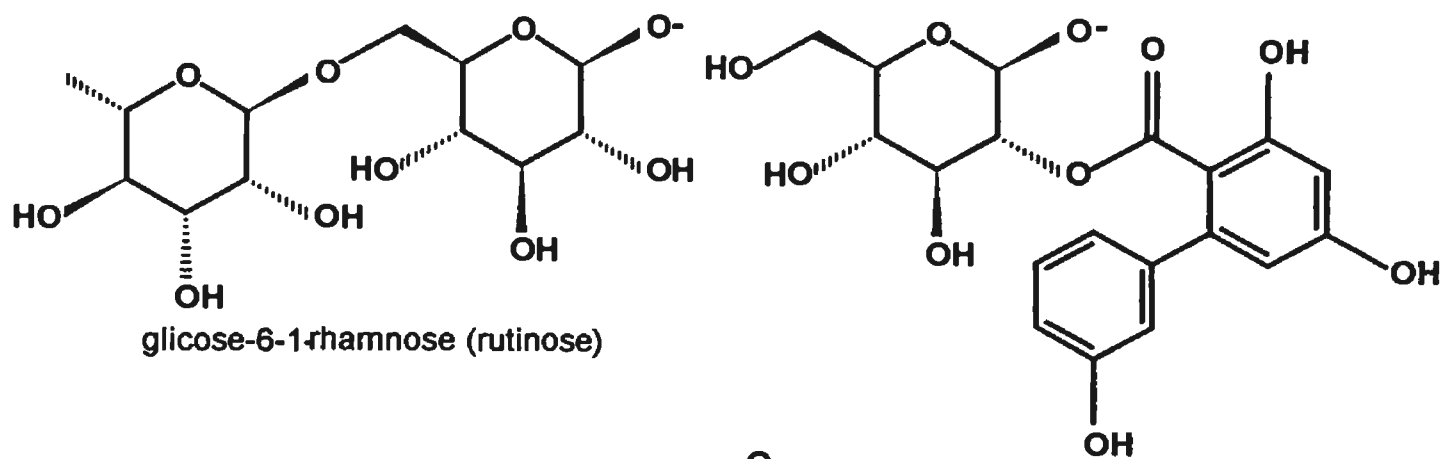


Figura 16. Continuação

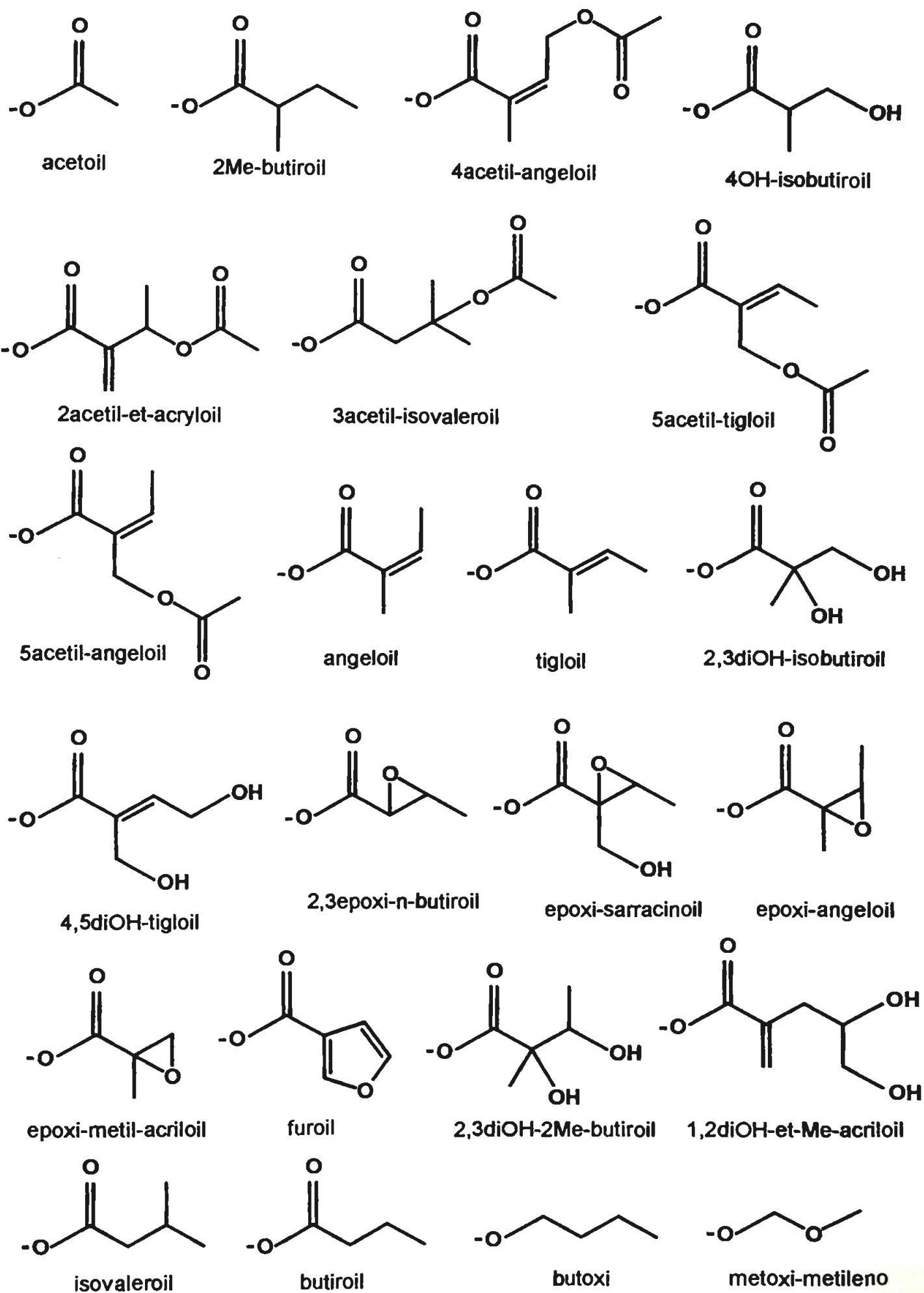


Figura 16. Continuação

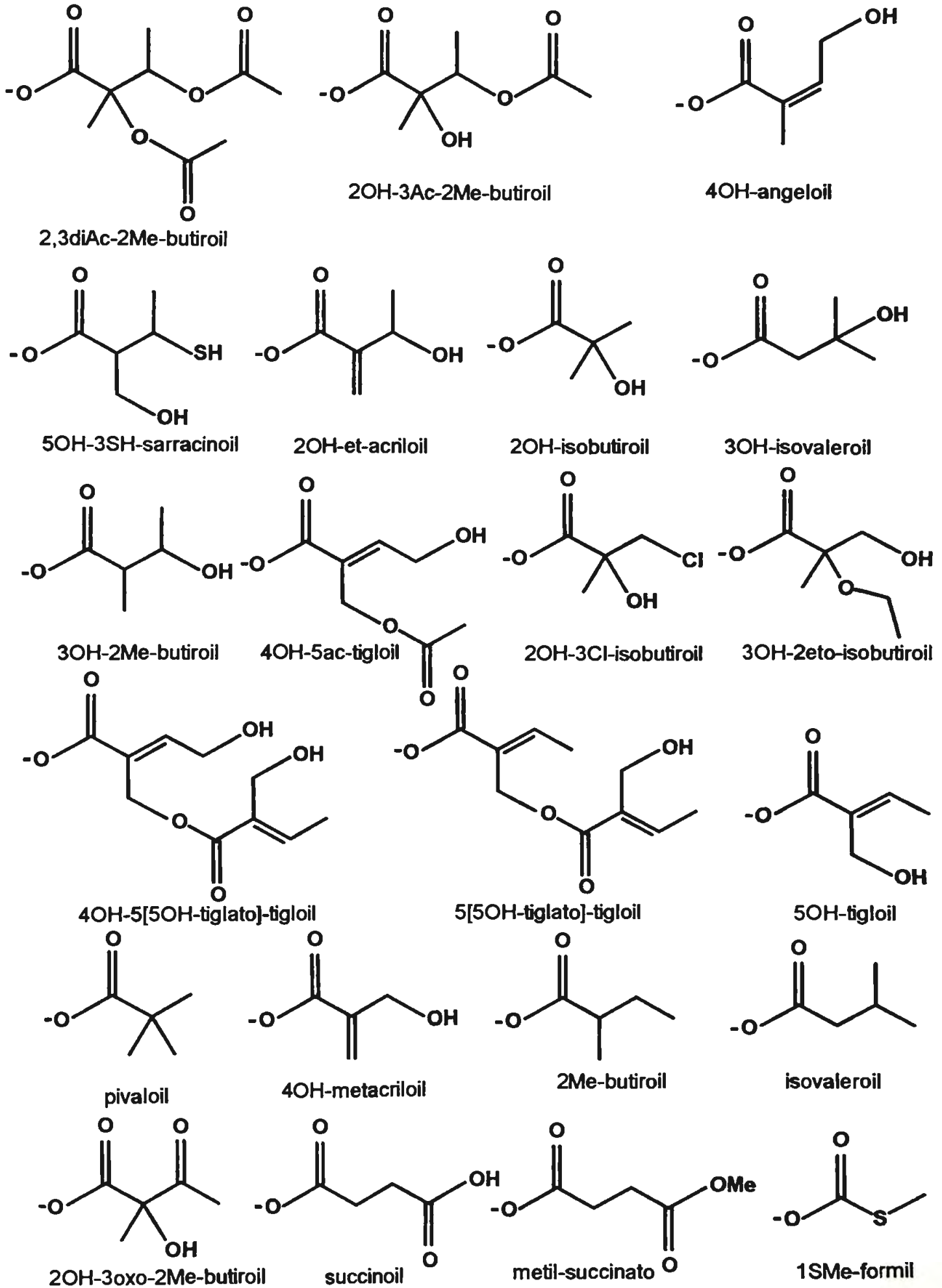


Figura 16. Continuação

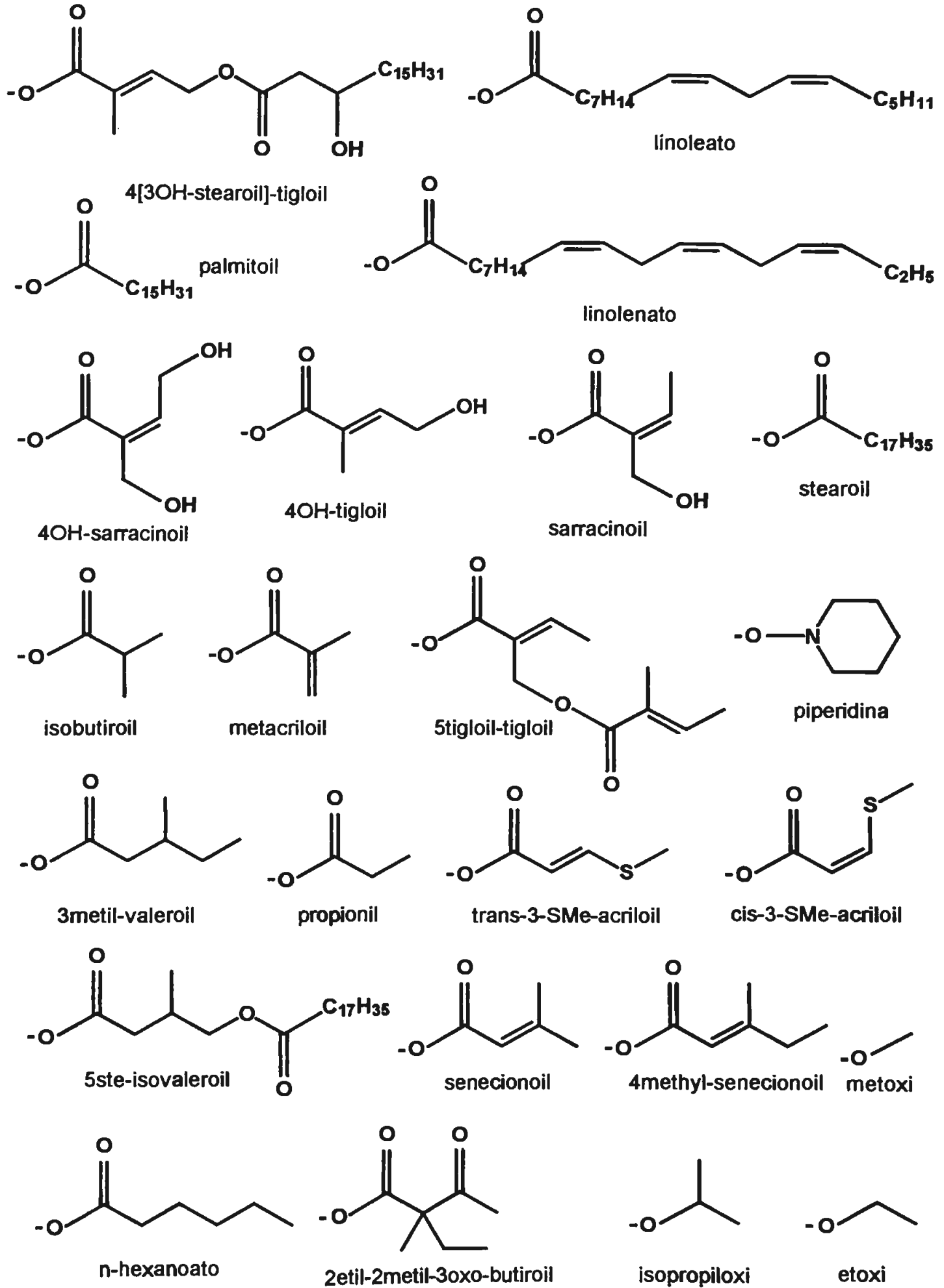


Figura 16. Continuação

O programa MACRONO ao ser inicializado, apresenta a tela do menu principal (Figura 17). A partir da opção 5, os deslocamentos químicos e multiplicidades de um espectro de RMN ^{13}C problema são introduzidos no programa, e através da opção 6, o programa pesquisa quais os possíveis macronós presentes no espectro da substância. Como resultado, o programa apresenta os nomes dos prováveis macronós, os sinais da amostra a ele atribuídos, o número de carbonos do substituinte e a faixa de erro médio.

O número de carbonos do substituinte é um dado importante pois, se por exemplo, o espectro problema apresentar 16 sinais e for de um iridóide, isto indica que seis a oito sinais, não fazem parte do esqueleto carbônico, portanto se o programa apresentar entre os possíveis macronós um substituinte que apresenta nove carbonos, esse pode ser automaticamente descartado. A faixa de erro médio é a média dos desvios entre os deslocamentos químicos do espectro problema e da base de dados, portanto, o substituinte mais provável será aquele que apresentar a menor faixa de erro médio aliado a um número de carbonos compatível ao espectro problema.

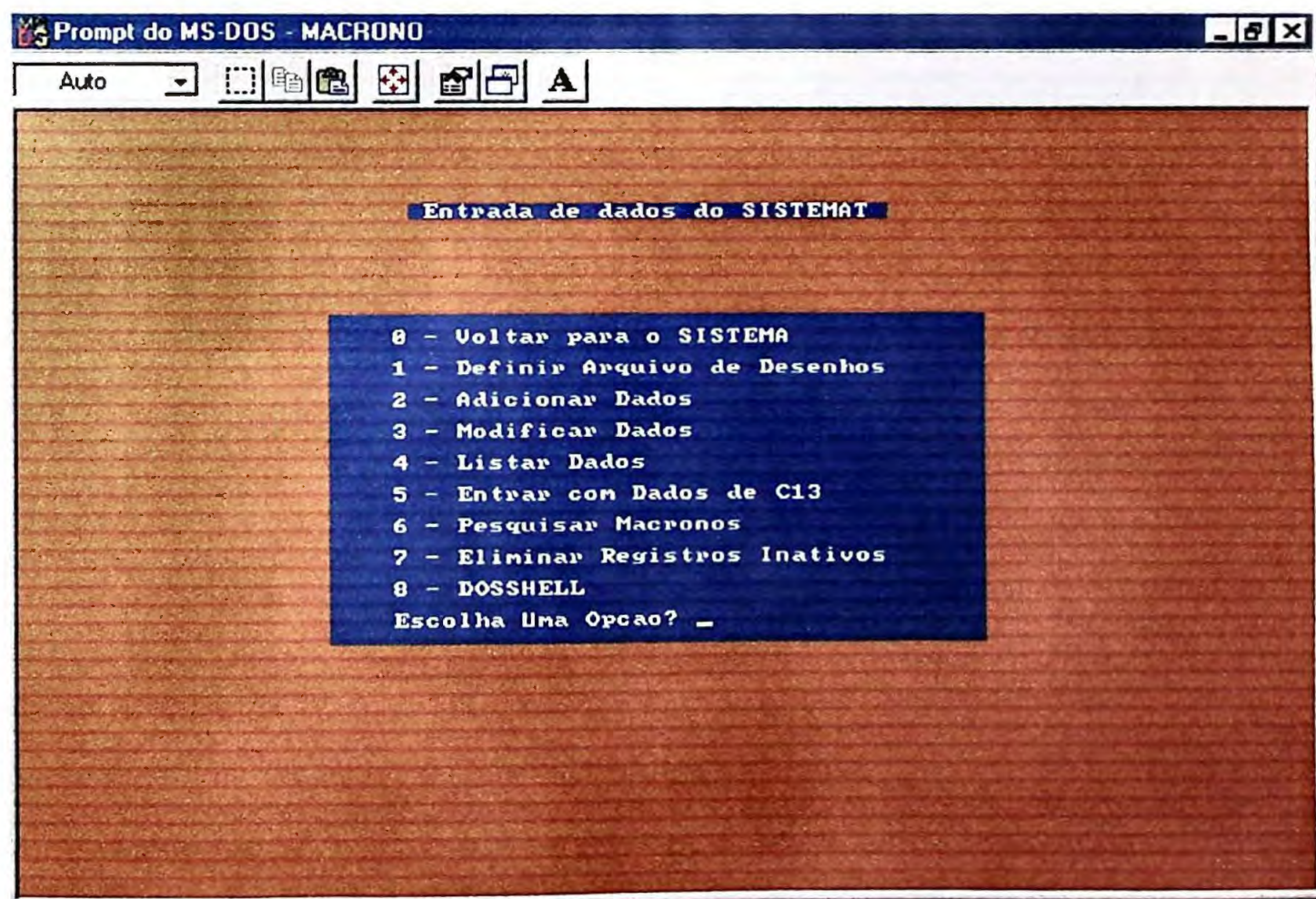


Figura 17. Tela do menu principal do programa MACRONO

Para exemplificar o uso do programa MACRONO foram utilizados os dados de RMN ^{13}C do iridóide da Figura 18, isolado de *Duranta erecta*⁽⁴⁰⁾ e que não consta da base de dados.

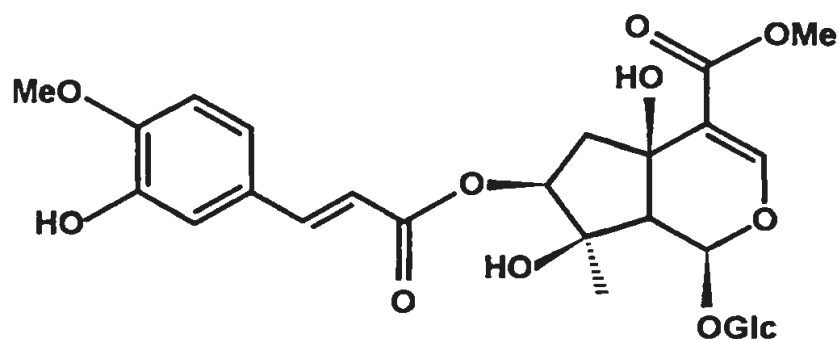


Figura 18. Iridóide utilizado para teste dos programas

Dados do espectro de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 94.1(d), 152.3(d), 115.7(s), 69.1(s), 45.7(t), 80.6(d), 78.8(s), 58.5(d), 21.4(q), 167.9(s); 99.7(d), 74.5(d), 78.4(d), 71.8(d), 77.5(d), 62.9(t); 168.6(s), 116.6(d), 146.7(d), 129.1(s), 112.6(d), 151.5(s), 148.1(s), 114.8(d), 122.9(d), 56.4(q); 51.8(q)

Os resultados fornecidos pelo programa são apresentados na Figura 19. Desse modo, os sinais referentes aos grupos isoferuloil, metoxil e glicosil podem ser retirados, restando apenas os dez sinais que correspondem ao esqueleto carbônico do iridóide.

CODIGO MACRONO	ERRO MEDIO	SINAIS
57) GLICOSE	0.667	6
SINAIS: 99.70 78.40 77.50 74.50 71.80	0.6290	
58) METOXI	0.300	1
SINAIS: 51.80		
70) ISOFERULOYL	0.740	10
SINAIS: 168.60 151.50 148.10 146.70 129.10 122.90 116.60 114.80 112.60 56.40		

Figura 19. Resultado apresentado pelo programa MACRONO

3.4.4. O Programa SISCONST

O programa SISCONST⁽⁴¹⁾ foi desenvolvido para auxiliar o químico no processo de determinação estrutural de produtos naturais, a partir dos deslocamentos químicos e multiplicidades do espectro de RMN ¹³C. Esse programa prevê o tipo de esqueleto mais provável para uma substância problema e fornece grandes subestruturas, com a atribuição dos sinais de RMN ¹³C, compatíveis com os dados espectrais.

O programa confronta os sinais do espectro questionado com todos os espectros pertencentes à base de dados. Se um sinal do espectro questionado está presente, por exemplo, no espectro da primeira substância do banco e tem a mesma multiplicidade, os deslocamentos químicos dos carbonos vizinhos interligados são então confrontados com

os do espectro-problema. Esse processo se repete até que sejam obtidos os maiores fragmentos das substâncias do banco que apresentem deslocamentos químicos compatíveis com os dados do espectro-problema.

O usuário deve fornecer os seguintes dados para o programa SISCONST :

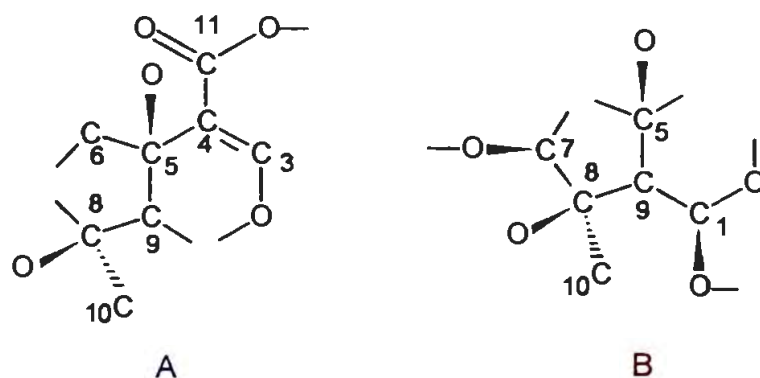
- deslocamentos químicos e multiplicidades do espectro experimental;
- o número mínimo de átomos para proposição de subestruturas;
- a faixa de erro admitida pelo programa, geralmente, δ 1.0;
- o gradiente, que permite o aumento automático da faixa de erro;
- o espaço de busca da pesquisa, ou seja, se esta deve ser realizada sobre todos os compostos da classe ou apenas sobre os compostos de um esqueleto específico.

Na busca do provável esqueleto, o programa somente escolhe substâncias que apresentem subestruturas com pelo menos metade do número total de carbonos. A partir das substâncias selecionadas é calculado a probabilidade de esqueleto do espectro-problema. Para a realização das pesquisas foi fixado como intervalo de erro, no deslocamento químico de RMN ^{13}C , 1.0δ para subestruturas e 5.0δ para esqueletos. Se a busca não for bem sucedida, os intervalos são automaticamente aumentados de acordo com um gradiente de 0.5 e 1.0δ para subestruturas e esqueletos, respectivamente. Caso esse intervalo alcance valor maior que 3.0δ para subestruturas e 10.0δ para esqueletos, o programa cessa a busca e não apresenta previsão de subestruturas e/ou esqueletos.

Para exemplificar a utilização do programa SISCONST foi utilizado o espectro de RMN ^{13}C do iridóide de esqueleto iridano apresentado na Figura 18. Foram introduzidos no programa apenas os sinais que restaram após a análise do programa MACRONO. Para a busca de subestruturas foi exigido um número mínimo de cinco sinais coincidentes (subestruturas com menos de cinco sinais não são consideradas) e um gradiente de δ 1.0. O programa apresentou a probabilidade da substância pertencer a um determinado tipo de esqueleto (Tabela IX) e listou duas subestruturas A e B (Figura 20) com atribuição dos deslocamentos químicos, apresentados na Tabela X.

Tabela IX. Probabilidade de esqueletos apresentada pelo programa SISCONST

Esqueletos	Probabilidade
Iridano	91.3
11Nor-Iridano	8.7

**Figura 20.** Subestruturas propostas pelo programa SISCONST**Tabela X.** Sinais associados as subestruturas A e B pelo programa SISCONST

C	Literatura	A	B
1	94.1	---	95.1
3	152.3	152.3	---
4	115.7	115.4	---
5	69.1	69.1	68.3
6	45.7	46.7	---
7	80.6	---	80.5
8	78.8	79.0	78.6
9	58.5	58.0	58.2
10	21.4	21.2	21.3
11	167.9	168.0	---

A seguir, o programa encerra a procura e proporciona ao usuário a opção de continuar com a mesma substância. Em caso afirmativo, o programa lista o espectro digitado e o usuário escolhe se a nova pesquisa será realizada sobre todos os deslocamentos químicos. O procedimento ideal é retirar os deslocamentos químicos já atribuídos e realizar uma nova pesquisa somente sobre os não atribuídos. Nesse exemplo específico, isto não foi necessário, uma vez que a reunião das subestruturas A e B apresentadas pelo programa SISCONST conduz à correta estrutura do iridóide da Figura 18.

3.4.5. O Programa C13MACH

O programa C13MACH^(25,28), a partir dos deslocamentos químicos e multiplicidades dos sinais do espectro de RMN ¹³C experimental, prevê o tipo de esqueleto da substância e seleciona as x substâncias (x pode variar de 1 a 50) do banco de dados que apresentam maior índice de similaridade⁽⁴²⁾ com a substância testada, dentro da faixa de erro estabelecida. No entanto, para selecionar uma estrutura o programa não requer a condição de que os átomos de carbono da amostra estejam interligados, o que pode conduzir a falsos resultados.

Para testar o programa foi utilizado os dados do iridóide da Figura 18. Foi estabelecido 1.0δ como a faixa de erro admitida pelo programa para o deslocamento químico de RMN ¹³C e dez o número de substâncias a serem selecionados com melhores índices de semelhança. Na Tabela XI são apresentadas as probabilidades de esqueleto fornecidas pelo programa, e na Figura 21 as três substâncias listadas que apresentam maior índice de similaridade com o espectro questionado. Assim como no SISCONST, utilizou-se apenas os deslocamentos químicos restantes da análise do programa MACRONO como dados de entrada.

Tabela XI. Probabilidade de esqueletos apresentada pelo programa C13MACH

Esqueletos	Probabilidade
Iridano	82.2
Esqueleto-I	9.2
11Nor-Iridano	8.6

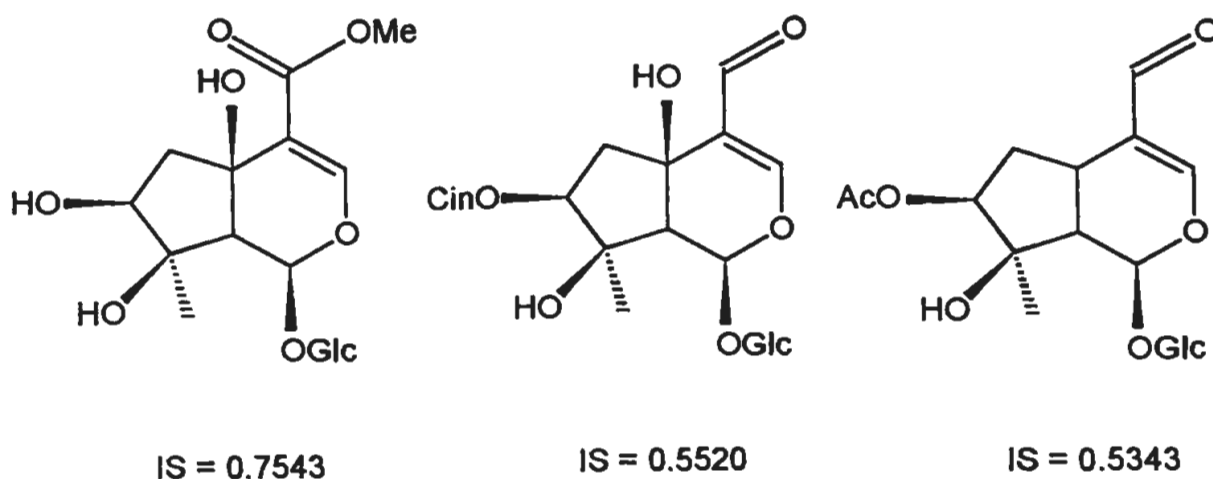


Figura 21. Iridóides com melhores índices de similaridade

3.4.6. O Programa TIPCARB

O programa TIPCARB^(27,43) é um aplicativo que serve para determinar quais os tipos de átomos de carbono que existem em uma determinada posição do esqueleto, isto é, o programa lista para cada esqueleto os tipos de átomos de carbono desse, baseado na numeração padronizada. Quando o programa DATASIS codifica as substâncias, ele usa uma numeração seguindo as regras de codificação, por isso a numeração padronizada é introduzida juntamente com os dados físico-químicos, de forma que o programa reconheça para cada substância a numeração do esqueleto.

As informações apresentadas pelo TIPCARB são de grande importância pois elas guiam o usuário na busca de regras heurísticas, uma vez que, através destas, pode-se verificar quais são as posições mais ou menos oxidadas do esqueleto. Um exemplo da utilização do programa foi realizado para os monoterpênos de esqueleto santolinano (Figura 22), e os resultados são apresentados na Tabela XII.

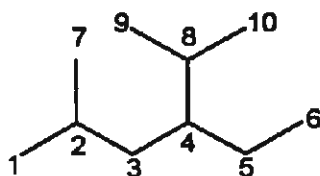


Figura 22. Esqueleto santolinano

Tabela XII Listagem obtida através do programa TIPCARB para o esqueleto santolinano

Átomo	CH ₃	CH ₂	CH	C	CH ₂ =	CH=	C=	CH*	C*
1	7	1	0	0	8	0	0	0	0
2	0	0	0	2	0	0	14	0	0
3	0	0	10	0	0	5	1	0	0
4	0	0	16	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	16	0	0	0
6	0	0	0	0	16	0	0	0	0
7	13	2	0	0	1	0	0	0	0
8	0	0	2	9	0	0	5	0	0
9	13	0	0	0	1	0	2	0	0
10	11	1	0	0	4	0	0	0	0

CH* = CH aromático // C* = C aromático

Através desta pode-se verificar, por exemplo, que nas 16 ocorrências do esqueleto santolinano, o carbono 4 apresenta-se como CH e os carbonos 5,6 apresentam ligação dupla. Tais dados nos permitem inferir quais são os átomos ou subestruturas constantes em um certo esqueleto. Esses dados são importantes na busca da caracterização de tipos ou subtipos de esqueletos, o qual é realizado através do sistema PICKUP.

3.4.7. O Sistema PICKUP

O sistema PICKUP⁽⁴³⁻⁴⁵⁾ realiza análises de RMN ^{13}C com o objetivo de auxiliar na procura de faixas de deslocamentos químicos característicos dos tipos e/ou subtipos de esqueletos. Essas faixas de deslocamento químico obtidas podem ser consideradas como regras heurísticas, pois fornecem uma resposta pronta, a partir da observação de resultados típicos, ao problema questionado. O sistema é constituído de três programas descritos a seguir :

1. *O Programa PICKCR2* : Esse programa cria arquivos com dados de deslocamentos químicos de RMN ^{13}C dos átomos de carbono dos compostos. Esses arquivos podem apresentar os dados por classe ou por tipos de esqueletos, acarretando na diminuição do tempo gasto durante a análise.

2. *O Programa SISPICK2* : Esse programa, a partir das subestruturas e posições biogénicas impostas pelo usuário, procura no banco de dados do esqueleto desejado o conjunto de substâncias que apresentam estas características, e fornece os deslocamentos químicos máximos e mínimos de RMN ^{13}C e as multiplicidades dos átomos de carbono requisitados.

As subestruturas são escolhidas com base na listagem apresentada pelo programa TIPCARB ou através do próprio conhecimento do químico acerca de uma classe de substâncias ou de um esqueleto específico, e estas são codificadas, a partir do tipo de subestrutura, apresentadas na Tabela XIII, onde cada letra representa qualquer grupamento químico da Tabela XIV.

Tabela XIII. Códigos de subestruturas utilizados pelo programa SISPICK2


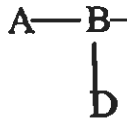
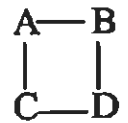
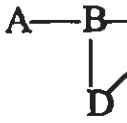
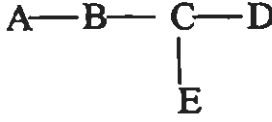
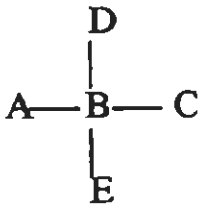
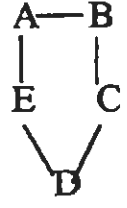
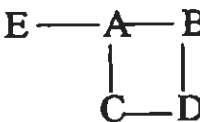
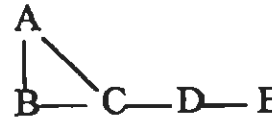
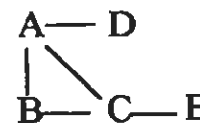
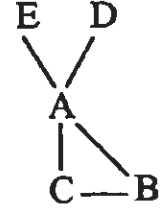
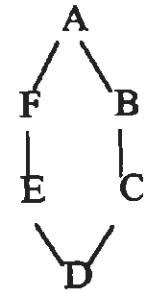
Subestrutura	Código	Subestrutura	Código
A	01	A—B	02
A—B—C	03	A—B—C—D	05
	04		06
	07		08
A—B—C—D—E	09		10
	11		12
	13		14
	15		16
	17		

Tabela XIV. Códigos dos grupamentos químicos utilizados pelo programa SISPICK2

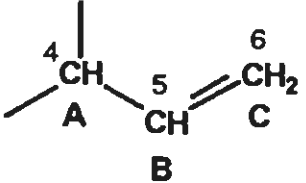
Átomos	Código	Átomos	Código	Átomos	Código
-CH ₃	01	=C=	12	-F	23
-CH ₂ -	02	=O	13	-Cl	24
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}- \end{array}$	03	-OH	14	-Br	25
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	04	-O-	15	-I	26
=CH ₂	05	-NH ₂	16	-SH	27
=CH-	06	-NH-	17	-S-	28
$\begin{array}{c} -\text{C}= \\ \end{array}$	07	$\begin{array}{c} \\ -\text{N}- \end{array}$	18	=S	29
TCH-	08	=NH	19	$\begin{array}{c} \\ -\text{S}= \\ \end{array}$	30
TC-	09	=N-	20	$\begin{array}{c} \\ =\text{S}= \\ \end{array}$	31
HC*	10	TN	21	P	32
C*	11	N*	22		

T = representação de ligação tripla; // * = representação de aromático

3. *O Programa PICKRVSR* : Esse programa, a partir dos deslocamentos químicos de RMN ¹³C máximos e mínimos e multiplicidades obtidos anteriormente, testa sobre o banco com os dados de RMN ¹³C de todos os compostos, se estas faixas obtidas são ou não, e em que grau, características de um determinado esqueleto, obtendo-se, desta forma, a porcentagem de reconhecimento desses deslocamentos para um determinado esqueleto.

Para exemplificar a utilização do sistema PICKUP na busca de faixas de deslocamentos químicos características, foi escolhida a subestrutura que compreende os carbonos 4,5 e 6, com ligação dupla entre 5-6, do esqueleto santolinano. Esta subestrutura foi inferida a partir dos dados apresentados na Tabela XII (pg. 64), e codificada segundo as subestruturas e grupamentos químicos apresentados nas Tabelas XIII e XIV, respectivamente. A codificação da subestrutura testada é apresentada na Tabela XV.

Tabela XV. Codificação da subestrutura do esqueleto santolinano

Subestrutura	Codificação
	<p>Código da subestrutura : 03</p> <p>Código dos grupamentos : 03 06 05</p> <p>Código das ligações : 01 02</p>

Ligações: simples sem configuração ou aromática: 01; dupla: 02; tripla: 03;
 simples de configuração alfa: 04; simples de configuração beta: 05.

A subestrutura acima codificada foi então submetida ao programa SISPICK2 onde foram obtidas as faixas de deslocamento químico dos átomos de carbono da subestrutura no esqueleto santolinano, que então foram confrontadas, através do programa PICKRVSR, com todos os monoterpenos que apresentam dados de RMN ^{13}C (1322 substâncias), obtendo-se assim a porcentagem de reconhecimento destas faixas no banco de dados. Esses resultados são apresentados na Tabela XVI.

Tabela XVI. Resultados obtidos para a subestrutura selecionada do esqueleto santolinano

Átomo de Carbono	Faixas de deslocamento químico	Percentual de reconhecimento
4	58.9 - 48.0 d	
5	139.3 - 132.8 d	100.0 %
6	125.0 - 112.5 t	

O procedimento descrito para o esqueleto santolinano foi realizado para vários esqueletos da base de dados de monoterpenos e iridóides. As faixas de deslocamento químico obtidas serão apresentadas no item resultados.

3.4.8. O Programa H1MACH

O programa H1MACH⁽²⁵⁾ foi desenvolvido para realizar análises de RMN ¹H. Como um espectro de RMN¹H traz inúmeras informações, como por exemplo, deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento, e esses dados são muito sensíveis a frequência do aparelho utilizado na realização do espectro, optamos por inserir no sistema apenas os dados de deslocamentos químicos. Esse programa apresenta um modo de atuação semelhante ao programa C13MACH, isto é, o programa H1MACH realiza a confrontação dos deslocamentos químicos de ¹H de uma amostra problema com todos os deslocamentos químicos das substâncias do banco de dados. Ao final da análise, o programa apresenta a previsão de esqueletos e as estruturas das substâncias que possuem um maior grau de similaridade com o espectro questionado. Na Figura 23 é apresentada a tela do menu principal do programa H1MACH.

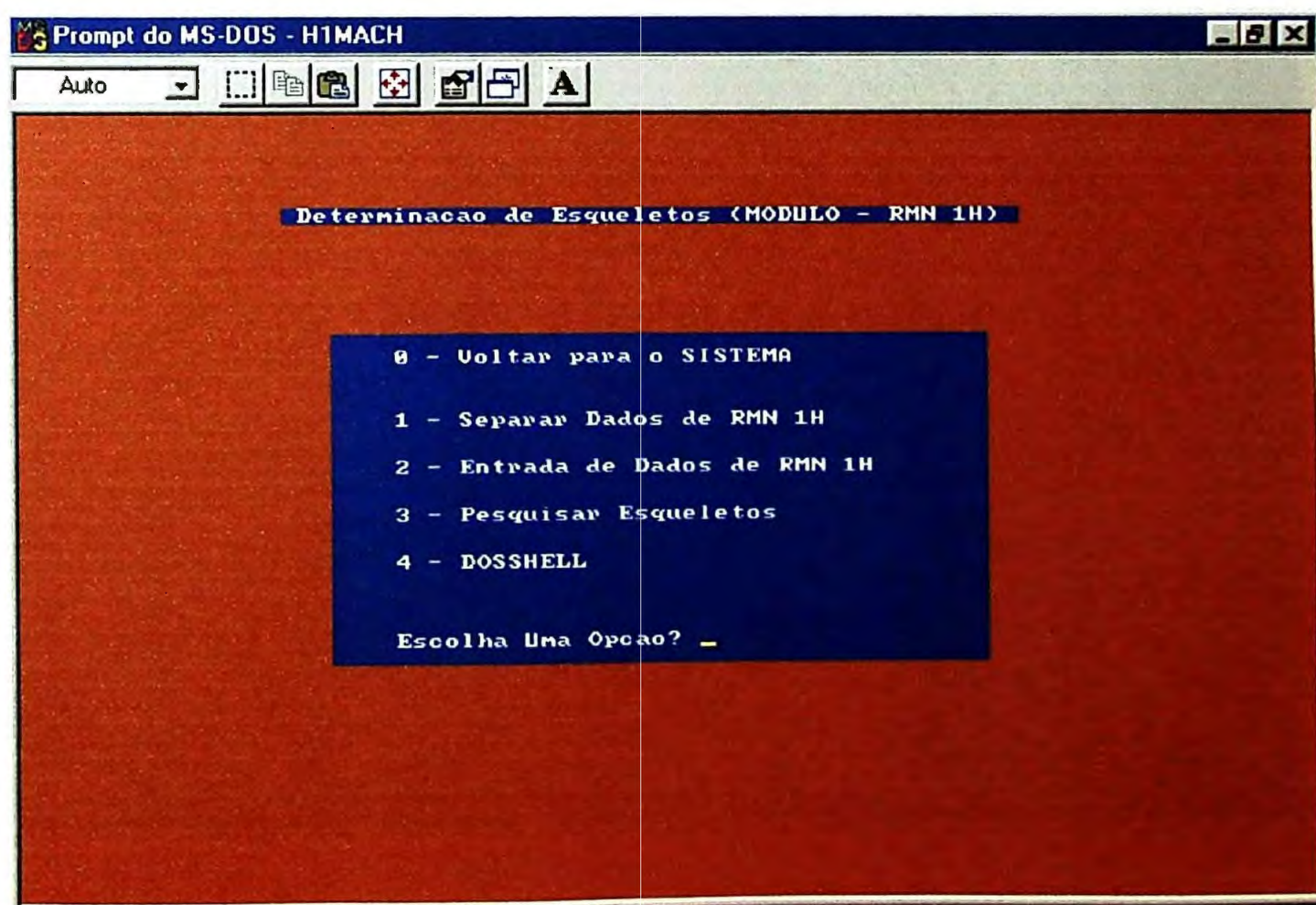


Figura 23. Tela do menu principal do programa H1MACH

A opção 1 permite que os dados de RMN ^1H arquivados, inicialmente, em bancos fonte sejam separados para um arquivo que apresentará apenas os dados de RMN ^1H . Através da criação desse arquivo, a velocidade de processamento dos dados e de apresentação dos resultados é, significativamente, aumentada. Através da opção 2, os deslocamentos químicos do espectro são introduzidos no sistema, e a partir da opção 3 ocorre a pesquisa de esqueletos para o problema proposto.

Para exemplificar a utilização do programa foi selecionado os deslocamentos químicos do espectro de RMN ^1H do iridóide apresentado na Figura 18, e esses foram introduzidos no programa. Após a análise dos dados, o programa apresentou a tela com a estrutura, presente no banco de dados, que possui maior semelhança com o espectro problema (Figura 24), e a seguir, forneceu a previsão de esqueletos para a substância (Tabela XVII).

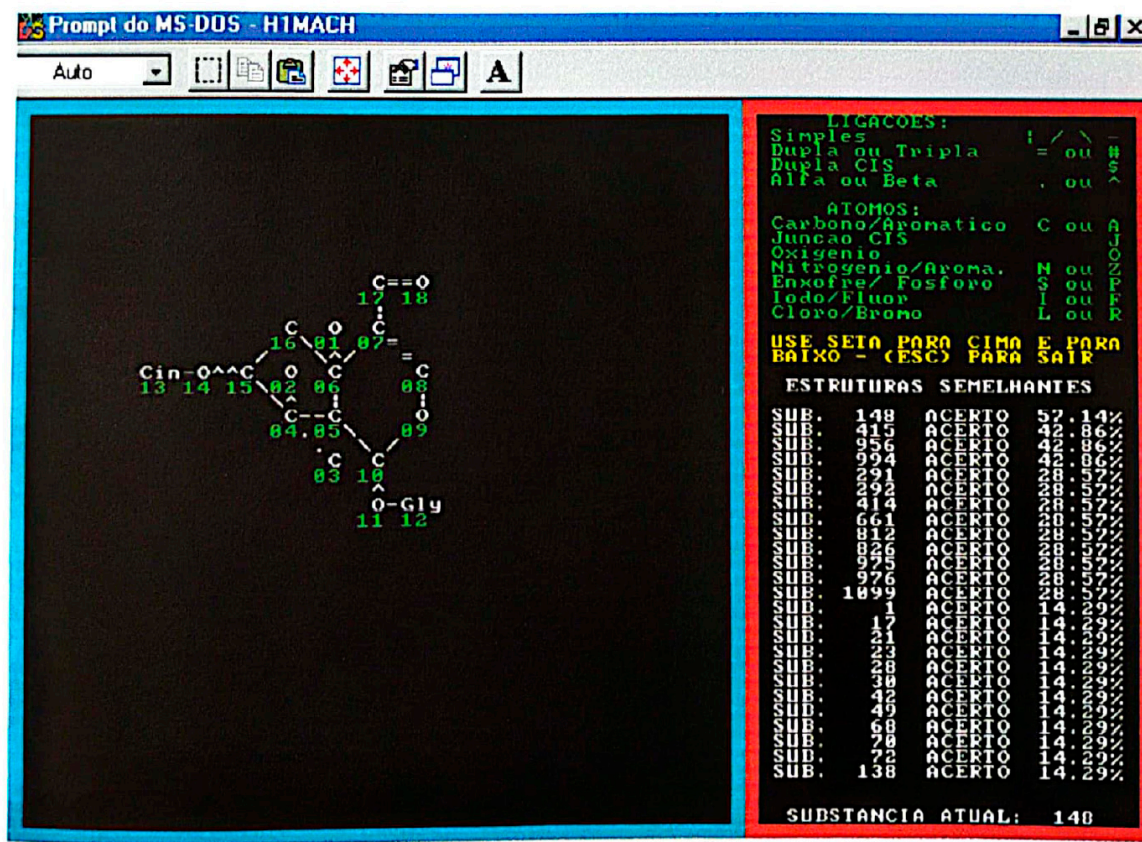


Figura 24. Tela de apresentação das substâncias propostas pelo programa H1MACH

Tabela XVII. Esqueletos propostos pelo programa HIMACH

Esqueletos	Probabilidade
Esqueleto-IV	23.10
Esqueleto-XV	15.88
Esqueleto-I	13.40
Esqueleto-VI	11.37
7,8Seco-Iridano	10.07
Iridano	6.87
10,11Dinor-Iridano	6.52
11Nor-Iridano	5.26
Esqueleto-III	4.47
10Nor-Iridano	3.06

Analisando a Tabela XVII dos esqueletos propostos, verificamos que o resultado apresentado não é bom. Isto deve-se ao fato do programa selecionar todos os esqueletos do banco de dados e apresentar um percentual de reconhecimento para todos, isto é, para prever esqueletos, o programa verifica o grau de similaridade entre o espectro problema e todos os esqueletos do banco de dados. Uma saída para a resolução desse problema seria calcular a probabilidade de esqueletos com base nas x primeiras substâncias selecionadas pelo programa como mais semelhantes. Por exemplo, analisando os esqueletos das dez primeiras substâncias selecionadas (Figura 24), o resultado apresentado seria : esqueleto iridano: 70.0%, esqueleto-VI: 20.0% e esqueleto 11nor-iridano: 10.0%.

Infelizmente, esta modificação não foi realizada a tempo para apresentação nesta dissertação, e como os resultados, na forma em que são calculados, são muito errôneos, optamos por não apresentar no item resultados, a análise do programa HIMACH, pois esse poderia comprometer a probabilidade final de propostas de esqueleto. Vale observar aqui, que tão logo esta modificação seja feita, esse programa deve ser mais uma ferramenta auxiliar no processo de determinação estrutural.

3.4.9. Os Sistemas MONOREG e IRIDREG

O sistema MONOREG consiste na reunião de vários programas aplicativos do SISTEMAT desenvolvidos para a determinação final de esqueletos. Ao iniciarmos o sistema MONOREG é apresentada a tela do menu principal (Figura 25).

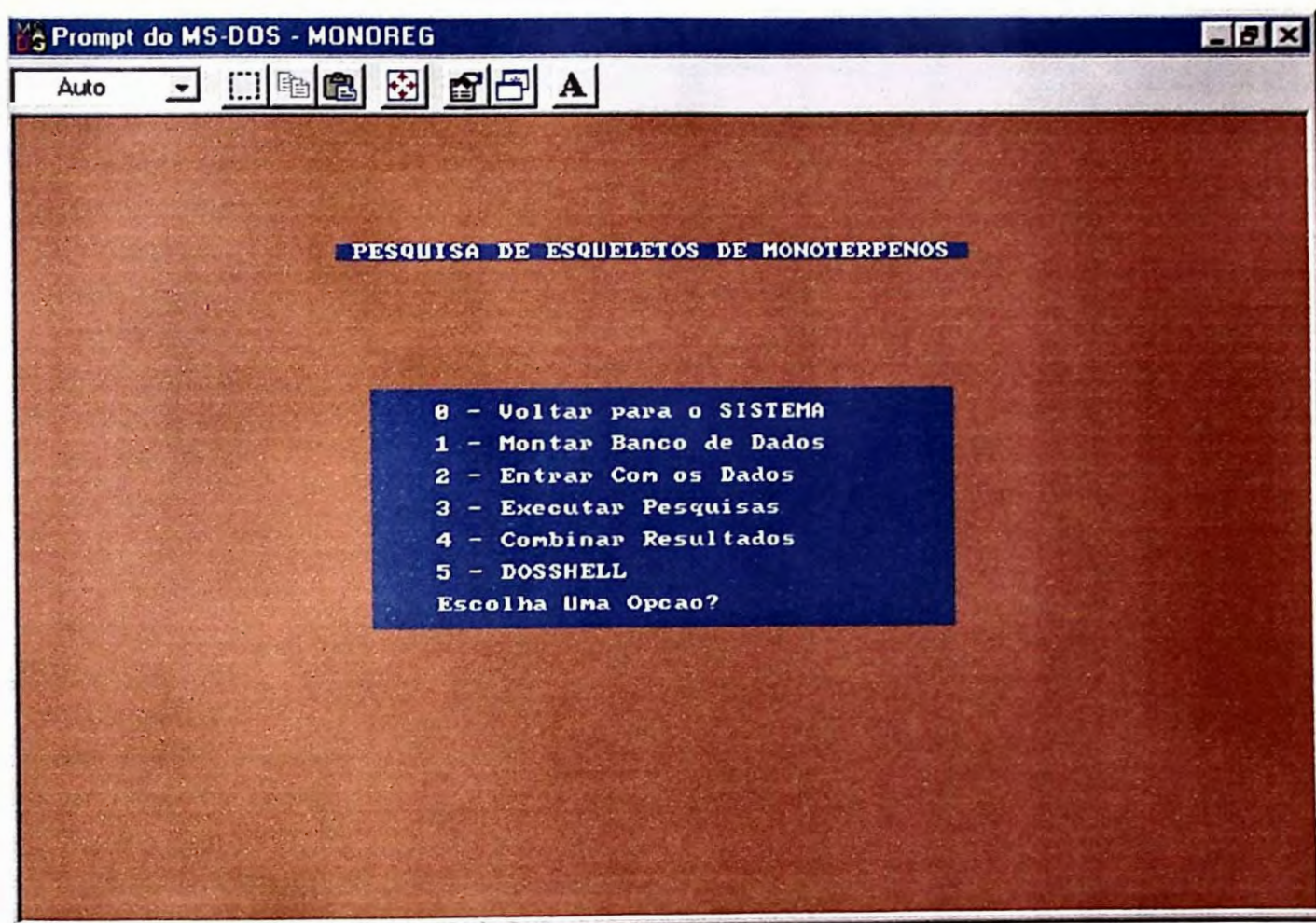


Figura 25. Tela do menu principal do sistema MONOREG

Através da opção 1 é criado um arquivo, que será utilizado pelo programa REGRAS, com os seguintes dados :

- a- o nome de cada esqueleto presente no banco de dados;
- b- o número e tipos de átomos de carbono de cada esqueleto, isto é, o número total de carbonos de cada esqueleto e o número de carbonos quaternários, metínicos, metilênicos e metílicos (Tabela XVIII);
- c- e se houver, as faixas de deslocamentos químicos características, obtidas através do sistema PICKUP, para cada esqueleto e/ou subesqueleto estudado.

Tabela XVIII. Relação do número total de carbonos e dos números de carbonos quaternários, metínicos, metilênicos e metílicos dos esqueletos de monoterpenos presentes no banco de dados

Esqueletos	No. C	C	CH	CH ₂	CH ₃
1,2,9-Trinormircano	7	0	1	3	3
7,9,10-Trinorcarano	7	0	2	5	0
7,9,10-Trinorpinano	7	0	2	5	0
9,10-Dinormircano	8	0	0	6	2
8,9-Dinormircano	8	0	1	4	3
1,9-Dinormircano	8	0	1	4	3
8,10-Dinormircano	8	0	1	4	3
7,9-Dinorcarano	8	0	3	4	1
9-Normircano	9	0	1	5	3
10-Normircano	9	0	1	5	3
10-Norlavandulano	9	0	2	3	4
10-Norartemisano	9	0	2	3	4
8-Norlavandulano	9	0	2	3	4
8-Normircano	9	0	2	3	4
10-Normentano	9	0	2	5	2
10-Nor-ortomentano	9	0	2	5	2
7-Normentano	9	0	2	5	2
10-Norisocanfano	9	0	4	3	2
10-Noresqueleto 14	9	1	1	4	3
7-Norciclogeraniolano	9	1	1	4	3
10-Norciclogeraniolano	9	1	1	4	3
10-Nornecrodano	9	1	2	2	4
10-Nor-6,8-Cicloesqueleto 14	9	1	2	4	2
10-Norbormano	9	1	2	4	2
7-Nortujano	9	1	2	4	2
8-Norisocanfano	9	1	2	4	2
7-Norpinano	9	1	2	4	2
7-Norcarano	9	1	2	4	2
7-Nor-1,3-Abeobornano	9	1	3	2	3
Mircano	10	0	2	4	4
Esqueleto-29	10	0	2	4	4
Esqueleto-28	10	0	2	6	2
Esqueleto-05	10	0	2	6	2
Santolinano	10	0	3	2	5
Esqueleto-12	10	0	3	2	5
Lavandulano	10	0	3	2	5
9(→4)-Lavandulano	10	0	3	2	5
Orto Mentano	10	0	3	4	3
2,6-Abeomentano	10	0	3	4	3
Mentano	10	0	3	4	3

Tabela XVIII. Continuação :

Esqueletos	No. C	C	CH	CH ₂	CH ₃
Esqueleto-07	10	0	3	4	3
Esqueleto-04	10	0	3	4	3
meta-Mentano	10	0	3	4	3
9(→2)-Ciclogeraniolano	10	0	4	2	4
9(→3)-Mircano	10	0	4	2	4
Artemisano	10	1	1	3	5
Esqueleto-16	10	1	1	5	3
Esqueleto-09	10	1	1	5	3
Esqueleto-08	10	1	1	5	3
10(→3)-Esqueleto-08	10	1	1	5	3
Octodano	10	1	1	5	3
1,6-Secobornano	10	1	2	3	4
Ciclogeraniolano	10	1	2	3	4
Esqueleto-14	10	1	2	3	4
Esqueleto-10	10	1	2	3	4
1,2-Secotujano	10	1	2	3	4
β-Ciclolavandulano	10	1	2	3	4
Ferulano	10	1	2	3	4
Esqueleto-06	10	1	2	5	2
Esqueleto-01	10	1	3	1	5
Crisantemano	10	1	3	1	5
Necrodano	10	1	3	1	5
10(→5)-Crisantemano	10	1	3	1	5
10(→3)-Esqueleto-01	10	1	3	1	5
Isocanfano	10	1	3	3	3
7(→6)-Pinano	10	1	3	3	3
Pinano	10	1	3	3	3
Carano	10	1	3	3	3
7(→6)-Bornano	10	1	3	3	3
Esqueleto-24	10	1	3	3	3
Esqueleto-26	10	1	3	3	3
Tujano	10	1	3	3	3
10(→6)-Ciclogeraniolano	10	2	0	4	4
10(→2)-Necrodano	10	2	1	2	5
2,3-Secobornano	10	2	1	2	5
Bornano	10	2	1	4	3
Fencano	10	2	1	4	3
2,6-Abeo-6,7-Secoisocanfano	10	2	1	4	3
1,3-Abeobornano	10	2	2	2	4
3,7-Ciclofencano	10	2	3	2	3
Triciclano	10	2	3	2	3
3,7-Cicloisocanfano	10	2	3	2	3

Tabela XVIII. Continuação :

Esqueletos	No. C	C	CH	CH ₂	CH ₃
8-Metilmircano	11	0	2	5	4
1-Metilmircano	11	0	2	5	4
10-Metilmentano	11	0	3	5	3
6-Metilmircano	11	1	1	4	5
7-Metilciclogeraniolano	11	1	2	4	4
7-Metilpinano	11	1	3	4	3
5-Metilciclogeraniolano	11	2	1	3	5
2-Metilbornano	11	2	2	3	4
8-Etilmircano	12	0	2	6	4
Esqueleto-15	12	0	3	6	3
7-Etilmentano	12	0	3	6	3
2-Etilmentano	12	0	4	4	4
1-Etilmentano	12	1	2	5	4
2-Etilbornano	12	2	2	4	4
8-nPropilmircano	13	0	2	7	4
11(→2)-Ionano	13	0	4	5	4
7-iPropilmentano	13	0	4	5	4
Ionano	13	1	2	6	4
Esqueleto-02	13	1	2	6	4
5,9-Cicloionano	13	2	2	5	4
Esqueleto-17	17	0	4	9	4
Esqueleto-03	18	0	6	8	4
Esqueleto-37	19	0	4	11	4
Esqueleto-49	19	0	4	11	4
Esqueleto-38	19	0	4	11	4
Esqueleto-62	19	0	5	10	4
Esqueleto-41	19	0	6	9	4
Esqueleto-43	19	1	3	10	5
Esqueleto-51	20	0	6	9	5
7,7'-Bis Mentano	20	0	6	10	4
Esqueleto-64	20	0	7	8	5
2,2'-Bis Mentano	20	0	8	6	6
Esqueleto-52	20	1	5	8	6
Esqueleto-40	20	1	5	9	5
Esqueleto-47	20	2	4	8	6
7,7'-Bis Pinano	20	2	6	8	4
Cannabinóide	21	0	6	11	4
orto-Canabinóide	21	0	6	11	4
Esqueleto-63	21	1	5	9	6
1,2,9-Trinoresqueleto-13	22	0	4	16	2
2-Metilcannabinóide	22	0	7	10	5
Esqueleto-11	22	1	5	13	3

Tabela XVIII. Continuação :

Esqueletos	No. C	C	CH	CH ₂	CH ₃
Esqueleto-39	23	0	6	13	4
Esqueleto-60	23	0	8	11	4
Esqueleto-59	23	0	11	8	4
Esqueleto-58	23	0	11	8	4
Esqueleto-36	24	0	5	16	3
Esqueleto-22	24	0	5	16	3
13-nPropilcannabinóide	24	0	7	12	5
Esqueleto-35	24	0	7	14	3
Esqueleto-34	24	0	7	14	3
Esqueleto-13	25	0	5	17	3
Esqueleto-31	25	0	6	15	4
Esqueleto-30	25	0	6	15	4
Esqueleto-33	25	0	6	15	4
Esqueleto-54	25	0	6	16	3
Esqueleto-53	25	0	6	16	3
Esqueleto-46	25	0	6	17	2
Esqueleto-55	25	0	7	14	4
Esqueleto-19	25	0	7	15	3
Esqueleto-44	25	0	7	15	3
Esqueleto-45	25	0	7	15	3
Esqueleto-20	25	0	7	15	3
Esqueleto-18	25	0	7	15	3
Esqueleto-56	25	0	9	12	4
Esqueleto-42	25	1	8	10	6
Esqueleto-21	25	2	5	13	5
Esqueleto-27	25	2	7	9	7
Esqueleto-48	25	2	8	9	6
Esqueleto-57	27	0	8	12	7
Esqueleto-32	30	0	8	16	6
Esqueleto-61	30	0	9	16	5
Esqueleto-23	35	0	12	17	6
Esqueleto-25	35	0	12	17	6

Através da opção 2, o sistema apresenta o sub-menu da Figura 26, onde são introduzidos os dados de RMN ^{13}C , RMN ^1H e EM de uma amostra problema. Após a entrada dos dados, através da opção 4 desse sub-menu é possível pesquisar a presença de macronós em uma amostra, através do programa MACRONO. No caso da existência de um macronó, os sinais atribuídos a esse são automaticamente removidos da amostra para que somente sejam pesquisados pelos demais programas os sinais referentes ao esqueleto carbônico das substâncias.

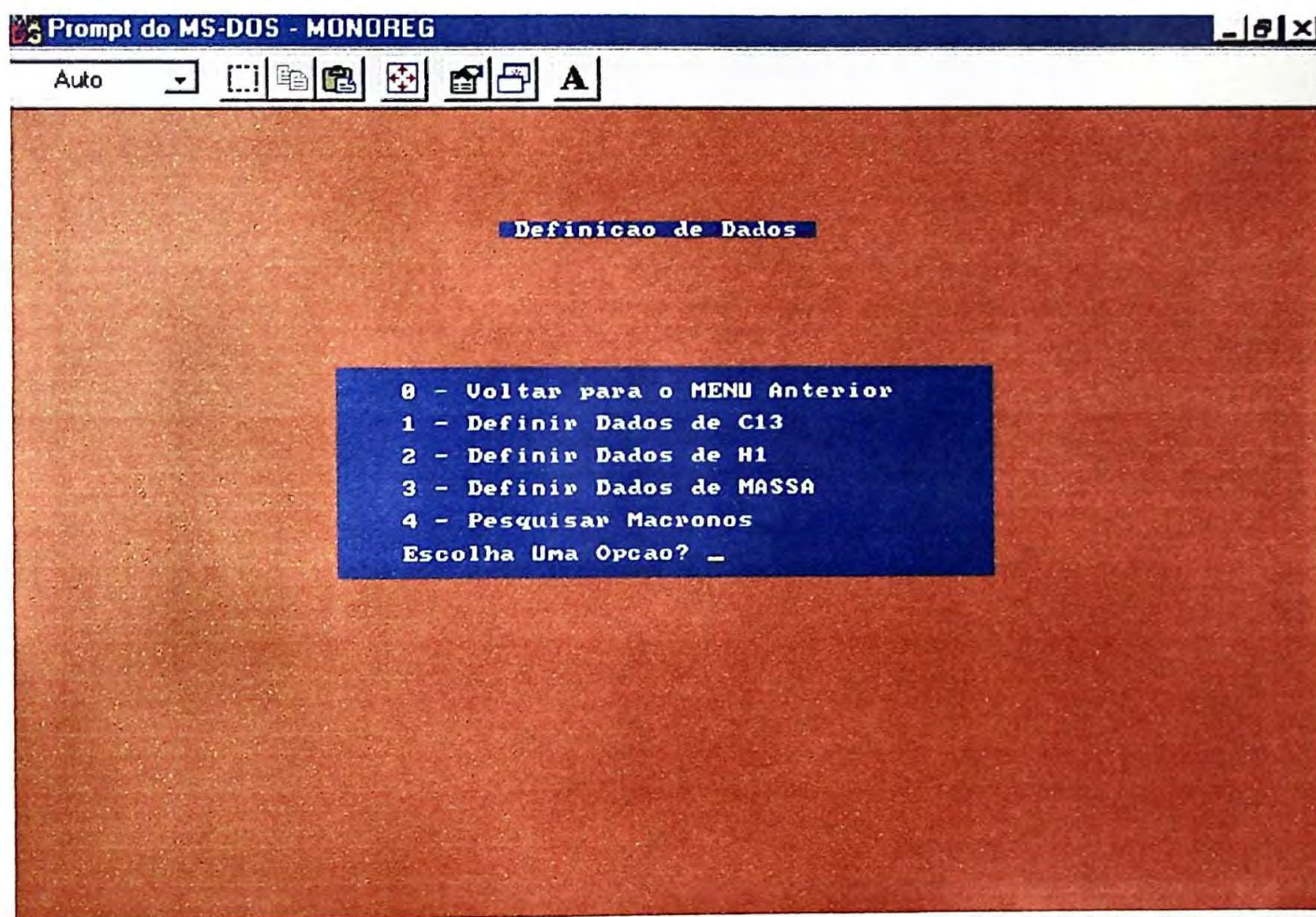


Figura 26. Tela de entrada de dados do sistema MONOREG

Através da opção 3 do menu principal, o sistema apresenta um segundo sub-menu (Figura 27), onde a partir das opções apresentadas é possível realizar as pesquisas na base de dados. Para demonstrar a utilização do sistema foi escolhido o monoterpeno de esqueleto mentano, isolado de *Sphaeranthus suaveolens*⁽⁴⁶⁾ (Compositae), apresentado na Figura 28.

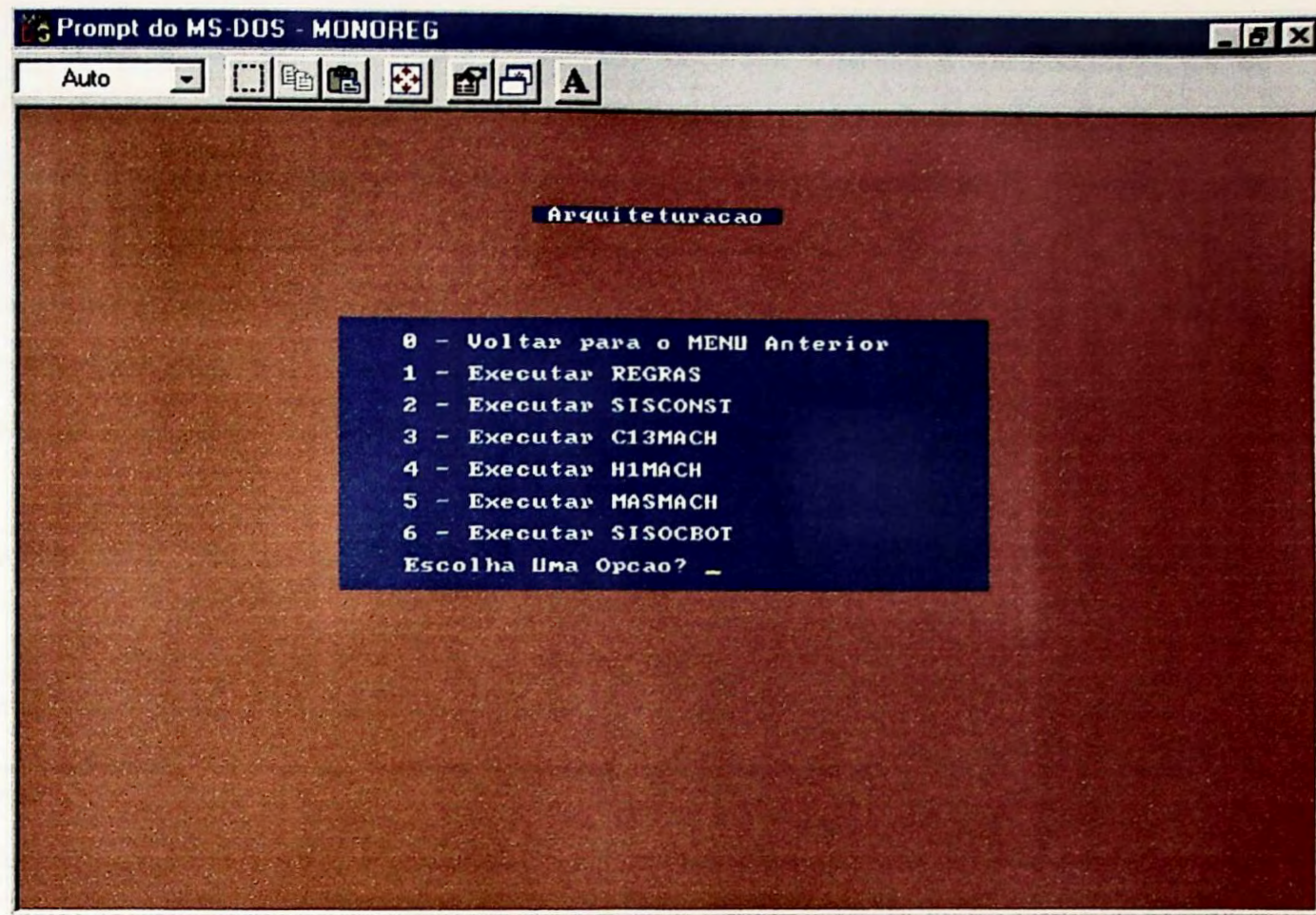


Figura 27. Tela de pesquisas do sistema MONOREG

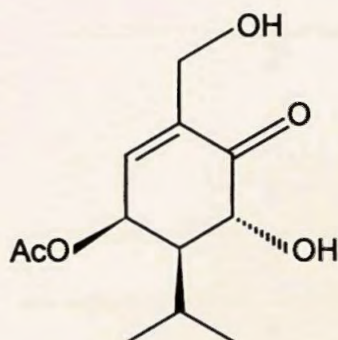


Figura 28. Monoterpeno utilizado para testar o sistema MONOREG

Dados de RMN ^{13}C do monoterpene da Figura 28: (CDCl_3) 138.1(s), 139.4(d), 71.7(d), 48.8(d), 67.4(d), 201.6(s), 60.3(t), 27.8(q), 19.7(q), 19.7(q); Ac: 170.1(s), 21.1(q).

Após a entrada dos dados espectrais, esses são ordenados automaticamente de forma decrescente pelo sistema MONOREG. Através da opção 1 da Figura 27, iniciamos as pesquisas pelo programa REGRAS, que realiza a desfuncionalização do espectro de RMN ^{13}C para comparação com os dados obtidos na Tabela XVIII. Esta desfuncionalização é feita com base nas faixas de deslocamentos químicos normalmente observadas para um dado grupo funcional, considerando também a mudança na multiplicidade, sendo estas faixas apresentadas na Tabela XIX.

Tabela XIX. Faixas de deslocamentos químicos utilizadas para desfuncionalização dos espectros

Função Química	Multiplicidade Inicial	Multiplicidade Final	Faixas de deslocamento químico
C=O	1	3	190.0 - 250.0
CHO	2	4	
R-COO-R'	1	4	167.0 - 189.0
	1	2	
C=C	2	3	107.0 - 166.0
	3	4	
	1	2	
C-OH	2	3	58.0 - 90.0
	3	4	
C(OR) ₂	1	3	104.0 - 106.0
CH(OR) ₂	2	4	91.0 - 102.0

O programa REGRAS, inicialmente, apresenta uma tela (Figura 29) com o deslocamento químico que será desfuncionalizado e a faixa na qual esse encaixa-se com a respectiva multiplicidade, e mostra a função existente antes da desfuncionalização e o tipo de carbono que será gerado após a desfuncionalização. Na Figura 29, esse passo corresponde à “desfuncionalizando C=O para CH₂”. No final da tela o programa ainda apresenta o número de ocorrências de cada multiplicidade no espectro não

desfuncionalizado e o número total de carbonos. Esse processo repete-se até que todos os deslocamentos químicos que encontram-se nas faixas apresentadas na Tabela XIX sejam completamente desfuncionalizados.

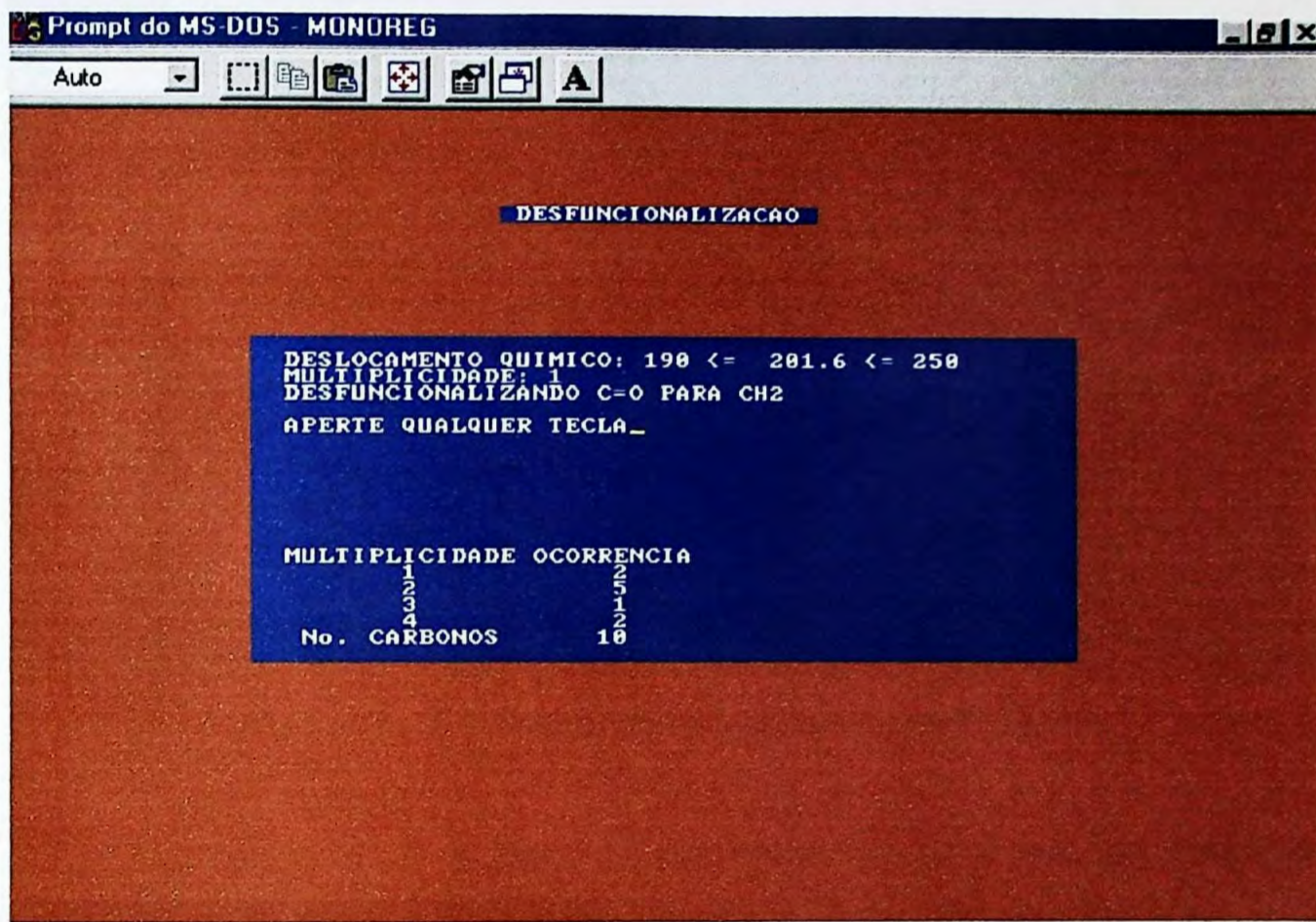


Figura 29. Tela inicial do programa REGRAS

Após a desfuncionalização completa do espectro de RMN ^{13}C , o programa apresenta o número de ocorrências de cada multiplicidade no espectro desfuncionalizado e solicita a faixa de tolerância para a pesquisa nas faixas de deslocamentos químicos obtidas através do sistema PICKUP (Figura 30). Após a realização da pesquisa por faixas, o programa apresenta a probabilidade de esqueleto da substância, que é armazenada para, posteriormente, ser combinada com as probabilidades provenientes da análise com os outros programas, afim de resultar em uma probabilidade global que represente o resumo das análises realizadas.

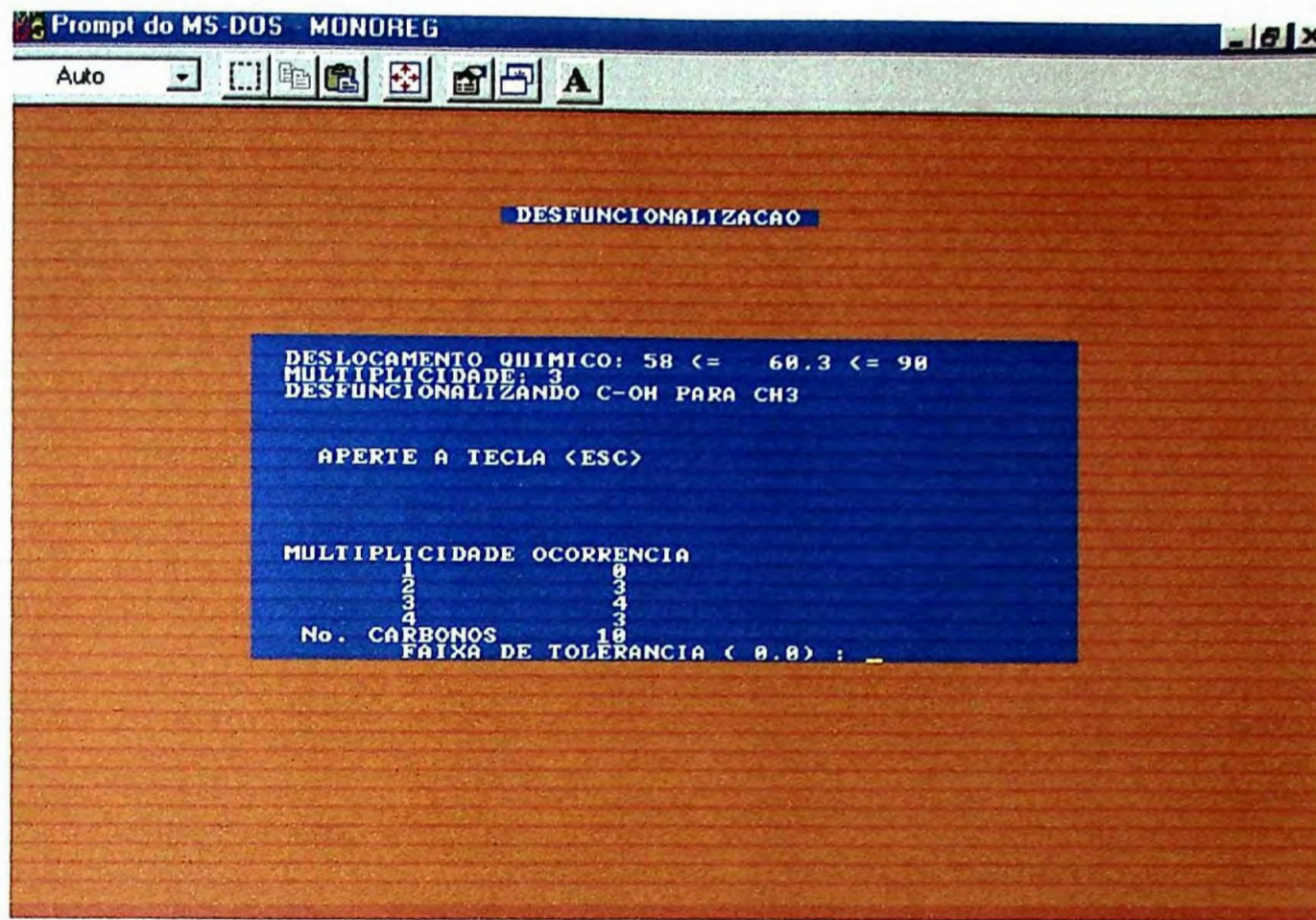


Figura 30. Tela final apresentada pelo programa REGRAS

As opções 2, 3 e 6 da Figura 27 dão acesso, respectivamente, aos programas SISCONST, C13MACH e SISOCBOT, que também foram utilizados para previsão do esqueleto do monoterpeneo apresentado na Figura 28. Os programas que realizam análises de dados de RMN ^1H e EM (opções 4 e 5 da Figura 27) não foram utilizados nesse trabalho em vista dos problemas apresentados durante alguns testes realizados.

Após a análise realizada pelos programas, as previsões de esqueleto são combinadas através da opção 4 do menu principal do programa MONOREG (Figura 25), resultando em uma probabilidade global, que é a média ponderada das probabilidades fornecidas pelos programas utilizados, sendo atribuídos, com base em resultados prévios, os seguintes pesos aos programas: SISCONST - 0.9; C13MACH - 0.8; SISOCBOT - 0.5 e REGRAS - 1.0. Na Figura 31 é apresentada a tela final do programa MONOREG com a probabilidade global de esqueleto para o monoterpeneo da Figura 28.

ESQUELETO		PROBABILIDADE DE ESQUELETO (%)						
		1	2	3	4	5	6	7
1)	MENTANO	83.7	59.0	91.5	100.0	0.0	0.0	84.0
2)	MIRCANO	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3)	TIJANO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4)	ESQUELETO-09	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5)	CARANO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6)	PINANO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

1-SISCONST; 2-C13MACH; 3-SISOCBOT; 4-REGRAS; 5-MASMACH; 6-H1MACH; 7-GLOBAL

Figura 31. Probabilidade global de esqueleto calculada pelo sistema MONOREG

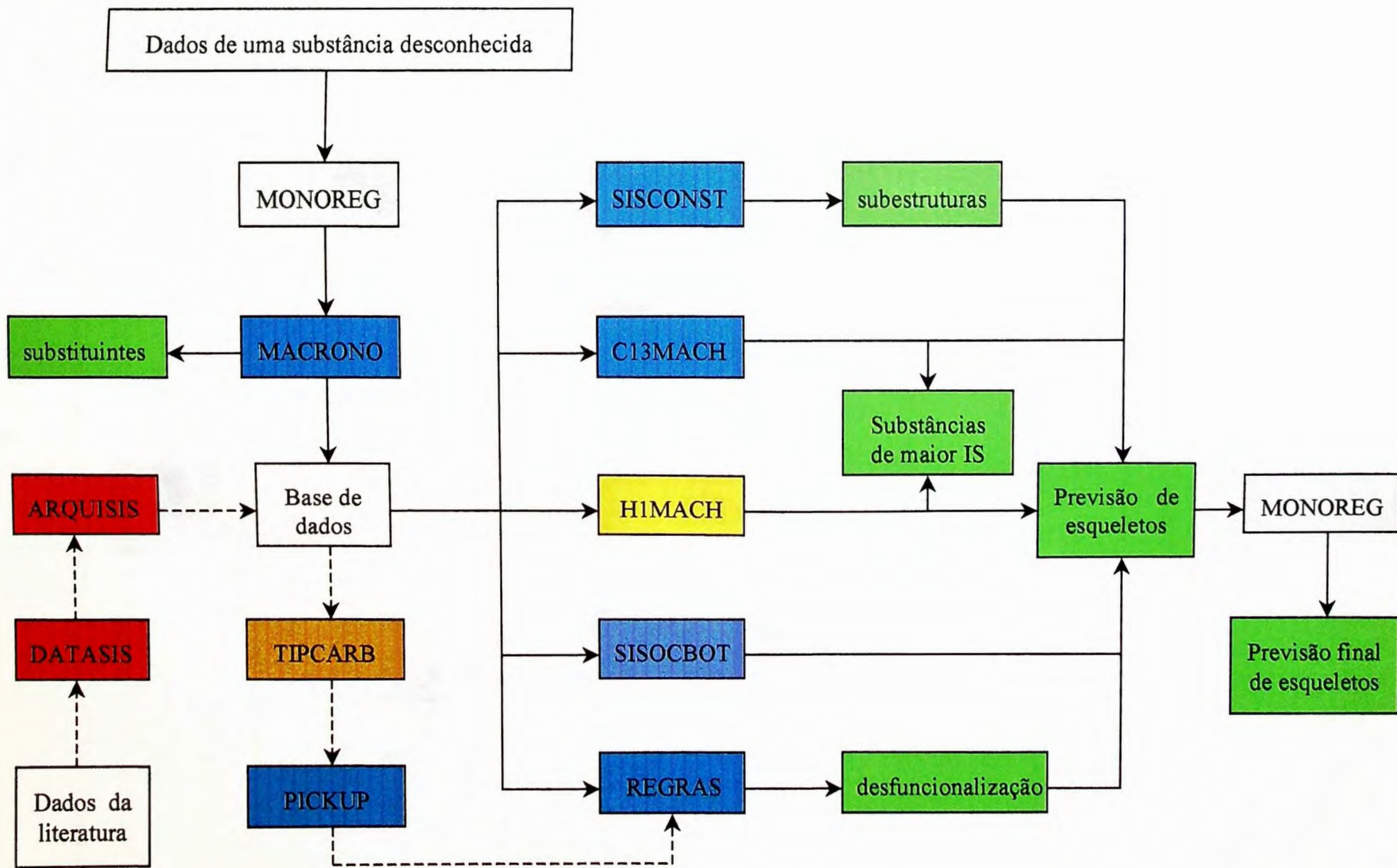
Também foi realizada a pesquisa por subesqueletos para o monoterpreno da Figura 28, de acordo com as faixas de deslocamento químico características, obtidas através do sistema PICKUP, que serão apresentadas no item resultados. O programa REGRAS forneceu para o monoterpreno o seguinte subesqueleto:

Mentano [1EN; 3OR; 6OXO] - 100.0%.

O sistema IRIDREG apresenta uma arquitetura semelhante ao sistema MONOREG, sendo que a única diferença existente entre os sistemas está no arquivo criado para consulta de esqueletos que apresenta o número e tipos de átomos de carbono. Para o sistema IRIDREG o arquivo criado apresenta os dados da Tabela XX.

Tabela XX. Relação do número total de carbonos e dos números de carbonos quaternários, metínicos, metilênicos e metílicos dos esqueletos de iridóides presentes no banco de dados

Esqueletos	No. C	C	CH	CH ₂	CH ₃
9,10,11-Trinoresqueleto-V	7	0	1	3	3
10,11-Dinoriridano	8	0	2	4	2
11-Nor-7,8-Secoiridano	9	0	2	3	4
6,7-Seco-11-Noriridano	9	0	3	1	5
10-Noriridano	9	0	3	3	3
11-Noriridano	9	0	3	3	3
7,8-Secoiridano	10	0	3	2	5
Esqueleto-V	10	0	3	2	5
Esqueleto-XIII	10	0	3	2	5
Iridano	10	0	4	2	4
12-Noresqueleto-III	13	0	4	5	4
15-Noresqueleto-III	13	0	4	5	4
Esqueleto-III	14	0	5	4	5
Esqueleto-IX	19	0	6	5	8
Esqueleto-IV	19	0	6	9	4
Esqueleto-I	19	0	7	5	7
Esqueleto-XIX	19	0	7	5	7
Esqueleto-XIV	20	0	6	4	10
Esqueleto-XVI	20	0	6	4	10
Esqueleto-XVIII	20	0	6	4	10
Esqueleto-VI	20	0	7	4	9
Esqueleto-X	20	0	7	4	9
Esqueleto-XI	20	0	7	4	9
Esqueleto-XII	20	0	7	4	9
Esqueleto-XX	20	0	7	4	9
Esqueleto-II	20	0	8	4	8
Esqueleto-XV	20	0	8	4	8
Esqueleto-XVII	20	0	8	4	8
Esqueleto-VIII	22	0	4	14	4
Esqueleto-VII	24	0	4	16	4



■ Programas de análise de RMN ¹³C
■ Programas de análise de RMN ¹H
■ Programas de análise botânica

■ Programas de codificação e distribuição dos dados
■ Programas de apresentação dos tipos de átomos de C
 Sistema de consulta e apresentação de resultados

■ Dados apresentados pelos programas
- -> Passos realizados antes de uma análise

Figura 32. Fluxograma de análise dos programas do SISTEMAT

IV - RESULTADOS

Para avaliar a eficiência dos programas aplicativos do SISTEMAT no processo de determinação estrutural e identificação de esqueletos de substâncias, foram utilizados os dados referentes a trinta monoterpenos e trinta iridóides, publicados na literatura, no período de 1995 a 1998, sendo consideradas apenas as substâncias ditas inéditas ou que ainda não estão presentes na base de dados.

Os resultados obtidos para cada uma das substâncias são apresentados a seguir. Nas tabelas de probabilidade de esqueletos propostos pelos programas aplicativos, somente são apresentados os seis primeiros esqueletos mais prováveis, portanto, quando os programas proporem mais que seis esqueletos, a somatória das probabilidades constantes nas tabelas não serão iguais a 100%. O resultado global apresentado é uma média ponderada das probabilidades fornecidas pelos programas, tendo sido atribuídos os pesos 0.9, 0.7, 0.5 e 1.0 aos programas SISCONST, C13MACH, SISOCBOT e REGRAS, respectivamente.

As subestruturas propostas pelo programa SISCONST são apresentadas, e estas estão representadas da mesma forma que aparecem na tela do programa, subentendendo-se a presença dos átomos de hidrogênio. Aos carbonos de cada subestrutura estão associados os deslocamentos químicos do espectro em análise, cuja atribuição é feita pela comparação com os deslocamentos químicos das subestruturas compatíveis com o espectro questionado, obtidas a partir das substâncias presentes no banco de dados. Nos testes realizados com o programa SISCONST foram solicitados, em geral, um número mínimo de cinco átomos para as subestruturas fornecidas e uma faixa de erro de 1.0δ . Nos casos em que o programa não encontra subestruturas com deslocamentos químicos nesta faixa, esta é automaticamente aumentada para 2.0 e 3.0δ . Em alguns testes são apresentadas subestruturas com um número de átomos inferior a cinco, às quais foram fornecidas pelo programa SISCONST após a retirada dos sinais atribuídos aos átomos da primeira subestrutura proposta.

No programa C13MACH, a probabilidade de esqueleto foi obtida com base nas dez primeiras substâncias com maior índice de semelhança, dentro de uma faixa de erro de

1.0δ, listadas pelo programa. Também são apresentados os prováveis macronós, propostos pelo programa MACRONO, para as substâncias que possuem grupos substituintes, e somente após a retirada dos sinais de RMN ^{13}C atribuídos a estes, é que ocorre a análise do espectro pelos demais programas.

Através do programa SISOCBOT são indicados os percentuais de ocorrência dos esqueletos na família e gênero da planta nos quais a substância foi isolada. Nos casos em que o gênero ainda não havia sido estudado, a pesquisa não foi realizada.

O programa REGRAS indica o esqueleto, o subesqueleto e o respectivo percentual de reconhecimento baseado na desfuncionalização do espectro de RMN ^{13}C (tabela XIX) e comparação com os tipos de átomos de carbono, apresentados para cada esqueleto nas tabelas XVIII e XX. Quando existe mais de um provável esqueleto com o mesmo número de carbonos quaternários, metínicos, metilênicos e metílicos, o programa confronta o espectro de RMN ^{13}C em análise, com as faixas de deslocamentos químicos características, obtidas a partir do sistema PICKUP, a fim de propor o provável esqueleto da substância. O mesmo procedimento é realizado pelo programa para propor os prováveis subesqueletos presentes no espectro de uma substância questionada.

Na obtenção, através do sistema PICKUP, das faixas de deslocamento químico características de iridóides, a metodologia empregada foi o estudo dos tipos de anéis presentes nas substâncias, isto é, a grande maioria dos iridóides apresenta um anel ciclopentano e um anel pirano, onde nestes foram verificados todos os tipos de substituições, desta forma, foram obtidas faixas de deslocamentos químicos que caracterizam estes anéis com determinados substituintes em posições específicas e com estereoquímica relativa definida. A finalidade deste processo é, na presença de um espectro problema de RMN ^{13}C de um iridóide, o sistema IRIDREG irá propor quais os tipos de anéis presentes na substância, e a partir da sobreposição destes, através dos átomos de carbono comuns a ambos, carbonos 5 e 9, obter-se-á uma proposta estrutural para o espectro questionado.

Os resultados obtidos são apresentados, a seguir, para monoterpenos e iridóides, respectivamente, onde nas tabelas XXI e XXII são apresentadas, as faixas de deslocamento químico características de vários tipos de esqueletos e subesqueletos.

Tabela XXI. Faixas de deslocamento químico características de alguns esqueletos e subesqueletos de monoterpenos

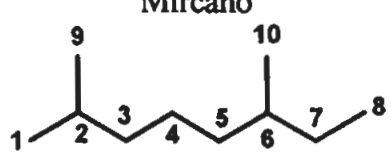
Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
Mircano 				
Mircano [5,7EN]	5	132.8 - 129.8	d	100.0
	6	141.3 - 132.1	s	
	7	135.8 - 133.8	d	
	8	123.4 - 110.5	t	
Mircano [6(10),7EN]	6	147.0 - 145.3	s	100.0
	7	139.9 - 138.5	d	
	8	116.3 - 114.9	t	
	10	113.9 - 111.0	t	
Mircano [6(10),7EN;8,10OXI]	6	125.0 - 111.0	s	100.0
	7	124.8 - 111.1	d	
	8	142.5 - 139.1	d	
	10	143.1 - 138.8	d	
Mircano [6EN; 8OXO]	6	169.3 - 162.1	s	100.0
	7	128.8 - 127.5	d	
	8	196.0 - 189.3	d	
Mircano [1OXO; 2EN]	1	195.3 - 195.0	d	100.0
	2	153.6 - 140.1	s	
	3	154.6 - 139.6	d	
Mircano [8OXO]	6	28.0 - 27.7	d	100.0
	7	51.0 - 50.7	t	
	8	203.8 - 202.0	d	
Mircano [6EN; 8OXO; 8OR]	6	160.0 - 149.0	s	100.0
	7	117.5 - 115.8	d	
	8	171.6 - 167.1	s	
Mircano [8OXO; 8OR]	6	30.5 - 26.7	d	100.0
	7	42.5 - 40.7	t	
	8	175.0 - 174.1	s	
Mircano [1OXO; 1OR; 2EN]	1	173.8 - 165.0	s	100.0
	2	136.3 - 127.0	s	
	3	148.1 - 137.0	d	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico			% Reconhecimento
Mircano [1OXO; 1OR]	1	179.1	- 175.3	s	100.0
	2	39.5	- 35.2	d	
	3	45.2	- 33.7	t	
Mircano [6EN; 8OR]	5	55.7	- 29.6	t	69.7
	6	156.5	- 130.3	s	
	7	129.1	- 115.0	d	
	8	71.0	- 58.2	t	
Mircano [6EN; 8Cl]	5	33.8	- 33.3	t	100.0
	6	139.9	- 139.3	s	
	7	127.0	- 126.5	d	
	8	38.9	- 38.7	t	
Mircano [5,8OR; 6EN]	5	85.0	- 71.4	d	81.3
	6	145.8	- 138.3	s	
	7	126.5	- 118.3	d	
	8	66.5	- 58.7	t	
Mircano [5OXO; 6EN]	5	199.6	- 191.6	s	100.0
	6	139.6	- 138.6	s	
	7	135.5	- 134.8	d	
Mircano [2EN; 4OXO]	2	158.1	- 128.8	s	85.7
	3	127.3	- 120.0	d	
	4	200.8	- 179.5	s	
Mircano [2,6EN; 4OR]	2	142.0	- 130.1	s	100.0
	3	154.1	- 121.8	d	
	4	79.5	- 66.4	d	
	5	48.0	- 36.0	t	
	6	139.6	- 130.3	s	
Mircano [6(10)EN; 8OR]	6	140.1	- 131.6	s	100.0
	7	36.7	- 34.5	t	
	8	68.8	- 66.5	t	
	10	115.3	- 110.5	t	
Mircano [1OR; 2EN]	1	75.8	- 68.0	t	84.6
	2	147.1	- 130.8	s	
	3	129.6	- 124.5	d	
	4	27.0	- 22.2	t	
	5	42.2	- 36.5	t	

Tabela XXI. Continuação :

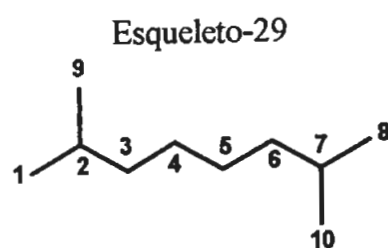
Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico			% Reconhecimento	
Mircano [8OR]	5	47.4	-	36.4	t	94.1
	6	38.7	-	25.6	d	
	7	44.0	-	35.0	t	
	8	69.5	-	59.5	t	
Mircano [1OR]	1	68.5	-	67.1	t	100.0
	2	36.9	-	35.2	d	
	3	34.7	-	24.1	t	
Mircano [2OH]	1	29.6	-	29.1	q	100.0
	2	70.9	-	70.3	s	
	3	43.7	-	39.5	t	
	4	23.2	-	21.6	t	
Mircano [2OR]	1	26.7	-	26.5	q	100.0
	2	80.1	-	79.5	s	
	3	38.5	-	33.2	t	
	4	22.2	-	21.3	t	
Mircano [2(5)OXI]	2	83.5	-	81.0	s	100.0
	3	38.5	-	38.2	t	
	5	82.9	-	81.5	d	
Mircano [2OH; 3EN]	2	70.5	-	70.0	s	100.0
	3	139.8	-	139.5	d	
	4	124.8	-	123.5	d	
Mircano [1,2X; 3EN] X: Cl ou Br	1	41.5	-	37.0	t	100.0
	2	68.9	-	66.9	s	
	3	138.8	-	133.5	d	
	4	137.1	-	127.4	d	
Mircano [2,3OR]	2	77.8	-	71.1	s	93.3
	3	87.6	-	74.0	d	
	4	38.5	-	23.2	t	
Mircano [2,5OH; 3OR]	2	77.8	-	71.9	s	100.0
	3	87.6	-	74.0	d	
	4	38.5	-	36.7	t	
	5	73.5	-	71.5	d	
Mircano [6EP; 8OR]	6	62.4	-	58.0	s	100.0
	7	61.0	-	60.7	d	
	8	68.0	-	63.0	t	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Mircano [6(10)EN; 7,8OR]	6	151.8 - 143.8 s	66.7
	7	76.5 - 73.6 d	
	8	66.6 - 64.4 t	
	10	113.1 - 109.9 t	
Mircano [6OR; 7EN]	5	43.5 - 29.2 t	95.8
	6	85.3 - 72.0 s	
	7	146.5 - 114.3 d	
	8	119.2 - 110.9 t	
Mircano [5,6OR; 7EN]	5	81.5 - 75.3 d	100.0
	6	83.9 - 79.1 s	
	7	141.8 - 138.6 d	
	8	115.4 - 114.9 t	
Mircano [5,6Cl; 7EN]	5	69.5 - 68.6 d	100.0
	6	71.6 - 71.5 s	
	7	139.5 - 139.3 d	
	8	116.5 - 116.3 t	
Mircano [6OR]	5	41.7 - 38.0 t	100.0
	6	85.0 - 72.6 s	
	7	34.4 - 31.0 t	
	8	8.3 - 8.0 q	
Mircano [1Br; 1,3EN]	1	108.5 - 107.7 d	100.0
	2	135.7 - 135.0 s	
	3	138.6 - 137.6 d	
	4	133.7 - 132.8 d	
Mircano [1Cl; 1,3EN]	1	143.8 - 130.3 d	80.0
	2	137.6 - 136.0 s	
	3	126.5 - 122.5 d	
	4	134.0 - 119.0 d	
Mircano [1EN; 3OR]	1	114.6 - 109.9 t	93.3
	2	148.0 - 143.6 s	
	3	89.1 - 74.9 d	
Mircano [1EN; 3X] X: Cl ou Br	1	115.5 - 114.4 t	100.0
	2	143.6 - 142.6 s	
	3	64.9 - 57.5 d	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
Mircano [1EN; 3OXO]	1	131.0 - 130.3	t	100.0
	2	141.8 - 141.3	s	
	3	191.9 - 191.1	s	
Mircano [3(6)OXI]	3	85.6 - 80.1	d	100.0
	4	37.5 - 26.4	t	
	5	38.0 - 29.2	t	
	6	85.3 - 82.7	s	
Mircano[1(4)OXI;1OXO;2EN]	1	173.9 - 173.2	s	100.0
	2	136.3 - 130.1	s	
	3	148.1 - 144.3	d	
	4	79.5 - 79.3	d	
Mircano [1(4)OXI; 1OXO]	1	179.1 - 178.8	s	100.0
	2	35.7 - 35.2	d	
	3	45.2 - 44.2	t	
	4	75.5 - 75.0	d	
Mircano [5(8)OXI; 6EN]	5	64.0 - 60.7	d	100.0
	6	145.5 - 129.3	s	
	7	147.0 - 129.3	d	
	8	64.6 - 61.0	t	
Mircano [4(8)OXI]	4	74.9 - 68.8	d	75.0
	5	40.8 - 36.0	t	
	8	67.8 - 62.1	t	
Mircano [6,8Cl; 7Br]	6	69.3 - 68.5	s	100.0
	7	62.2 - 61.5	d	
	8	46.5 - 45.7	t	



Esqueleto-29 [3EN; 8OR]	3	134.3 - 124.8	d	83.3
	4	135.6 - 127.5	d	
	8	75.0 - 67.9	t	

Tabela XXI. Continuação :

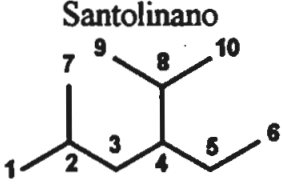
Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento	
Santolinano 				
Santolinano [5EN]	4	58.9 - 45.5	d	100.0
	5	139.6 - 132.8	d	
	6	125.0 - 112.5	t	
Santolinano [5EN; 8OR]	4	58.9 - 51.2	d	100.0
	5	138.0 - 132.8	d	
	6	125.0 - 115.8	t	
	8	84.3 - 72.3	s	
Santolinano [5EN]	4	53.0 - 48.0	d	100.0
	5	135.0 - 134.0	d	
	6	119.5 - 118.0	t	
	8	41.0 - 38.0	d	
Santolinano [3(9)OXI; 9OXO]	3	85.5 - 84.0	d	100.0
	4	53.0 - 48.0	d	
	8	41.0 - 38.0	d	
	9	179.0 - 178.0	s	
Santolinano [5,8EN]	4	52.7 - 45.5	d	100.0
	5	139.6 - 135.8	d	
	6	114.8 - 112.5	t	
	8	151.0 - 143.8	s	
Santolinano [2,3OR]	2	85.4 - 74.0	s	100.0
	3	79.0 - 78.4	d	
	4	58.9 - 56.0	d	
Santolinano [1EN; 3OR]	1	116.5 - 109.9	t	100.0
	2	145.8 - 140.0	s	
	3	91.1 - 74.5	d	
	4	57.9 - 48.0	d	
Santolinano [2EN; 7OR]	2	135.8 - 131.1	s	100.0
	3	129.0 - 125.8	d	
	4	49.2 - 49.2	d	
	7	69.8 - 68.6	t	

Tabela XXI. Continuação :

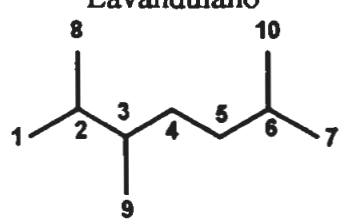
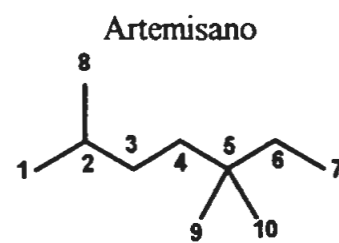
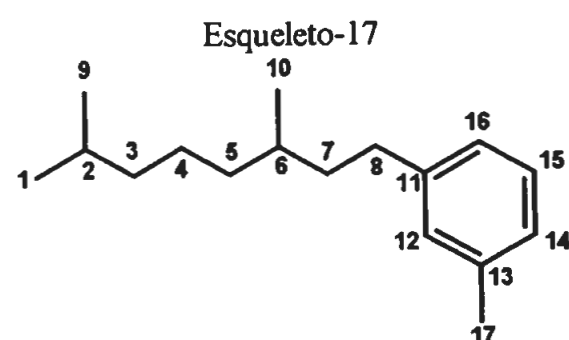
Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
Lavandulano				
				
Lavandulano [1EN; 9OR]	1	113.1 - 110.0	t	87.5
	2	146.5 - 133.1	s	
	3	50.9 - 41.2	d	
	9	73.9 - 64.0	t	
Artemisano				
				
Artemisano [6EN]	5	41.7 - 38.5	s	100.0
	6	147.1 - 121.0	d	
	7	113.0 - 110.5	t	
Esqueleto-17				
				
Esqueleto-17 [6EN; 16OR]	6	137.6 - 136.3	s	100.0
	7	129.3 - 121.0	d	
	8	42.7 - 28.2	t	
	11	129.8 - 122.1	s	
	16	164.1 - 160.3	s	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Mentano			
Mentano [1(4)OXI]	1	94.5 - 82.1 s	100.0
	4	92.0 - 85.0 s	
	8	39.7 - 26.3 d	
Mentano [1(8)OXI]	1	77.1 - 69.0 s	92.5
	4	51.9 - 28.2 d	
	8	76.0 - 73.0 s	
Mentano [2(8)OXI]	2	83.3 - 75.0 d	100.0
	4	45.5 - 41.0 d	
	8	83.5 - 80.5 s	
Mentano [3EN]	3	123.0 - 115.6 d	100.0
	4	170.5 - 140.6 s	
	5	33.0 - 24.0 t	
	8	35.5 - 33.7 d	
Mentano [2OXO]	1	44.7 - 40.9 d	100.0
	2	211.8 - 201.8 s	
	6	35.0 - 31.2 t	
	7	15.1 - 14.3 q	
Mentano [1EN; 3OXO]	1	165.5 - 143.8 s	100.0
	2	127.1 - 123.1 d	
	3	203.1 - 198.8 s	
	4	55.2 - 51.5 d	
	6	31.2 - 26.0 t	
Mentano [3OXO; 4(8)EN]	3	204.0 - 197.6 s	100.0
	4	136.5 - 127.6 s	
	5	28.7 - 23.0 t	
	8	148.5 - 137.1 s	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
Mentano [1(7),2EN]	1	141.6 - 139.3	s	100.0
	2	128.6 - 126.6	d	
	3	134.1 - 133.3	d	
	7	116.6 - 109.9	t	
Mentano [8EN]	4	57.5 - 34.7	d	95.5
	8	159.8 - 140.1	s	
	9	113.0 - 108.0	t	
	10	28.6 - 19.2	q	
Mentano [3OXO; 8EN]	3	210.1 - 198.8	s	100.0
	4	57.5 - 55.2	d	
	8	144.8 - 143.3	s	
	9	113.0 - 112.6	t	
Mentano [3OR; 8EN]	3	82.5 - 66.3	d	100.0
	4	54.0 - 39.0	d	
	8	150.6 - 136.6	s	
	9	123.0 - 111.1	t	
Mentano [3OXO; 8OR]	3	215.8 - 203.1	s	100.0
	4	58.7 - 51.9	d	
	8	73.5 - 71.4	s	
Mentano [8OH; 10OR]	4	40.9 - 40.2	d	100.0
	8	74.8 - 73.4	s	
	10	69.8 - 67.8	t	
Mentano [8OH]	3	32.9 - 21.3	t	78.6
	4	49.7 - 38.9	d	
	5	32.7 - 20.1	t	
	8	75.3 - 72.0	s	
	10	27.8 - 26.0	q	
Mentano [8OR]	3	34.5 - 24.0	t	81.0
	4	44.2 - 34.2	d	
	5	26.5 - 22.2	t	
	8	84.6 - 73.5	s	
	10	28.6 - 23.2	q	
Mentano [7OR]	1	40.5 - 33.7	d	100.0
	2	39.2 - 25.7	t	
	4	50.5 - 43.0	d	
	6	39.2 - 25.7	t	
	7	76.4 - 64.9	t	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico			% Reconhecimento
Mentano [2,3OR]	1	38.4	- 32.7	d	100.0
	2	93.5	- 78.5	d	
	3	88.5	- 71.0	d	
	4	48.2	- 46.9	d	
Mentano [1EP]	1	62.9	- 56.2	s	100.0
	2	63.2	- 57.7	d	
	6	32.2	- 28.0	t	
	7	24.3	- 21.2	q	
Mentano [1EN; 6OXO]	1	143.6	- 134.1	s	100.0
	2	149.0	- 134.1	d	
	6	200.1	- 186.6	s	
	7	15.6	- 15.0	q	
Mentano [2OXO; 3EN]	2	203.1	- 201.8	s	100.0
	3	123.0	- 119.3	d	
	4	171.6	- 169.8	s	
Mentano [1EN; 7OXO; 7OR]	1	132.0	- 128.6	s	100.0
	2	144.0	- 142.3	d	
	6	27.2	- 24.2	t	
	7	169.6	- 164.8	s	
Mentano [8EN; 9OR]	4	54.8	- 53.3	d	100.0
	8	144.5	- 143.0	s	
	9	142.4	- 141.2	d	
	10	13.0	- 11.5	q	
Mentano [4(8)EN; 9OR]	4	136.5	- 135.8	s	100.0
	8	137.8	- 137.1	s	
	9	68.5	- 68.0	t	
	10	18.7	- 17.8	q	
Mentano [3(10)OXI; 10OXO]	3	73.9	- 73.0	d	100.0
	4	38.7	- 37.9	d	
	8	44.2	- 43.4	d	
	10	173.6	- 170.0	s	
Mentano [3(10)OXI; 4(8)EN]	3	84.1	- 83.4	d	100.0
	4	124.8	- 124.0	s	
	8	131.5	- 129.8	s	
	10	79.7	- 78.5	t	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Mentano[3(10)OXI;3,8(10)EN]	3	167.0 - 150.3 s	100.0
	4	119.0 - 117.0 s	
	8	119.9 - 118.9 s	
	10	140.3 - 136.6 d	
Mentano [1,3,5EN] [3(10)OXI; 8(10)EN]	3	150.3 - 149.8 s	100.0
	4	127.5 - 124.5 s	
	8	115.3 - 109.5 s	
	10	143.6 - 141.5 d	
Mentano [1,3,5,8EN; 9Cl]	4	127.6 - 121.0 s	100.0
	8	139.8 - 135.1 s	
	9	121.9 - 121.3 d	
Mentano [1,3,5EN; 8,9,10OR]	4	126.0 - 119.0 s	100.0
	8	80.9 - 77.8 s	
	9	67.5 - 62.9 t	
	10	67.5 - 63.5 t	
Mentano [1,3,5EN; 8,9OR]	4	129.8 - 126.5 s	100.0
	8	77.5 - 77.1 s	
	9	68.5 - 66.8 t	
	10	22.0 - 20.8 q	
Mentano [1,3,5,8EN]	1	137.0 - 122.0 s	100.0
	4	138.5 - 127.4 s	
	8	146.0 - 143.1 s	
	9	116.6 - 111.5 t	
Mentano [1,3,5EN; 8EP]	4	136.1 - 130.1 s	100.0
	8	58.0 - 53.0 s	
	9	56.4 - 51.4 t	
	10	20.0 - 15.0 q	
Mentano[1,3,5EN;8EP;10OR]	4	126.9 - 110.0 s	100.0
	8	65.6 - 56.5 s	
	9	51.2 - 50.7 t	
	10	65.5 - 56.7 t	
Mentano [1,3,5EN; 3OR]	2	117.6 - 116.3 d	100.0
	3	154.8 - 152.5 s	
	4	137.8 - 131.6 s	
	8	36.5 - 26.7 d	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Mentano [1,3,5EN; 3,8OR]	2	126.1 - 117.4 d	100.0
	3	156.6 - 147.8 s	
	4	129.8 - 119.0 s	
	8	80.9 - 77.1 s	
Mentano [1EN; 3OR; 6OXO]	1	139.9 - 134.1 s	100.0
	2	149.0 - 138.5 d	
	3	69.5 - 64.1 d	
	6	200.3 - 194.8 s	
Mentano [1EN; 6OR]	1	139.1 - 130.8 s	87.5
	2	128.3 - 124.1 d	
	6	73.5 - 68.3 d	
	7	21.1 - 19.6 q	
Mentano [2OR]	1	40.0 - 30.8 d	66.7
	2	78.3 - 70.8 d	
	3	40.7 - 30.7 t	
	6	37.7 - 27.2 t	
	7	18.3 - 10.6 q	
Mentano [1(7)EN; 2OR]	1	147.9 - 146.8 s	100.0
	2	78.0 - 76.0 d	
	6	34.0 - 32.0 t	
	7	106.5 - 104.4 t	
Mentano [1,2OR]	1	72.1 - 66.5 s	71.4
	2	74.4 - 72.1 d	
	6	34.0 - 25.0 t	
	7	26.7 - 20.0 q	
Mentano [8EN; 10OR]	8	150.6 - 146.0 s	100.0
	9	116.6 - 112.3 t	
	10	66.0 - 64.6 t	
Mentano[1(6),2EN]	1	131.1 - 131.0 s	100.0
	2	130.0 - 120.3 d	
	3	128.1 - 126.9 d	
	6	129.1 - 120.5 d	
Mentano[3OR; 8OH]	3	80.0 - 66.0 d	100.0
	4	54.5 - 46.7 d	
	8	75.0 - 71.6 s	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Mentano [3OH; 8OR]	3	72.8 - 65.3 d	100.0
	4	54.5 - 40.4 d	
	8	82.5 - 72.4 s	
Mentano [3,8OR]	3	77.9 - 71.9 d	100.0
	4	50.2 - 36.0 d	
	8	85.8 - 73.3 s	
Mentano [2EN]	2	135.1 - 126.6 d	100.0
	3	134.1 - 128.1 d	
	4	42.5 - 36.9 d	
	8	32.2 - 31.3 d	
Mentano [1EN]	1	143.8 - 131.1 s	100.0
	2	122.5 - 117.6 d	
	3	34.5 - 24.2 t	
	6	39.0 - 26.5 t	
	7	23.7 - 22.2 q	
Mentano [1EN; 7OH]	1	137.5 - 137.1 s	100.0
	2	123.1 - 122.5 d	
	3	30.3 - 26.6 t	
	7	67.3 - 67.1 t	
Mentano [1EN; 7OR]	1	136.1 - 132.8 s	100.0
	2	126.6 - 123.9 d	
	3	32.4 - 30.3 t	
	7	78.9 - 68.3 t	
Mentano [3OXO]	1	35.7 - 34.2 d	100.0
	2	51.5 - 48.0 t	
	3	215.6 - 209.6 s	
	4	58.7 - 54.0 d	
Mentano [3OXO]	2	50.9 - 46.7 t	77.8
	3	215.6 - 209.5 s	
	4	57.2 - 46.7 d	
	8	47.2 - 26.0 d	
Mentano [9OH]	4	46.7 - 31.0 d	100.0
	8	40.9 - 28.1 d	
	9	66.4 - 64.0 t	
	10	18.2 - 12.3 q	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Mentano [3OH]	1	39.5 - 25.3 d	77.8
	2	45.7 - 36.7 t	
	3	73.0 - 66.0 d	
	4	54.5 - 44.2 d	
	6	39.2 - 29.1 t	
Mentano [3OH]	2	50.0 - 35.5 t	85.0
	3	71.4 - 65.6 d	
	4	51.0 - 40.7 d	
	5	32.2 - 18.8 t	
	8	39.0 - 25.7 d	
Mentano [3OR]	1	32.2 - 25.5 d	100.0
	2	47.0 - 35.5 t	
	3	82.5 - 73.3 d	
	4	53.4 - 39.4 d	
	6	35.7 - 31.1 t	
Mentano [3OR]	2	47.0 - 40.5 t	90.0
	3	81.4 - 72.0 d	
	4	50.0 - 37.9 d	
	5	35.7 - 18.7 t	
	8	44.2 - 24.2 d	
Mentano [4OH]	3	34.2 - 30.7 t	100.0
	4	75.8 - 71.6 s	
	8	38.9 - 31.3 d	
	9	17.5 - 16.2 q	
Mentano [4OR]	3	32.0 - 25.7 t	100.0
	4	87.3 - 79.5 s	
	8	32.8 - 32.2 d	
	9	17.7 - 17.2 q	
Mentano [1EN; 3OH]	1	140.3 - 136.1 s	100.0
	2	125.4 - 123.0 d	
	3	69.8 - 64.0 d	
	6	32.0 - 30.0 t	
Mentano [1EN; 3OR]	1	143.1 - 137.6 s	88.9
	2	121.0 - 117.9 d	
	3	79.4 - 68.5 d	
	6	31.7 - 29.3 t	

Tabela XXI. Continuação :

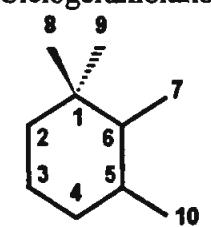
Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento	
Ciclogeraniolano				
				
Ciclogeraniolano [5EN]	1	36.5 - 33.0	s	100.0
	4	45.2 - 35.7	t	
	5	155.6 - 129.6	s	
	6	140.6 - 136.6	s	
Ciclogeraniolano [4OXO; 5EN; 7OR]	4	201.8 - 186.3	s	100.0
	5	136.1 - 133.6	s	
	6	160.0 - 152.6	s	
	7	66.5 - 64.9	t	
Ciclogeraniolano [4,7OR; 5EN; 7OXO]	4	76.4 - 68.0	d	100.0
	5	136.1 - 128.8	s	
	6	142.0 - 137.3	s	
	7	172.6 - 170.1	s	
Ciclogeraniolano [4EN; 7OR]	4	120.6 - 118.4	d	100.0
	5	134.0 - 132.0	s	
	6	50.0 - 47.9	d	
	7	69.0 - 67.5	t	
Ciclogeraniolano [5EP; 7OXO]	5	64.5 - 64.3	s	100.0
	6	72.3 - 72.0	s	
	7	200.6 - 200.1	d	
Ciclogeraniolano [5EP; 7OR]	5	65.5 - 61.7	s	100.0
	6	68.5 - 65.5	s	
	7	65.3 - 57.9	t	
Ciclogeraniolano [6,9OR; 7OXO; 7(9)OXI]	1	57.6 - 56.0	s	100.0
	6	84.2 - 82.9	s	
	7	168.6 - 167.5	s	
	9	97.5 - 93.0	d	

Tabela XXI. Continuação :

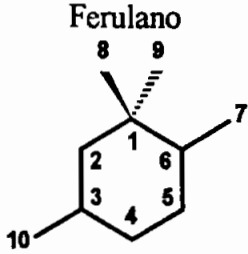
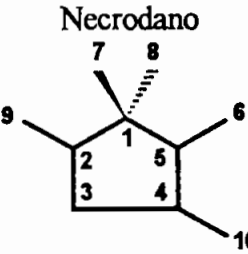
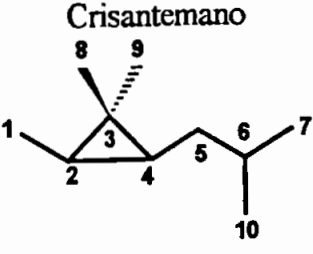
Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento	
Ferulano				
				
Ferulano [2EN]	1	35.2 - 35.0	s	100.0
	2	153.8 - 132.8	d	
	3	135.0 - 132.3	s	
	6	49.5 - 48.7	d	
Necrodano				
				
Necrodano [4EN]	1	47.9 - 43.0	s	100.0
	2	50.4 - 49.4	d	
	4	131.3 - 124.4	s	
	5	163.0 - 138.3	s	
Necrodano [4(3 ou 10)EN]	1	72.1 - 42.0	s	93.8
	2	58.2 - 48.7	d	
	4	156.1 - 139.6	s	
	5	53.0 - 43.0	d	
Necrodano [---]	1	45.5 - 41.7	s	100.0
	2	54.9 - 47.7	d	
	4	50.2 - 37.4	d	
	5	53.4 - 46.2	d	
Crisantemano				
				
Crisantemano [---]	2	37.5 - 30.7	d	100.0
	3	31.7 - 22.5	s	
	4	32.7 - 25.8	d	

Tabela XXI. Continuação :

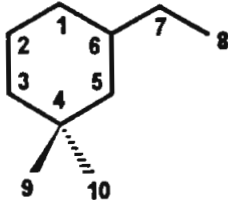
Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Octodano			
			
Octodano [1(8)OXI; 6EN]	1	82.5 - 80.6 d	100.0
	6	138.3 - 136.3 s	
	7	124.8 - 122.0 d	
	8	75.5 - 75.3 t	
Octodano[1(8)OXI;5EN;7OH]	1	76.5 - 75.0 d	100.0
	6	140.6 - 138.6 s	
	7	71.5 - 70.6 d	
	8	75.1 - 74.5 t	
Octodano [1OH; 5,7EN; 8X] X: Cl ou Br	1	66.5 - 65.0 d	100.0
	6	134.6 - 132.8 s	
	7	136.6 - 136.3 d	
	8	108.0 - 106.9 d	
Octodano [5,7EN]	5	139.6 - 138.3 d	100.0
	6	136.8 - 135.8 s	
	7	128.3 - 120.3 d	
	8	113.0 - 112.5 t	
Octodano [1,6EN]	1	126.0 - 124.0 d	100.0
	2	129.0 - 125.9 d	
	6	136.3 - 134.6 s	
	7	131.9 - 130.1 d	
Octodano [1,8X; 6EN] X: Cl ou Br	1	50.7 - 50.0 d	100.0
	6	137.9 - 137.5 s	
	7	132.0 - 131.2 d	
	8	38.1 - 37.0 t	
Octodano [1(6)EN; 7Cl; 8X] X: Cl ou Br	1	131.0 - 127.1 d	100.0
	6	134.6 - 134.3 s	
	7	65.9 - 60.0 d	
	8	47.9 - 30.0 t	
Octodano [5EN; 5,8Br; 7Cl]	5	134.8 - 134.5 s	100.0
	6	131.5 - 130.8 s	
	7	62.2 - 61.5 d	
	8	31.7 - 31.5 t	

Tabela XXI. Continuação :

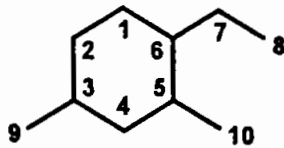

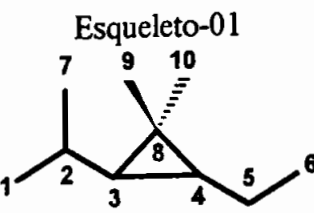
Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento	
Esqueleto-07				
				
Esqueleto-07 [7EN; 8X] X: Cl ou Br	6	57.0 - 45.2	d	100.0
	7	133.1 - 131.3	d	
	8	121.0 - 119.1	d	
Esqueleto-07 [5,7EN; 8X] X: Cl ou Br	6	130.0 - 123.8	s	100.0
	7	130.3 - 130.1	d	
	8	118.2 - 117.0	d	
Esqueleto-08				
				
Esqueleto-08 [7EN; 8X] X: Cl ou Br	6	44.7 - 40.7	s	100.0
	7	140.6 - 133.3	d	
	8	120.8 - 108.0	d	
Esqueleto-08 [5Cl; 7EN; 8X] X: Cl ou Br	5	67.9 - 48.7	d	86.7
	6	43.5 - 40.7	s	
	7	140.3 - 133.3	d	
	8	120.8 - 116.6	d	
Esqueleto-08 [5Br; 7EN; 8X] X: Cl ou Br	5	56.7 - 55.2	d	100.0
	6	44.7 - 41.4	s	
	7	140.6 - 135.3	d	
	8	120.5 - 108.0	d	
Esqueleto-01				
				
Esqueleto-01 [---]	3	42.0 - 40.8	d	100.0
	4	29.2 - 28.2	d	
	8	32.0 - 30.3	s	

Tabela XXI. Continuação :

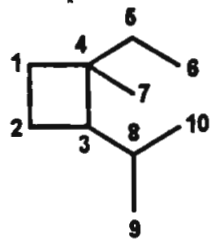
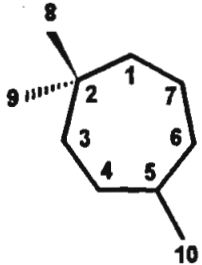
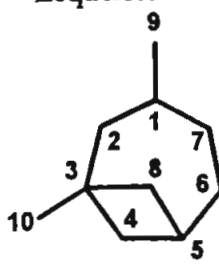
Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
Esqueleto-14				
				
Esqueleto-14 [---]	1	42.0 - 30.2	t	100.0
	3	50.5 - 48.0	d	
	4	41.0 - 37.7	s	
	5	46.7 - 43.5	t	
Esqueleto-09				
				
Esqueleto-09 [1OR]	1	90.8 - 78.3	d	100.0
	2	39.4 - 33.9	s	
	3	54.0 - 49.7	t	
Esqueleto-06				
				
Esqueleto-06 [1(8)OXI]	3	56.2 - 55.2	s	100.0
	4	31.2 - 30.6	t	
	5	38.0 - 37.5	d	
	8	81.0 - 80.6	d	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
Ionano				
Ionano [4OXO; 5,7EN]	4	201.9 - 200.8	s	100.0
	5	130.8 - 130.3	s	
	6	163.9 - 163.4	s	
	7	127.3 - 125.8	d	
	8	142.3 - 140.1	d	
Ionano [5,7EN]	4	42.5 - 33.5	t	100.0
	5	126.0 - 124.9	s	
	6	138.3 - 135.6	s	
	7	142.8 - 109.8	d	
	8	133.8 - 102.5	d	
Ionano [4OR; 5,7EN]	4	76.6 - 68.8	d	100.0
	5	136.1 - 125.0	s	
	6	141.3 - 140.1	s	
	7	144.6 - 127.9	d	
	8	141.3 - 133.8	d	
Ionano [5EN]	1	53.2 - 37.7	s	100.0
	5	129.6 - 123.8	s	
	6	141.1 - 131.6	s	
	7	25.6 - 21.6	t	
Ionano [5EN; 7EP]	5	131.8 - 131.3	s	100.0
	6	132.6 - 132.3	s	
	7	63.0 - 62.2	d	
	8	60.0 - 54.7	d	
Ionano [5,8EN; 7OXO]	5	140.5 - 140.1	s	100.0
	6	127.5 - 127.0	s	
	7	201.0 - 200.8	s	
	8	134.3 - 134.1	d	
	9	146.6 - 146.0	d	
Ionano [3OXO; 4EN]	3	202.8 - 170.5	s	100.0
	4	162.1 - 123.1	d	
	5	169.5 - 125.5	s	
	6	56.9 - 51.0	d	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Ionano [3OXO; 4EN; 6OR]	3	201.3 - 196.5 s	100.0
	4	162.0 - 125.6 d	
	5	171.6 - 127.1 s	
	6	80.0 - 77.9 s	
Ionano [5EP]	1	35.0 - 34.4 s	100.0
	5	70.4 - 69.6 s	
	6	67.0 - 65.5 s	
Ionano [5EP; 7EN; 9OR]	5	68.0 - 65.1 s	100.0
	6	71.4 - 69.8 s	
	7	126.9 - 125.8 d	
	8	139.1 - 133.6 d	
	9	70.5 - 68.7 d	
Ionano [5EP; 7EN; 9OXO]	5	67.0 - 65.0 s	100.0
	6	70.4 - 69.6 s	
	7	143.0 - 140.6 d	
	8	133.3 - 132.6 d	
	9	197.6 - 197.0 s	
Ionano [5,6OR]	1	43.4 - 38.5 s	100.0
	5	90.5 - 79.0 s	
	6	82.9 - 74.5 s	
Ionano [13OR]	1	39.0 - 34.7 s	100.0
	5	44.5 - 37.7 d	
	6	48.7 - 46.5 d	
	13	65.5 - 63.7 t	
Ionano [4EN]	3	24.1 - 22.8 t	100.0
	4	124.5 - 121.6 d	
	5	135.3 - 130.3 s	
Ionano [7EN; 9OR]	1	37.9 - 32.9 s	100.0
	6	56.9 - 52.9 d	
	7	138.8 - 127.0 d	
	8	140.3 - 126.0 d	
	9	77.8 - 68.5 d	
Ionano [7EN; 9OXO]	1	38.5 - 31.1 s	100.0
	6	61.2 - 52.2 d	
	7	149.8 - 142.1 d	
	8	135.0 - 130.5 d	
	9	202.1 - 197.6 s	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Ionano [5EN; 9OR]	1	38.9 - 38.0 s	100.0
	6	138.8 - 135.8 s	
	7	25.6 - 24.2 t	
	8	40.7 - 37.4 t	
	9	78.4 - 69.1 d	
Ionano [5EN; 9OXO]	1	53.2 - 37.7 s	100.0
	6	141.1 - 131.6 s	
	7	22.6 - 21.6 t	
	8	44.4 - 43.2 t	
	9	209.0 - 207.3 s	
Ionano [6,9OR; 7EN]	1	43.0 - 38.7 s	100.0
	6	80.0 - 76.8 s	
	7	136.1 - 127.0 d	
	8	137.1 - 129.0 d	
	9	78.6 - 58.7 d	
Ionano [6OR; 7EN; 9OXO]	1	44.5 - 38.5 s	100.0
	6	83.9 - 78.8 s	
	7	154.3 - 144.3 d	
	8	132.3 - 129.8 d	
	9	201.3 - 196.0 s	
Ionano [9OR]	1	39.0 - 34.7 s	100.0
	6	51.0 - 46.5 d	
	7	36.7 - 24.7 t	
	8	41.9 - 26.0 t	
	9	76.3 - 67.5 d	
Ionano [9OXO]	1	40.5 - 39.8 s	100.0
	6	49.7 - 49.1 d	
	7	21.8 - 21.2 t	
	8	44.9 - 44.3 t	
	9	207.8 - 207.0 s	
Ionano [6,9OR]	1	42.9 - 39.5 s	100.0
	6	90.1 - 76.5 s	
	7	35.2 - 27.5 t	
	8	35.9 - 33.5 t	
	9	76.8 - 68.8 d	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Ionano [3OXO]	1	43.0 - 38.5 s	100.0
	2	56.5 - 47.0 t	
	3	211.6 - 209.3 s	
	4	52.9 - 45.4 t	
Ionano [---]	1	39.4 - 32.7 s	100.0
	2	40.4 - 36.0 t	
	3	19.7 - 17.7 t	
	4	37.0 - 19.8 t	
Ionano [2OR]	1	44.5 - 39.9 s	100.0
	2	82.0 - 74.3 d	
	3	27.6 - 23.7 t	
	4	36.0 - 22.7 t	
Ionano [3OR]	1	53.2 - 33.7 s	81.6
	2	50.0 - 37.7 t	
	3	77.1 - 63.7 d	
	4	49.0 - 34.2 t	
Ionano [4OR]	1	35.5 - 33.5 s	100.0
	2	36.0 - 33.9 t	
	3	32.2 - 27.7 t	
	4	76.6 - 70.4 d	
Ionano [7EP]	1	32.9 - 31.2 s	100.0
	7	63.0 - 52.5 d	
	8	61.2 - 52.2 d	
Isocanfano [---]	1	37.5 - 34.2 t	75.0
	2	55.0 - 39.0 d	
	4	29.8 - 23.7 t	
	5	50.5 - 44.0 d	
	6	45.2 - 36.4 s	

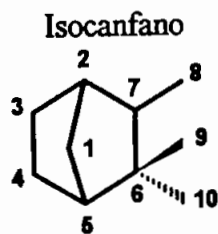


Tabela XXI. Continuação :

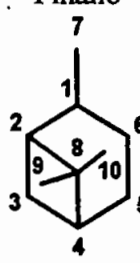
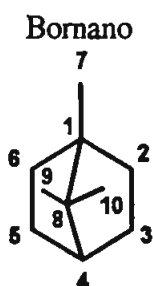
Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento	
Pinano				
				
Pinano [---]	2	54.7 - 38.2	d	86.7
	3	40.7 - 19.8	t	
	4	58.0 - 36.5	d	
	8	54.0 - 37.5	s	
Pinano [3OXO]	2	72.4 - 66.9	d	100.0
	3	206.8 - 204.8	s	
	4	62.5 - 50.7	d	
	8	33.0 - 30.1	s	
Pinano [3OR]	2	55.2 - 50.2	d	100.0
	3	84.2 - 62.9	d	
	4	47.5 - 44.5	d	
	8	37.7 - 31.7	s	
Pinano [2OR]	2	88.8 - 81.4	s	100.0
	3	31.8 - 22.6	t	
	4	51.0 - 40.0	d	
	8	71.5 - 59.0	s	
Pinano [7OR]	1	44.4 - 37.5	d	100.0
	6	18.8 - 18.2	t	
	7	67.4 - 66.5	t	
	8	44.2 - 38.7	s	
Pinano [1(6)EN; 5OR]	1	150.3 - 147.0	s	100.0
	5	80.8 - 70.3	d	
	6	119.5 - 115.3	d	
	8	46.2 - 38.0	s	
Pinano [1(7)EN; 6OR]	1	155.3 - 148.3	s	87.5
	6	80.5 - 65.8	d	
	7	115.0 - 106.4	t	
	8	41.7 - 33.0	s	

Tabela XXI. Continuação :

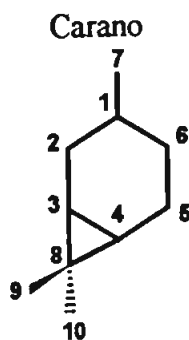
Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico			% Reconhecimento
Pinano [1(6)EN]	1	147.0	- 135.3	s	100.0
	5	33.0	- 26.8	t	
	6	119.0	- 116.0	d	
	7	23.7	- 22.6	q	
	8	38.0	- 30.1	s	
Pinano [5OR]	1	34.5	- 28.0	d	100.0
	5	73.1	- 68.8	d	
	6	36.2	- 35.5	t	
	8	39.5	- 38.2	s	
Pinano [1,6OR]	1	77.0	- 73.6	s	100.0
	5	37.7	- 34.5	t	
	6	74.0	- 68.8	d	
	8	39.0	- 38.7	s	
Pinano [1OR; 5EN]	1	76.4	- 74.1	s	100.0
	5	137.8	- 136.6	d	
	6	130.3	- 130.0	d	
	8	47.9	- 45.9	s	
Pinano [---]	1	37.0	- 29.5	d	100.0
	5	27.0	- 23.2	t	
	6	24.0	- 23.7	t	
	7	22.8	- 21.6	q	
Pinano [6OXO]	1	51.2	- 46.5	d	100.0
	5	44.7	- 44.5	t	
	6	215.6	- 215.0	s	
	8	39.5	- 39.2	s	
Pinano [5OXO]	1	31.1	- 26.2	d	100.0
	5	214.0	- 212.3	s	
	6	42.0	- 41.4	t	
	8	41.7	- 40.2	s	
Pinano [1OR]	1	76.1	- 74.8	s	100.0
	5	25.0	- 24.3	t	
	6	32.0	- 31.7	t	
	7	31.7	- 31.3	q	
Pinano [1,7OR]	1	82.4	- 77.0	s	100.0
	5	24.7	- 24.2	t	
	6	27.1	- 24.7	t	
	7	73.5	- 69.5	t	

Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Pinano [6OR]	1	47.7 - 35.9 d	83.3
	6	71.5 - 64.1 d	
	7	23.5 - 15.1 q	
	8	40.2 - 38.2 s	



Bornano [---]	1	64.3 - 43.0 s	81.8
	4	59.2 - 39.2 d	
	8	57.7 - 39.7 s	
Bornano [2OXO]	1	64.3 - 44.2 s	88.0
	2	220.8 - 206.5 s	
	4	59.2 - 39.2 d	
	8	57.7 - 39.7 s	
Bornano [2,3OR]	1	47.5 - 44.7 s	100.0
	2	86.9 - 73.9 d	
	3	84.3 - 68.0 d	
	4	52.7 - 48.2 d	
Bornano [2OR]	1	53.5 - 43.0 s	73.7
	2	89.4 - 75.0 d	
	3	45.7 - 34.2 t	
	4	53.7 - 39.7 d	



Carano [---]	3	39.7 - 13.8 d	81.5
	4	39.7 - 15.8 d	
	8	33.5 - 15.8 s	
	9	18.5 - 13.1 q	

Tabela XXI. Continuação :

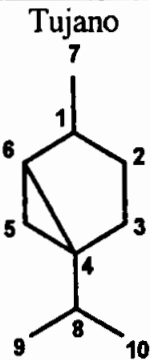
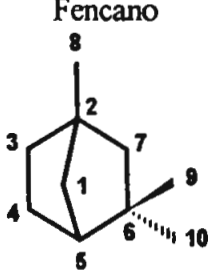
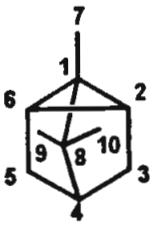
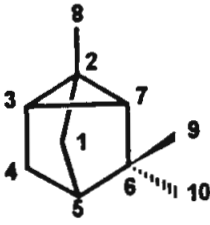
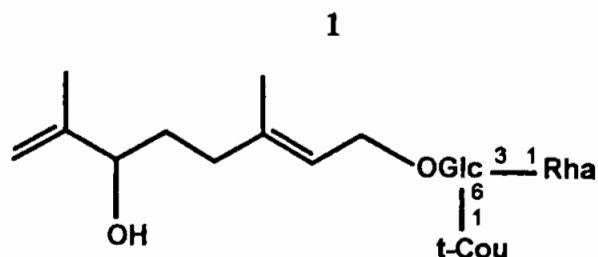
Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Tujano 			
Tujano [---]	4	43.5 - 27.8 s	100.0
	5	38.5 - 11.0 t	
	6	41.7 - 24.1 d	
	8	33.4 - 25.8 d	
Tujano [1EN]	1	181.3 - 141.5 s	100.0
	2	149.5 - 121.0 d	
	4	40.7 - 33.7 s	
	5	38.5 - 21.2 t	
	6	31.5 - 24.1 d	
Tujano [1(7)EN]	1	156.5 - 148.3 s	100.0
	4	38.7 - 37.0 s	
	6	30.2 - 28.8 d	
	7	109.6 - 101.8 t	
Tujano [2EN]	2	135.0 - 134.0 d	100.0
	3	137.6 - 135.3 d	
	4	29.6 - 29.2 s	
	6	41.7 - 40.7 d	
Tujano [1OR]	1	88.0 - 80.5 s	100.0
	4	34.7 - 29.2 s	
	6	41.7 - 31.6 d	
Tujano [2OR]	1	42.7 - 37.5 d	100.0
	2	79.0 - 72.3 d	
	4	33.0 - 30.1 s	
	6	28.8 - 26.2 d	
Tujano [2OXO]	1	47.9 - 46.8 d	100.0
	2	181.2 - 180.0 s	
	4	29.7 - 27.8 s	
	6	26.0 - 25.0 d	

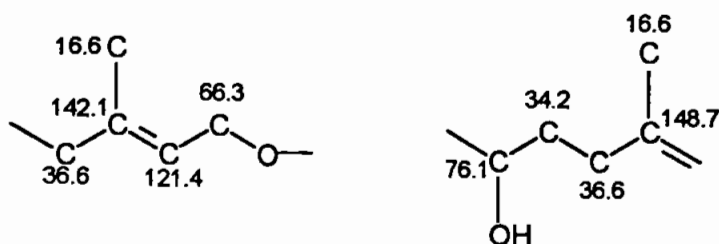
Tabela XXI. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
Fencano			
			
Fencano [7OXO]	2	60.5 - 53.4 s	90.0
	5	50.9 - 44.5 d	
	6	48.0 - 45.2 s	
	7	221.8 - 219.1 s	
Fencano [7OR]	2	49.0 - 48.5 s	100.0
	5	55.5 - 48.0 d	
	6	43.5 - 38.7 s	
	7	86.4 - 83.5 d	
Fencano [1OR]	1	86.6 - 86.4 d	100.0
	2	58.9 - 58.0 s	
	5	50.9 - 50.7 d	
	6	48.0 - 47.7 s	
Triciclano			
			
Triciclano [---]	1	27.0 - 26.0 s	100.0
	2	21.0 - 20.0 d	
	8	44.0 - 42.5 s	
3,7Ciclo-Fencano			
			
3,7Ciclo-Fencano [---]	2	22.0 - 20.0 s	100.0
	6	43.9 - 43.0 s	
	7	30.0 - 28.0 d	



Esqueleto : Mircano - Oleaceae - *Ligustrum robustum*⁽⁴⁷⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ¹³C : (CD₃OD) 111.5(t), 148.7(s), 76.1(d), 34.2(t), 36.6(t), 142.1(s), 121.4(d), 66.3(t), 29.9(q), 16.6(q); Glc: 102.5(d), 75.5(d), 84.3(d), 70.6(d), 75.5(d), 64.7(t); Rha: 102.7(d), 72.3(d), 72.3(d), 70.4(d), 70.1(d), 17.9(q); Cou: 169.0(s), 115.0(d), 146.8(d), 127.2(s), 131.2(d), 116.9(d), 161.2(s), 116.9(d), 131.2(d)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mircano	92.5	53.0	100.0	100.0	87.2
Mentano	2.5	18.5	---	---	4.9
Esqueleto-17	---	10.6	---	---	2.4
Santolinano	---	9.3	---	---	2.1
Tujano	---	8.7	---	---	2.0
8Nor-Mircano	5.0	---	---	---	1.5

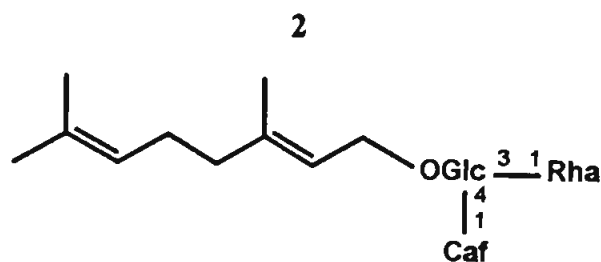
Subesqueletos : Mircano [1EN; 8OR] - 93.3%; Mircano [5,8OR; 6EN] - 81.3%;

Mircano [6EN; 8OR] - 69.2%

Macronós Propostos : Glicose: 102.5, 75.5, 84.3, 70.6, 75.5, 64.7 - Erro médio: 1.250;

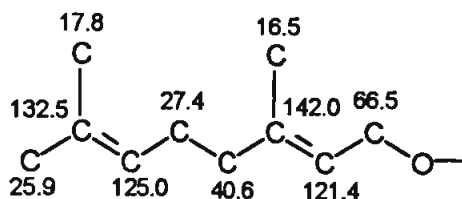
trans-p-Coumaroil: 169.0, 115.0, 146.8, 127.2, 131.2, 116.9, 161.2, 116.9, 131.2 - Erro médio: 0.267

Rhamnose: 102.7, 72.3, 72.3, 70.4, 70.1, 17.9 - Erro médio: 1.033



Esqueleto : Mircano - Oleaceae - *Ligustrum robustum*⁽⁴⁷⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 25.9(q), 132.5(s), 125.0(d), 27.4(t), 40.6(t), 142.0(s), 121.4(d), 66.5(t), 17.8(q), 16.5(q); Glc: 103.0(d), 76.1(d), 81.7(d), 70.7(d), 76.1(d), 62.4(t); Rha: 102.6(d), 72.3(d), 72.1(d), 73.8(d), 70.4(d), 18.5(q); Caf: 168.3(s), 114.7(d), 148.0(d), 127.7(s), 115.3(d), 146.8(s), 149.9(s), 116.5(d), 123.2(d)

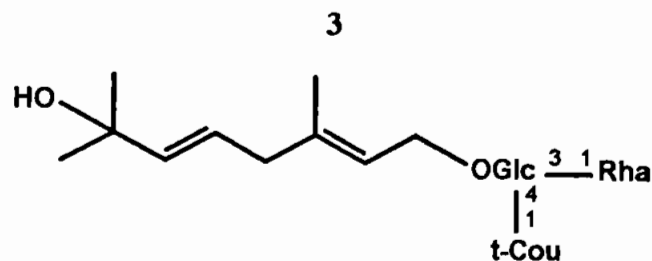
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mircano	96.4	79.8	100.0	100.0	94.4
Esqueleto-37	---	10.1	---	---	2.3
Esqueleto-13	---	10.1	---	---	2.3
8Me-Mircano	3.4	---	---	---	1.0
Outros	0.2	---	---	---	0.1

Subesqueletos : Mircano [6EN; 8OR] - 69.2%; Esqueleto-29 - 2.3%; Outros mircanos - 28.5%

Macronós Propostos : Glicose: 102.6, 76.1, 76.1, 73.8, 72.1, 62.4 - Erro médio: 0.833;

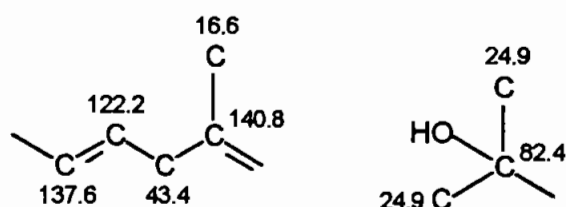
trans-Cafeoil: 168.3, 149.9, 148.0, 146.8, 127.7, 123.2, 116.5, 115.3, 114.7 - Erro médio: 0.361;

Rhamnose: 103.0, 81.7, 72.3, 70.7, 70.4, 18.5 - Erro médio: 3.083;



Esqueleto : Mircano - Oleaceae - *Ligustrum robustum*⁽⁴⁷⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ¹³C : (CD₃OD) 24.9(q), 82.4(s), 128.7(d), 137.6(d), 43.4(t), 140.8(s), 122.2(d), 66.6(t), 24.9(q), 16.6(q); Glc: 102.7(d), 76.1(d), 84.3(d), 70.7(d), 76.1(d), 62.4(t); Rha: 103.0(d), 72.3(d), 72.1(d), 73.8(d), 70.4(d), 18.4(q); Cou: 168.3(s), 114.8(d), 147.6(d), 127.1(s), 131.3(d), 116.9(d), 161.4(s), 116.9(d), 131.3(d)

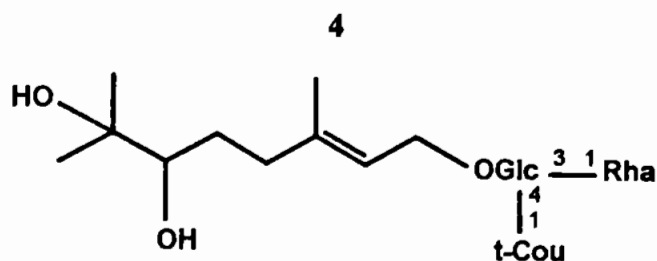
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mircano	---	39.4	100.0	100.0	80.7
Ionano	---	19.2	---	---	6.1
Esqueleto-17	---	12.5	---	---	4.0
Esqueleto-40	---	9.9	---	---	3.2
Esqueleto-18	---	9.6	---	---	3.1
Tujano	---	9.4	---	---	3.0

Subesqueletos : Mircano [6EN; 8OR] - 69.2%; Esqueleto-29 - 2.3%; Outros mircanos - 28.5%

Macronós Propostos : Glicose: 102.7, 76.1, 76.1, 73.8, 72.1, 62.4 - Erro médio: 0.850;

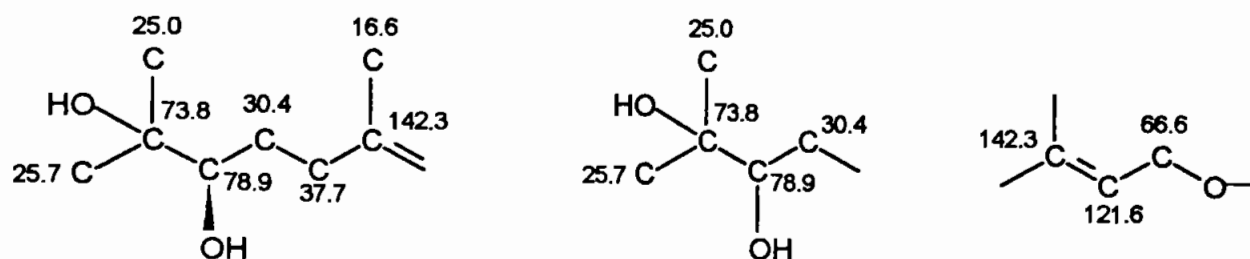
trans-p-Coumaroil: 168.3, 161.4, 147.6, 131.3, 131.3, 127.1, 116.9, 116.9, 114.8 - Erro médio: 0.356

Rhamnose: 103.0, 84.3, 72.3, 70.7, 70.4, 18.4 - Erro médio: 3.583



Esqueleto : Mircano - Oleaceae - *Ligustrum robustum*⁽⁴⁷⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 25.7(q), 73.8(s), 78.9(d), 30.4(t), 37.7(t), 142.3(s), 121.6(d), 66.6(t), 25.0(q), 16.6(q); Glc: 102.8(d), 76.1(d), 81.6(d), 70.8(d), 76.1(d), 62.5(t); Rha: 102.9(d), 72.3(d), 72.1(d), 73.8(d), 70.4(d), 18.4(q); Cou: 168.3(s), 114.9(d), 147.6(d), 127.2(s), 131.3(d), 116.9(d), 161.4(s), 116.9(d), 131.3(d)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mircano	96.6	70.0	100.0	100.0	92.2
Ionano	—	30.0	—	—	6.8
Mentano	2.3	—	—	—	0.7
8Nor-	1.1	—	—	—	0.3
Lavandulano					

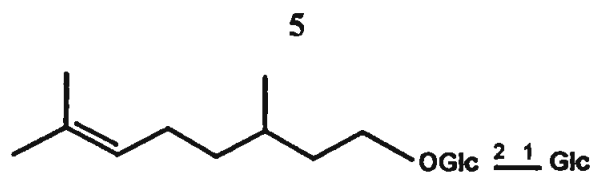
Subesqueletos : Mircano [6EN; 8OR] - 69.2%; Esqueleto-29 - 2.3%; Outros mircanos - 28.5%

Mircano [2,3OR] - 93.3%

Macronós Propostos : Glicose: : 102.8, 76.1, 76.1, 73.8, 70.8, 62.5 - Erro médio: 0.800;

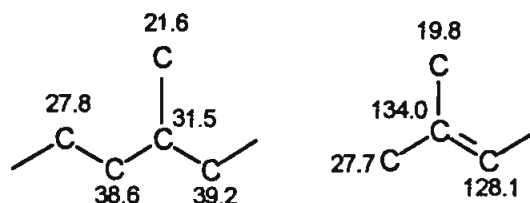
trans-p-Coumaroil: 168.3, 161.4, 147.6, 131.3, 131.3, 127.2, 116.9, 116.9, 114.9 - Erro médio: 0.333

Rhamnose: 102.9, 81.6, 72.3, 72.1, 70.4, 18.4 - Erro médio: 2.317



Esqueleto : Mircano - Rosaceae - *Rosa damascena* var. *bulgaria*⁽⁴⁸⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ^{13}C : (D_2O) 27.7(q), 134.0(s), 128.1(d), 27.8(t), 39.2(t), 31.5(d), 38.6(t), 72.0(t), 19.8(q), 21.6(q); Glc: 103.9(d), 82.9(d), 78.9(d), 72.4(d), 78.9(d), 63.7(t); Glc: 105.2(d), 76.8(d), 78.5(d), 72.5(d), 78.5(d), 63.6(t)

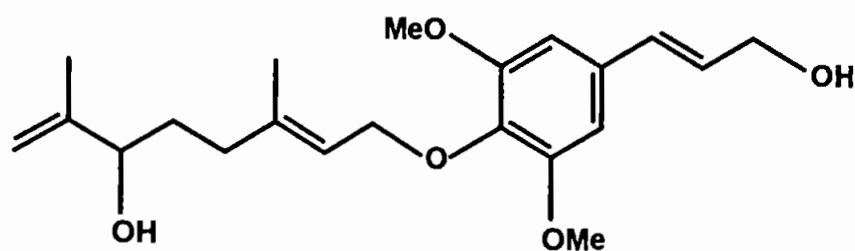
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mircano	95.4	20.5	75.0	100.0	76.7
Mentano	2.3	30.0	15.0	---	9.9
Esqueleto-46	---	19.3	---	---	4.4
Bornano	---	10.1	---	---	2.3
Esqueleto-34	---	10.1	---	---	2.3
11(->2)-Ionano	---	10.0	---	---	2.3

Subesqueletos : Mircano [8OR] - 94.1%; Mircano [1OR; 2EN] - 84.6%

Macronós Propostos : Glicose: 103.9, 76.8, 78.9, 72.4, 78.9, 63.7 - Erro médio: 1.117

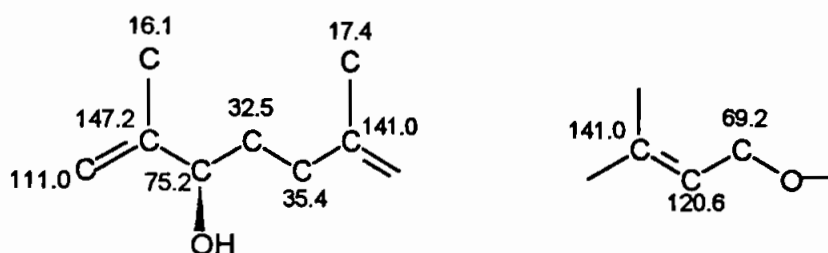
Soforose [Gli-(2->1)-Glc]: 105.2, 103.9, 82.9, 78.9, 78.9, 78.5, 78.5, 76.8, 72.5, 72.4, 63.7, 63.6
- Erro médio: 1.321;

6



Esqueleto : Mircano - Compositae - *Ligularia duciformis*⁽⁴⁹⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

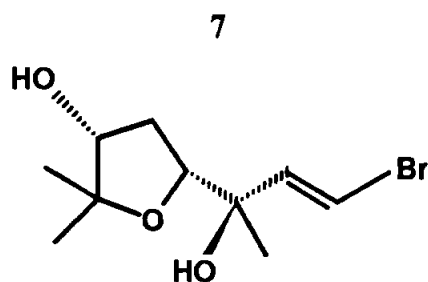


Dados de RMN ^{13}C : (D_2O) 111.0(t), 147.2(s), 75.2(d), 32.5(t), 35.4(t), 141.0(s), 120.6(d), 69.2(t), 17.4(q), 16.1(q); Álcool sinapílico: 132.3(s), 103.3(d), 153.6(s), 136.3(s), 153.6(s), 103.3(d), 131.1(d), 127.8(d), 63.5(t), 56.0(q), 56.0(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mircano	92.1	79.6	75.0	100.0	89.1
Mentano	3.2	—	25.0	—	5.0
8Nor-Mircano	3.2	9.5	—	—	3.1
Esqueleto-17	—	10.9	—	—	2.5
8Nor-	1.6	—	—	—	0.5
Lavandulano					

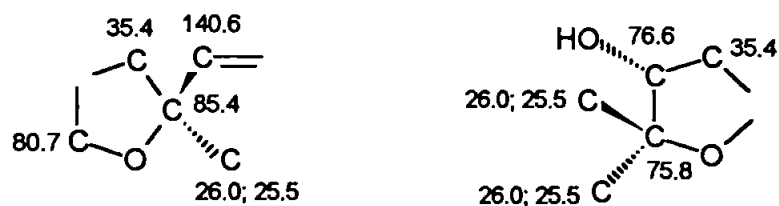
Subesqueletos : Mircano [1EN; 3OR] - 93.3%; Mircano [6EN; 8OR] - 69.2%

Macronós Propostos : Álcool sinapílico: 153.6, 153.6, 136.3, 132.3, 131.1, 127.8, 103.3, 103.3, 63.5, 56.0, 56.0 - Erro médio: 0.559



Esqueleto : Mircano - Delessereaceae - *Pantoneura plocamioides*⁽⁵⁰⁾

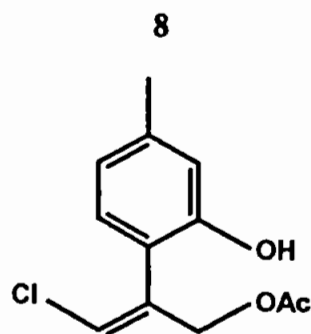
Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ^{13}C : (CDCl_3) 25.5(q), 85.4(s), 76.6(d), 35.4(t), 80.7(d), 75.8(s), 140.6(d), 107.3(d), 22.3(q), 26.0(q)

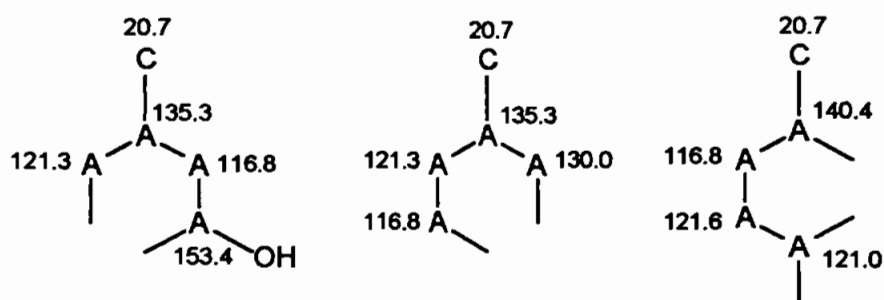
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mircano	84.8	40.3	---	100.0	78.7
Mentano	12.1	10.0	---	---	6.9
8Nor-	---	19.8	---	---	5.3
Lavandulano					
Ionano	3.0	9.9	---	---	3.7
Pinano	---	10.6	---	---	2.8
Ciclogeraniolano	---	9.3	---	---	2.5

Subesqueletos : não propostos



Esqueleto : Mentano - Compositae - *Arnica sachalinensis*⁽⁵¹⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST*



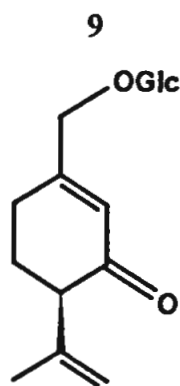
*- A: representação do SISTEMAT para carbonos aromático

Dados de RMN ¹³C : (CDCl₃) 140.4(s), 116.8(d), 153.4(s), 121.0(s), 130.0(d), 121.3(d), 21.2(q), 135.3(s), 121.6(d), 62.7(t); Ac: 171.5(s), 20.7(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mentano	86.6	22.4	85.7	100.0	76.3
Mircano	---	37.4	---	---	8.5
10Me-Mentano	11.3	12.3	---	---	6.0
7Me-	---	---	14.3	---	2.3
Ciclogeraniolano					
Octodano	---	9.4	---	---	2.1
Ionano	---	9.3	---	---	2.1

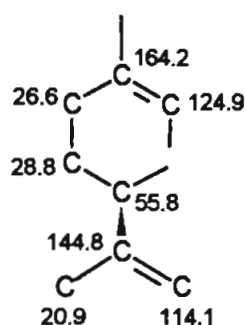
Subesqueleto : Mentano [1,3,5,8EN; 9Cl] - 100.0%

Macronós Propostos : Acetil: 171.5, 21.2 - Erro médio: 1.350



Esqueleto : Mentano - Labiatae - *Mentha piperita*⁽⁵²⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

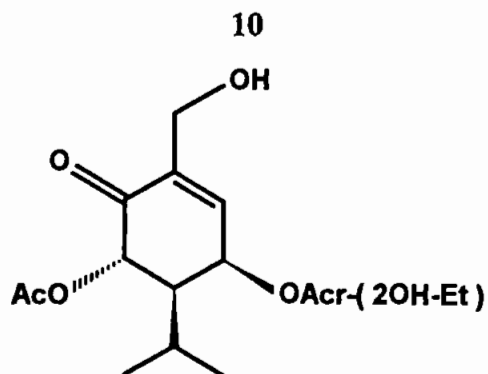


Dados de RMN ¹³C : (CD₃OD) 164.2(s), 125.0(d), 202.2(s), 55.8(d), 28.8(t), 26.7(t), 71.2(t), 144.8(s), 20.9(q), 114.1(t); Glc: 103.8(d), 75.0(d), 78.1(d), 71.6(d), 78.1(d), 62.8(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mentano	89.7	31.7	63.5	100.0	75.7
Mircano	3.5	29.2	15.9	---	10.2
2Et-Mentano	---	10.1	---	---	2.3
10Nor-	---	10.0	---	---	2.3
Lavandulano					
2Et-Bornano	---	9.6	---	---	2.2
Lavandulano	---	9.4	---	---	2.1

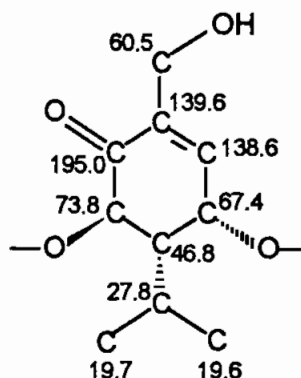
Subesqueletos : Mentano [1EN; 3OXO] - 100.0%; Mentano [3OXO; 8EN] - 100%;
Mentano [8EN] - 95.5%

Macronós Propostos : Glicose: 103.8, 78.1, 78.1, 75.0, 71.6, 62.8 - Erro médio: 0.833



Esqueleto : Mentano - Compositae - *Sphaeranthus suaveolens*⁽⁴⁶⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



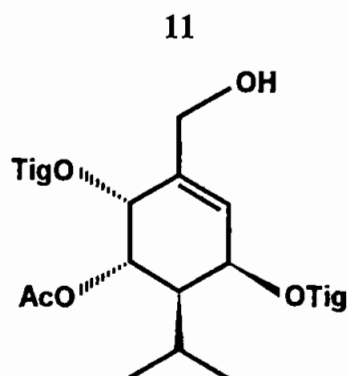
Dados de RMN ^{13}C : (CDCl_3) 139.6(s), 138.6(d), 67.4(d), 46.8(d), 73.8(d), 195.0(s), 60.5(t), 27.8(d), 19.7(q), 19.6(q); (2OH-Et)Acr: 165.8(s), 143.4(s), 124.8(t), 66.6(d), 21.5(q); Ac: 170.0(s), 21.0(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mentano	96.8	53.7	91.5	100.0	87.2
Mircano	---	18.3	2.1	---	4.5
Pinano	---	9.2	6.4	---	3.1
Tujano	---	9.4	---	---	2.1
8,9Dinor-Mircano	---	9.3	---	---	2.1
Esqueleto-09	3.2	---	---	---	0.9

Subesqueletos : Mentano [1EN; 3OR; 6OXO] - 100.0%;

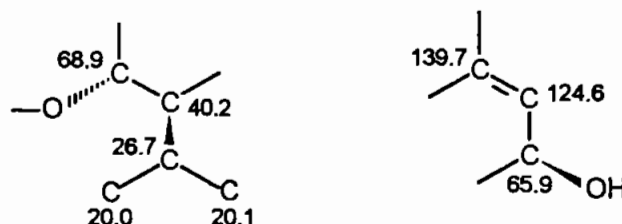
Macronós Propostos : (2OH-Et)-Acrilóil: 165.8, 143.4, 124.8, 66.6, 21.5 - Erro médio: 0.600;

Acetil: 170.0, 21.0 - Erro médio: 0.500



Esqueleto : Mentano - Compositae - *Sphaeranthus suaveolens*⁽⁴⁶⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ^{13}C : (CDCl_3) 139.7(s), 124.6(d), 69.2(d), 40.2(d), 68.9(d), 65.9(d), 63.0(t), 26.7(d), 20.1(q), 20.0(q); Tig: 167.0(s), 128.3(s), 138.2(d), 11.9(q), 14.5(q); Ac: 170.4(s), 21.3(q)

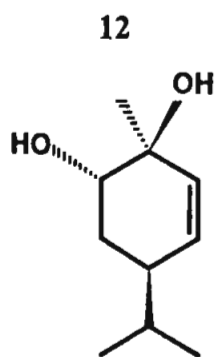
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mentano	100.0	60.5	91.5	100.0	89.7
Pinano	---	9.9	6.4	---	3.3
Mircano	---	10.0	2.1	---	2.6
7Nor-Pinano	---	10.0	---	---	2.3
Tujano	---	9.6	---	---	2.2

Subesqueletos : Mentano [1EN; 6OR] - 87.5%; Outros Mentanos - 12.5%

Macronós Propostos : Tigloil: 167.0, 128.3, 138.2, 11.9, 14.5 - Erro médio: 0.410;

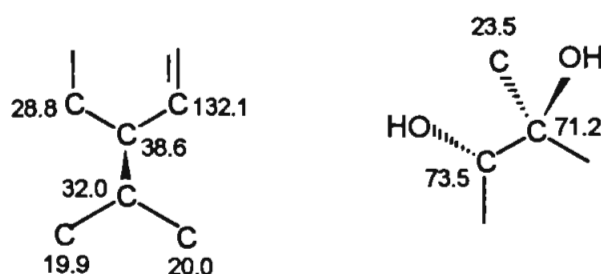
Acetil: 170.4, 21.3 - Erro médio: 0.700

Tigloil: 167.0, 128.3, 138.2, 11.9, 14.5 - Erro médio: 0.895;



Esqueleto : Mentano - Zingiberaceae - *Alpinia densibracteata*⁽⁵³⁾

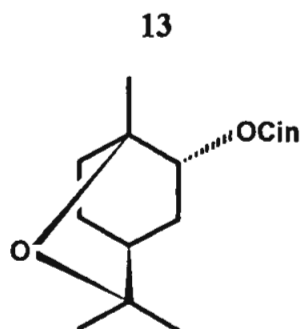
Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ^{13}C : (CDCl_3) 71.2(s), 132.0(d), 132.1(d), 38.6(d), 28.8(t), 73.5(d), 23.5(q), 32.0(d), 20.0(q), 19.9(q)

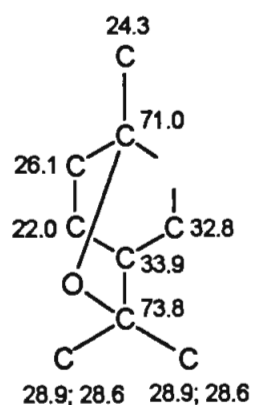
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mentano	97.7	72.1	—	100.0	76.9
Isocanfano	—	—	100.0	—	16.1
Tujano	—	18.3	—	—	4.1
2Et-Mentano	—	9.6	—	—	2.2
Esqueleto-29	2.3	—	—	—	0.7

Subesqueletos : Mentano [2EN] - 100.0%; Mentano [1,2OR] - 71.4%



Esqueleto : Mentano - Zingiberaceae - *Alpinia densibracteata*⁽⁵³⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

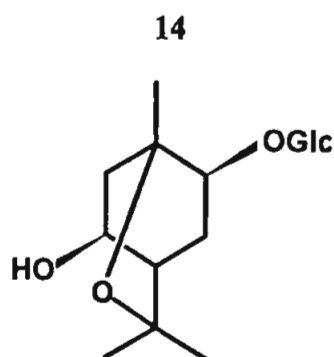


Dados de RMN ^{13}C : (CDCl_3) 71.0(s), 72.9(d), 32.8(t), 33.9(d), 22.0(t), 26.1(t), 23.1(q), 73.8(s), 28.9(q), 28.1(q); Cin: 166.9(s), 118.5(d), 144.8(d), 134.5(s), 128.1(d), 128.9(d), 130.3(d), 128.9(d), 128.1(d)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mentano	98.0	100.0	—	100.0	83.3
Isocanfano	—	—	100.0	—	16.1
Mircano	2.0	—	—	—	0.6

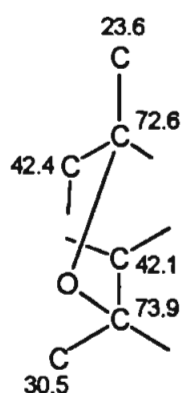
Subesqueletos : Mentano [1(8)OXI] - 92.5%; Mentano [1,2OR] - 71.4%

Macronós Propostos : Cinamoil: 166.9, 144.8, 134.5, 130.3, 128.9, 128.9, 128.1, 128.1, 118.5 -
 Erro médio: 0.722



Esqueleto : Mentano - Umbelliferae - *Foeniculum vulgare*⁽⁵⁴⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

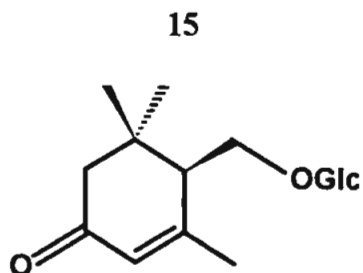


Dados de RMN ^{13}C : ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 72.6(s), 74.2(d), 30.2(t), 42.1(d), 69.0(d), 42.4(t), 23.6(q), 73.9(s), 31.6(q), 30.5(q); Glc: 101.5(d), 74.7(d), 78.7(d), 71.9(d), 78.7(d), 63.1(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Mentano	96.9	61.6	38.1	100.0	80.4
Mircano	2.6	9.1	9.5	—	4.3
Ionano	—	18.9	—	—	4.3
Fencano	—	—	19.0	—	3.1
Pinano	—	—	19.0	—	3.1
Santolinano	—	10.4	—	—	2.3

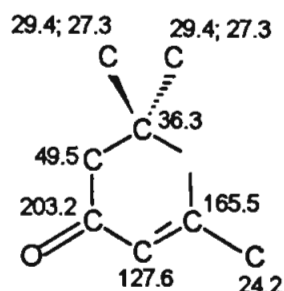
Subesqueletos : Mentano [1(8)OXI] - 92.5%; Mentano [3OH; 8OR] - 100.0%

Macronós Propostos : Glicose: 101.5, 78.7, 78.7, 74.2, 71.9, 63.1 - Erro médio: 0.633



Esqueleto : Ciclogeraniolano - Rubiaceae - *Gardenia jasminoides*⁽⁵⁵⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

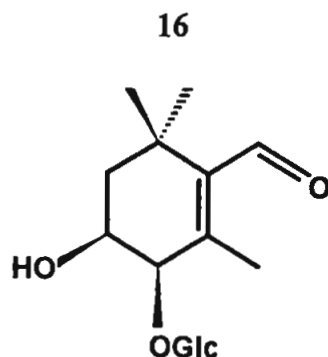


Dados de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 36.3(s), 49.5(t), 203.2(s), 127.6(d), 165.5(s), 52.8(d), 69.3(t), 27.3(q), 29.4(q), 24.2(q); Glc: 104.4(d), 75.1(d), 78.1(d), 71.7(d), 78.5(d), 62.9(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Ciclogeraniolano	---	10.1	40.0	100.0	41.0
Ionano	100.0	49.0	---	---	40.1
Bornano	---	---	40.0	---	6.5
Mentano	---	19.4	---	---	4.4
Mircano	---	---	20.0	---	3.2
Esqueleto-03	---	11.2	---	---	2.5

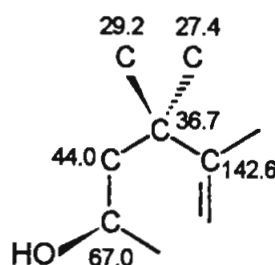
Subesqueletos : não propostos

Macronós Propostos : Glicose: 104.4, 78.5, 78.1, 75.1, 71.7, 62.9 - Erro médio: 1.000



Esqueleto : Ciclogeraniolano - Rubiaceae - *Gardenia jasminoides*⁽⁵⁵⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



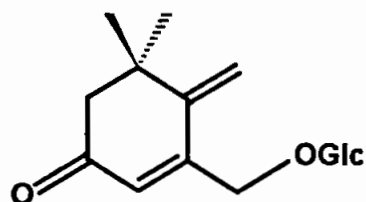
Dados de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 36.7(s), 44.0(t), 67.0(d), 84.2(d), 151.2(s), 142.6(s), 194.9(d), 29.2(q), 27.3(q), 17.4(q); Glc: 106.5(d), 75.1(d), 78.1(d), 71.4(d), 78.4(d), 62.5(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Ciclogeraniolano	56.3	---	40.0	100.0	55.0
Mircano	---	20.1	20.0	---	7.8
Octodano	25.0	---	---	---	7.3
Bornano	---	---	40.0	---	6.5
Ionano	12.5	11.0	---	---	6.1
Mentano	---	19.5	---	---	4.4

Subesqueletos : Ciclogeraniolano [5EN] - 100.0%

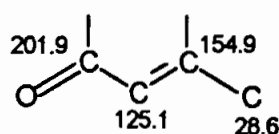
Macronós Propostos : Glicose: 106.5, 78.4, 78.1, 75.1, 71.4, 62.5 - Erro médio: 1.350

17



Esqueleto : Ciclogeraniolano - Rubiaceae - *Gardenia jasminoides*⁽⁵⁵⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



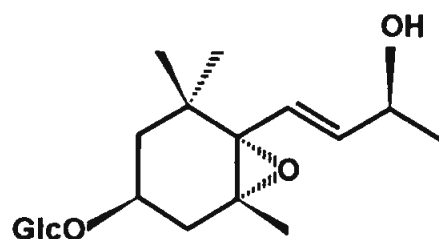
Dados de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 39.8(s), 52.9(t), 201.9(s), 125.1(d), 154.9(s), 150.1(s), 114.6(t), 28.6(q), 28.6(q), 68.5(t); Glc: 103.9(d), 75.1(d), 78.1(d), 71.7(d), 78.2(d), 62.9(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Ciclogeraniolano	---	10.2	40.0	100.0	57.8
Mentano	---	49.9	---	---	15.9
Bornano	---	---	40.0	---	9.1
Mircano	---	10.1	20.0	---	7.8
Ionano	---	19.4	---	---	6.2
10Nor-Mircano	---	10.4	---	---	3.3

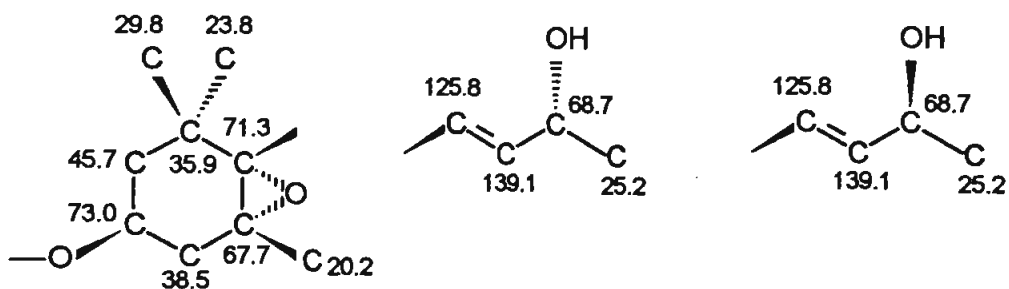
Subesqueletos : não propostos

Macronós Propostos : Glicose: 103.9, 78.2, 78.1, 75.1, 71.7, 62.9 - Erro médio: 0.867

18

Esqueleto : Ionano - Tiliaceae - *Corchorus olitorius*⁽⁵⁶⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

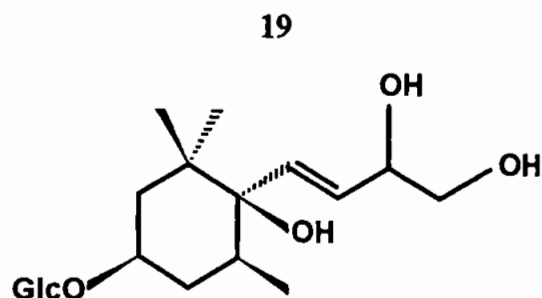


Dados de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 35.9(s), 45.7(t), 73.0(d), 38.5(t), 67.7(s), 71.3(s), 125.8(d), 139.1(d), 68.7(d), 23.8(q), 20.2(q), 25.2(q), 29.8(q); Glc: 102.9(d), 75.1(d), 77.8(d), 71.6(d), 78.1(d), 62.7(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Ionano	49.3	28.9	—	100.0	63.3
Mircano	6.7	51.2	—	—	16.1
Ciclogeraniolano	34.3	—	—	—	11.9
Mentano	5.2	19.9	—	—	7.2
Octodano	3.7	—	—	—	1.3
Outros	0.8	—	—	—	0.3

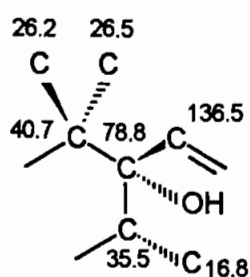
Subesqueletos : Ionano [5EP; 7EN; 9OR] - 100.0%; Ionano [3OR] - 81.6%

Macronós Propostos : Glicose: 102.9, 78.1, 77.8, 75.1, 71.6, 62.7 - Erro médio: 0.650



Esqueleto : Ionano - Celastraceae - *Maytenus ilicifolia*⁽⁵⁷⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

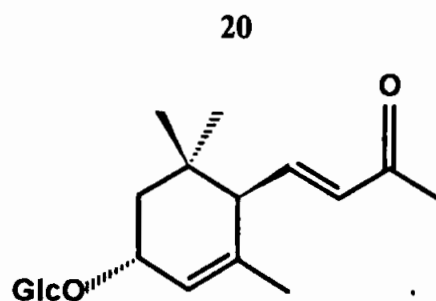


Dados de RMN ¹³C : (CD₃OD) 40.7(s), 42.9(t), 75.8(d), 38.5(t), 35.5(d), 78.8(s), 136.5(d), 131.2(d), 75.4(d), 68.0(t), 26.5(q), 26.2(q), 16.8(q); Glc: 103.0(d), 74.5(d), 78.2(d), 72.0(d), 78.4(d), 63.2(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Ionano	94.9	56.1	100.0	100.0	88.6
Mircano	---	16.4	---	---	3.7
Esqueleto-02	---	10.2	---	---	2.3
Bornano	---	9.1	---	---	2.1
Pinano	---	8.2	---	---	1.9
Esqueleto-29	4.7	---	---	---	1.4

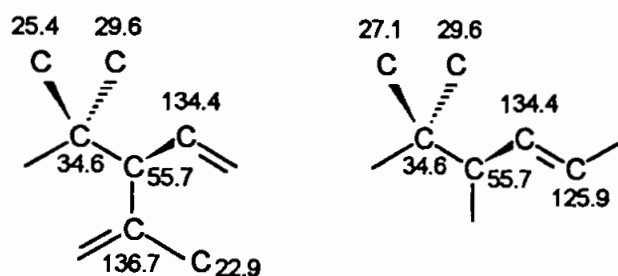
Subesqueletos : Ionano [6,9OR; 7EN] - 100.0%; Ionano [3OR] - 81.6%

Macronós Propostos : Glicose: 103.0, 78.4, 78.2, 74.5, 72.0, 63.2 - Erro médio: 1.217



Esqueleto : Ionano - Labiatae - *Stachys byzantina*⁽⁵⁸⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 34.6(s), 40.7(t), 73.9(d), 125.9(d), 136.7(s), 55.7(d), 149.7(d), 134.4(d), 201.0(s), 27.1(q), 29.6(q), 25.4(q), 22.9(q); Glc: 103.1(d), 75.1(d), 77.9(d), 71.6(d), 78.2(d), 62.8(t)

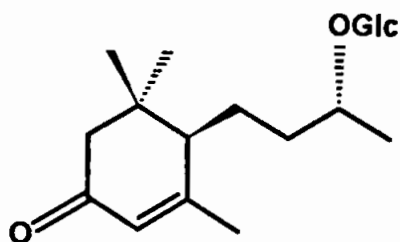
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Ionano	76.7	39.8	—	100.0	63.5
Octodano	18.0	20.7	—	—	9.9
Mentano	—	—	50.0	—	8.1
Mircano	—	18.9	21.4	—	7.7
Pinano	1.2	—	21.4	—	3.8
Santolinano	—	10.6	—	—	2.4

Subesqueletos : Ionano [7EN; 9OXO] - 100.0%; Ionano [7EN; 9OR] - 100.0%

Ionano [3OR] - 81.6%;

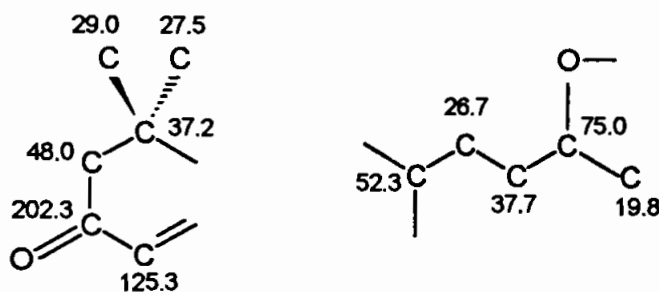
Macronós Propostos : Glicose: 103.1, 78.2, 77.9, 75.1, 71.6, 62.8 - Erro médio: 0.983

21



Esqueleto : Ionano - Labiatae - *Stachys byzantina*⁽⁵⁸⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



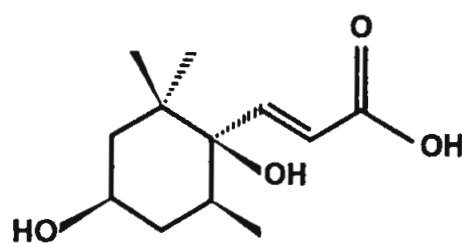
Dados de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 37.2(s), 48.0(t), 202.3(s), 125.3(d), 170.0(s), 52.3(d), 26.7(t), 37.7(t), 75.0(d), 19.8(q), 27.5(q), 29.0(q), 25.0(q); Glc: 102.0(d), 75.4(d), 78.0(d), 71.7(d), 77.7(d), 62.8(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Ionano	93.6	39.7	---	100.0	68.4
Mentano	---	9.9	50.0	---	10.3
Mircano	---	29.6	21.4	---	10.1
Ciclogeraniolano	---	20.8	---	---	4.7
Pinano	2.8	---	21.4	---	4.3
Tujano	---	---	---	---	1.2

Subesqueletos : Ionano [3OXO; 4EN] - 100.0%

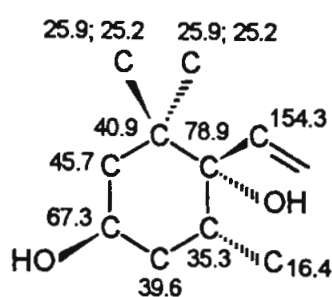
Macronós Propostos : Glicose: 102.0, 78.0, 77.7, 75.4, 71.7, 62.8 - Erro médio: 0.833

22



Esqueleto : 10Nor- Ionano - Rutaceae - *Glycosmis arborea*⁽⁵⁹⁾

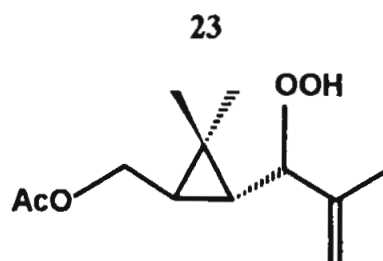
Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 40.9(s), 45.7(t), 67.3(d), 39.6(t), 35.3(d), 78.9(s), 154.3(d), 123.3(d), 170.3(s), —, 25.2(q), 25.9(q), 16.4(q)

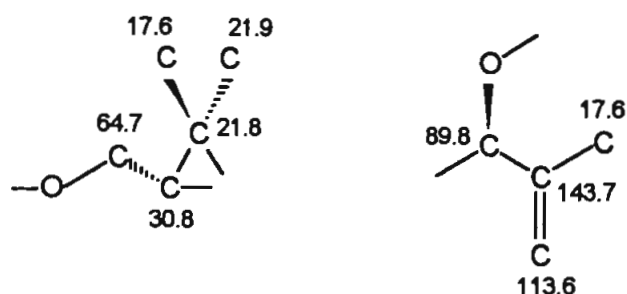
ESQUELETOS	SISCONST	CI3MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Ionano	100.0	83.6	—	—	47.9
1Et-Mentano	—	—	—	100.0	32.3
Mircano	—	8.1	100.0	—	18.0
Esqueleto-02	—	8.3	—	—	1.9

Subesqueletos : não propostos



Esqueleto : Crisantemano - Compositae - *Achillea nobilis*⁽⁶⁰⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

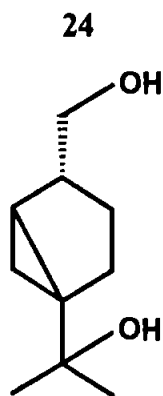


Dados de RMN ¹³C : (CDCl₃) 64.7(t), 27.9(d), 30.8(d), 89.8(d), 143.7(s), 113.6(t), 17.6(q), 21.8(s), 21.5(q), 21.9(q); Ac: 171.1(s), 21.0(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Crisantemano	---	10.1	1.1	100.0	48.9
Mentano	---	50.8	35.9	---	24.3
Mircano	---	9.4	12.1	---	5.7
Santolinano	---	10.8	5.5	---	4.7
Pinano	---	---	16.0	---	3.6
Lavandulano	---	9.7	---	---	3.1

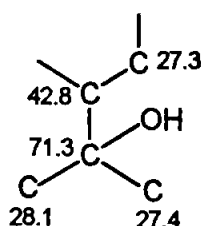
Subesqueletos : Crisantemano [---] - 100%

Macronós Propostos : Acetil: 171.1, 21.0 - Erro médio: 1.050



Esqueleto : Tujano - Fungi - *Glomerella cingulata*⁽⁶¹⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

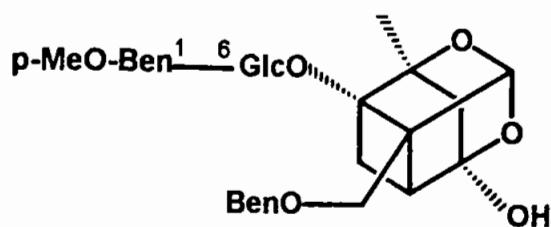


Dados de RMN ^{13}C : (CDCl_3) 42.5(d), 23.4(d), 11.0(t), 37.6(d), 25.1(t), 27.3(t), 67.4(t), 71.3(s), 28.1(q), 27.4(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Tujano	---	---	---	100.0	38.5
Pinano	41.8	29.9	---	---	22.5
Mentano	35.8	33.0	---	---	21.3
Esqueleto-24	6.0	9.0	---	---	4.5
Esqueleto-07	---	9.8	---	---	2.6
Mircano	---	9.6	---	---	2.6

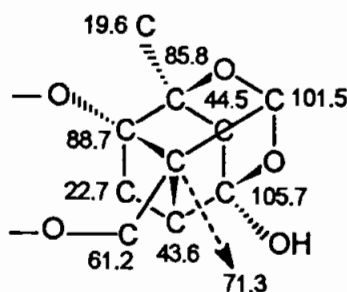
Subesqueletos : Tujano [---] - 100%

25



Esqueleto : Pinano - Paeoniaceae - *Paeonia suffruticosa*⁽⁶²⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ¹³C : (C₅D₅N) 85.8(s), 88.7(s), 22.7(t), 43.6(d), 105.7(s), 44.5(t), 19.6(q), 71.3(s), 61.2(t), 101.5(d); Glc: 100.1(d), 74.9(d), 78.0(d), 71.6(d), 75.0(d), 64.7(t); p-MeO-Ben: 166.4(s), 122.7(s), 131.8(d), 114.1(d), 163.6(s), 114.1(d), 131.8(d), 55.2(q); Ben: 166.2(s), 130.4(s), 129.8(d), 128.6(d), 133.2(d), 128.6(d), 129.8(d)

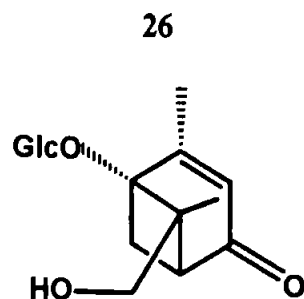
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Pinano	69.4	39.9	50.0	—	37.2
Mentano	30.6	18.5	43.8	25.0	28.2
o-Mentano	---	---	---	25.0	8.1
m-Mentano	---	---	---	25.0	8.1
Abeo-Mentano	---	---	---	25.0	8.1
Ionano	---	9.1	---	---	2.1

Subesqueletos : Pinano [2OR] - 100%

Macronós Propostos : Glicose: 100.1, 78.0, 75.0, 74.9, 71.6, 64.7 - Erro médio: 1.067

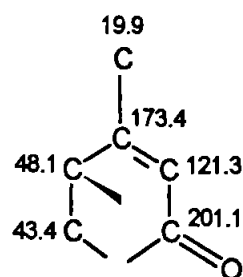
p-MeO-Benzoil: 166.4, 163.6, 131.8, 131.8, 122.7, 114.1, 114.1, 55.2 - Erro médio: 0.413

Benzoil: 166.2, 133.2, 130.4, 129.8, 129.8, 128.6, 128.6



Esqueleto : Pinano - Paeoniaceae - *Paeonia suffruticosa*⁽⁶²⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



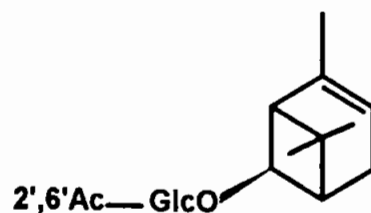
Dados de RMN ^{13}C : ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 173.4(s), 84.4(s), 43.4(t), 48.1(d), 201.1(s), 121.3(d), 19.9(q), 63.6(s), 66.3(t), 16.1(q); Glc: 99.8(d), 74.7(d), 78.5(d), 71.6(d), 78.5(d), 62.6(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Pinano	53.7	—	50.0	100.0	55.9
Mentano	19.5	28.7	43.8	—	19.2
Mircano	—	41.0	—	—	9.3
Ionano	22.0	—	—	—	6.4
Necrodano	2.4	10.1	—	—	3.0
Tujano	—	10.6	—	—	2.4

Subesqueletos : não propostos

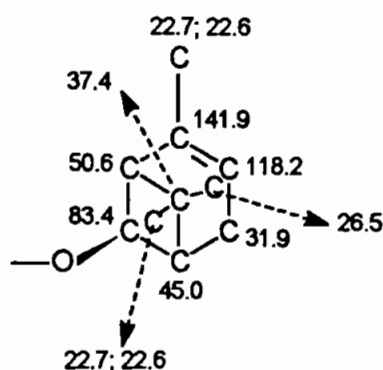
Macronós Propostos : Glicose: 99.8, 78.5, 78.5, 74.7, 71.6, 62.6 - Erro médio: 0.883

27



Esqueleto : Pinano - Compositae - *Erigeron linifolius*⁽⁶³⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

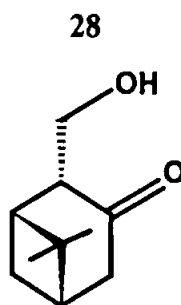


Dados de RMN ^{13}C : (CDCl_3) 141.9(s), 45.0(d), 83.4(d), 50.6(d), 31.9(t), 118.2(d), 22.6(q), 37.4(s), 26.5(q), 22.7(q); Glc: 99.0(d), 73.9(d), 75.4(d), 73.7(d), 70.7(d), 63.1(t); Ac: 171.0(s), 171.8(s), 21.0(q), 20.8(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Pinano	85.2	46.5	6.1	100.0	68.5
Mircano	—	25.9	39.4	—	12.2
Mentano	—	9.8	33.3	—	7.6
Esqueleto-42	—	9.5	—	—	2.2
8Nor-	—	8.3	—	—	1.9
Lavandulano					
Isocanfano	3.7	—	3.0	—	1.6

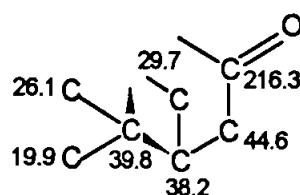
Subesqueletos : Pinano [3OR] - 100.0%; Pinano [1(6)EN] - 100.0%

Macronós Propostos : Glicose-2',6'diacetato: 171.8, 171.0, 99.0, 75.4, 73.9, 73.7, 70.7, 63.1, 21.0, 20.8 - Erro médio: 0.515



Esqueleto : Pinano - Fungi - *Glomerella cingulata*⁽⁶¹⁾

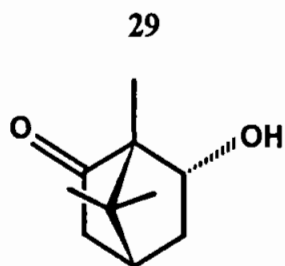
Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ¹³C : (CDCl₃) 53.7(d), 40.5(d), 29.7(t), 38.2(d), 44.6(t), 216.3(s), 63.3(t), 39.8(s), 19.9(q), 26.1(q)

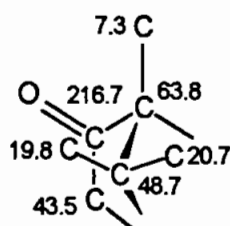
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Pinano	51.8	22.5	—	100.0	62.4
7Nor-Pinano	14.0	29.4	—	—	12.8
Isocanfano	7.0	10.6	—	—	5.3
7(->6)-Pinano	13.2	—	—	—	4.6
1,2SecoBornano	7.9	—	—	—	2.7
Octodano	—	9.7	—	—	2.6

Subesqueletos : Pinano [6OXO] - 100%; Pinano C_{2,4,8} [—] - 86.7%



Esqueleto : Bornano - Compositae - *Artemisia lucentica*⁽⁶⁴⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

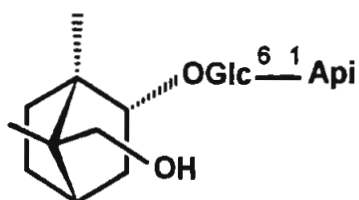


Dados de RMN ¹³C : (CDCl₃) 63.8(s), 216.7(s), 43.5(t), 41.5(d), 37.7(t), 75.9(d), 7.3(q), 48.7(s), 20.7(q), 19.8(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Bornano	60.2	10.9	7.1	100.0	53.3
Fencano	37.2	9.7	---	---	13.0
Mircano	---	19.7	15.2	---	6.9
Mentano	---	10.0	24.0	---	6.1
Ionano	---	20.5	2.1	---	5.0
Esqueleto-27	---	19.5	0.4	---	4.5

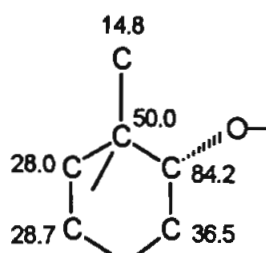
Subesqueletos : Bornano [2OXO] - 88%

30



Esqueleto : Bornano - Umbelliferae - *Glehnia littoralis*⁽⁶⁵⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ¹³C : (C₅D₅N) 54.5(s), 28.0(t), 28.7(t), 42.3(d), 36.5(t), 84.2(d), 14.8(q), 50.0(s), 15.2(q), 64.5(t); Glc: 103.7(d), 75.2(d), 78.7(d), 71.9(d), 77.3(d), 68.8(t); Api: 111.1(d), 77.9(d), 80.5(s), 75.1(t), 65.8(t)

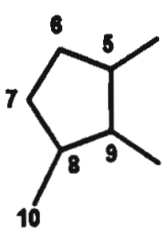
ESQUELETOS	SISCONST	CI3MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Bornano	92.3	72.3	---	100.0	89.9
Carano	---	19.0	---	---	5.1
Mentano	---	8.8	---	---	2.4
Fencano	4.4	---	---	---	1.5
2Et-Bornano	1.8	---	---	---	0.6
Outros	1.5	---	---	---	0.5

Subesqueletos : Bornano [2OR] - 73.7%; Bornano [---] - 81.8%

Macronós Propostos : Apiose: 111.1, 80.5, 78.7, 75.1, 65.8 - Erro médio: 0.450

Glicose: 103.7, 77.9, 77.3, 75.2, 71.9, 68.8 - Erro médio: 0.950

Tabela XXII. Faixas de deslocamento químico características de subesqueletos de iridóides

Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
				
[10 α]*	5	43.5 - 32.2	d	100.0
	6	35.7 - 31.5	t	
	7	33.7 - 23.5	t	
	8	38.4 - 33.2	d	
	9	59.2 - 43.4	d	
	10	17.2 - 16.2	q	
[10 β]*	5	33.5 - 31.2	d	100.0
	6	32.0 - 30.7	t	
	7	33.4 - 33.2	t	
	8	36.7 - 35.4	d	
	9	48.4 - 43.9	d	
	10	19.8 - 17.1	q	
[10 α] [#]	5	45.7 - 32.2	d	100.0
	6	32.2 - 29.3	t	
	7	35.2 - 33.2	t	
	8	38.5 - 34.2	d	
	9	53.2 - 43.4	d	
	10	16.7 - 15.6	q	
[10 β] [#]	5	35.2 - 31.8	d	100.0
	6	34.0 - 31.8	t	
	7	34.2 - 33.2	t	
	8	36.5 - 35.0	d	
	9	49.2 - 45.7	d	
	10	20.7 - 19.7	q	
[5 β OH; 10 α]	5	86.6 - 72.4	s	100.0
	6	39.4 - 36.5	t	
	7	33.0 - 31.8	t	
	8	38.0 - 33.2	d	
	9	54.9 - 50.7	d	
	10	20.5 - 15.8	q	

* - Solvente: D₂O // # - Solvente: CD₃OD

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[5 β OH; 10 β]	5	73.5 - 71.8	s	100.0
	6	37.9 - 37.0	t	
	7	31.0 - 30.7	t	
	8	35.0 - 34.4	d	
	9	56.9 - 55.7	d	
	10	19.8 - 19.7	q	
[6 β OH; 10 β]	5	45.9 - 41.7	d	100.0
	6	78.8 - 76.4	d	
	7	42.2 - 40.0	t	
	8	35.2 - 33.7	d	
	9	47.4 - 44.7	d	
	10	20.2 - 15.1	q	
[6 α OH; 10 β]	5	46.2 - 42.0	d	100.0
	6	74.6 - 73.5	d	
	7	42.0 - 41.2	t	
	8	34.5 - 33.2	d	
	9	49.0 - 46.2	d	
	10	21.3 - 20.2	q	
[6 β OR; 10 β]	5	39.7 - 37.7	d	100.0
	6	79.8 - 78.0	d	
	7	40.0 - 38.7	t	
	8	33.5 - 32.0	d	
	9	41.4 - 39.4	d	
	10	16.0 - 15.1	q	
[6 α OR; 10 β]	5	44.7 - 35.2	d	71.4
	6	87.1 - 76.6	d	
	7	41.9 - 39.7	t	
	8	34.5 - 31.2	d	
	9	45.5 - 40.4	d	
	10	20.0 - 16.1	q	
[6 β OH; 10 α]	5	45.0 - 39.5	d	100.0
	6	79.5 - 76.1	d	
	7	41.7 - 40.5	t	
	8	34.5 - 32.7	d	
	9	42.5 - 39.2	d	
	10	16.7 - 14.8	q	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[6 β OR; 10 α]	5	40.7 - 38.4	d	83.3
	6	79.8 - 78.6	d	
	7	39.9 - 38.4	t	
	8	33.7 - 31.8	d	
	9	42.2 - 38.0	d	
	10	16.6 - 14.3	q	
[7 β OH; 10 β]	5	37.2 - 29.5	d	96.7
	6	43.7 - 39.7	t	
	7	75.8 - 73.8	d	
	8	43.9 - 38.5	d	
	9	49.2 - 40.4	d	
	10	14.3 - 12.3	q	
[7 α OH; 10 β]	5	32.2 - 31.5	d	100.0
	6	42.0 - 41.5	t	
	7	79.6 - 78.5	d	
	8	45.0 - 44.0	d	
	9	47.0 - 38.5	d	
	10	17.7 - 12.8	q	
[7 β OR; 10 β]	5	37.5 - 28.5	d	95.2
	6	40.5 - 35.4	t	
	7	80.0 - 76.3	d	
	8	42.7 - 37.4	d	
	9	47.2 - 43.2	d	
	10	14.3 - 12.1	q	
[7 α OR; 10 β]	5	41.0 - 30.5	d	100.0
	6	38.5 - 36.5	t	
	7	84.8 - 81.6	d	
	8	48.7 - 41.0	d	
	9	47.4 - 44.5	d	
	10	18.5 - 17.3	q	
[7 β OH; 10 α]	5	34.9 - 30.3	d	100.0
	6	42.2 - 38.4	t	
	7	79.9 - 78.0	d	
	8	45.2 - 41.0	d	
	9	45.0 - 42.0	d	
	10	14.5 - 14.1	q	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[7 β OR; 10 α]	5	41.0 - 30.5	d	100.0
	6	38.5 - 36.5	t	
	7	84.8 - 81.6	d	
	8	48.7 - 41.0	d	
	9	47.4 - 44.5	d	
	10	18.5 - 17.3	q	
[7 α OR; 10 α]	5	38.5 - 36.8	d	100.0
	6	39.2 - 38.3	t	
	7	78.5 - 77.5	d	
	8	43.3 - 41.8	d	
	9	47.2 - 46.3	d	
	10	14.7 - 13.9	q	
[8 β OH; 10 α]	5	39.0 - 28.6	d	100.0
	6	31.0 - 24.2	t	
	7	41.7 - 34.5	t	
	8	81.0 - 77.6	s	
	9	52.9 - 39.9	d	
	10	26.5 - 23.7	q	
[8 β OR; 10 α]	5	32.5 - 32.0	d	100.0
	6	30.7 - 29.1	t	
	7	40.9 - 39.2	t	
	8	90.0 - 80.5	s	
	9	51.9 - 50.5	d	
	10	24.7 - 22.2	q	
[10OH; 10 β]	5	38.7 - 32.5	d	100.0
	6	32.4 - 29.7	t	
	7	28.2 - 27.3	t	
	8	44.2 - 42.5	d	
	9	45.0 - 43.7	d	
	10	66.5 - 65.9	t	
[10OR; 10 β]	5	36.7 - 32.2	d	100.0
	6	31.0 - 26.7	t	
	7	27.8 - 27.1	t	
	8	39.2 - 38.2	d	
	9	45.2 - 43.5	d	
	10	68.4 - 67.0	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[10OH; 10 α]	5	35.9 - 34.7	d	100.0
	6	29.8 - 27.0	t	
	7	31.2 - 28.6	t	
	8	44.5 - 42.2	d	
	9	44.7 - 42.7	d	
	10	64.3 - 63.2	t	
[10OR; 10 α]	5	33.7 - 32.8	d	100.0
	6	31.0 - 30.0	t	
	7	28.1 - 26.5	t	
	8	40.9 - 40.0	d	
	9	42.5 - 41.0	d	
	10	66.0 - 64.0	t	
[5 β ,6 β OH; 10 β]	5	73.5 - 73.1	s	100.0
	6	77.7 - 76.5	d	
	7	40.9 - 40.0	t	
	8	32.0 - 31.3	d	
	9	56.4 - 55.8	d	
	10	21.0 - 19.7	q	
[5 β ,6 α OH; 10 β]	5	81.0 - 80.3	s	100.0
	6	79.9 - 79.0	d	
	7	40.3 - 39.5	t	
	8	34.5 - 33.8	d	
	9	56.4 - 55.5	d	
	10	21.7 - 20.5	q	
[5 β ,6 β OH; 10 α]	5	75.1 - 73.1	s	100.0
	6	76.3 - 75.5	d	
	7	39.5 - 39.0	t	
	8	30.7 - 30.5	d	
	9	49.2 - 48.0	d	
	10	16.2 - 12.3	q	
[5 β ,7 β OH; 10 β]	5	72.7 - 71.5	s	100.0
	6	49.3 - 48.0	t	
	7	73.9 - 72.8	d	
	8	41.8 - 41.0	d	
	9	54.9 - 54.3	d	
	10	13.6 - 13.0	q	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[5 β ,7 β OH; 10 α]	5	71.5 - 70.4	s	100.0
	6	48.0 - 45.2	t	
	7	77.9 - 77.6	d	
	8	43.5 - 42.4	d	
	9	51.5 - 51.0	d	
	10	14.0 - 13.3	q	
[5 β OH; 7 β OR; 10 β]	5	71.7 - 71.2	s	100.0
	6	49.2 - 48.1	t	
	7	77.0 - 76.6	d	
	8	40.0 - 39.7	d	
	9	55.7 - 55.1	d	
	10	13.4 - 12.6	q	
[5 β ,8 β OH; 10 α]	5	73.5 - 71.3	s	100.0
	6	38.7 - 36.5	t	
	7	41.2 - 39.4	t	
	8	81.0 - 78.8	s	
	9	62.2 - 59.5	d	
	10	25.0 - 22.7	q	
[5 β OH; 8 β OR; 10 α]	5	74.0 - 72.0	s	100.0
	6	47.7 - 33.2	t	
	7	38.7 - 37.7	t	
	8	90.0 - 84.8	s	
	9	58.2 - 50.2	d	
	10	25.6 - 21.1	q	
[6 β ,7 β OH; 10 β]	5	38.4 - 37.9	d	100.0
	6	79.5 - 78.0	d	
	7	77.4 - 75.0	d	
	8	37.9 - 36.5	d	
	9	44.9 - 44.7	d	
	10	13.8 - 13.1	q	
[6 β OR; 7 β OH; 10 β]	5	39.7 - 38.9	d	75.0
	6	82.0 - 76.9	d	
	7	79.0 - 70.6	d	
	8	37.4 - 36.9	d	
	9	46.0 - 41.9	d	
	10	14.8 - 13.5	q	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[6 α OR; 7 β OH; 10 β]	5	34.7 - 34.5	d	100.0
	6	88.4 - 86.3	d	
	7	77.9 - 77.0	d	
	8	37.5 - 37.2	d	
	9	37.4 - 36.5	d	
	10	10.8 - 10.6	q	
[6 β ,7 β OR; 10 α]	5	38.0 - 37.3	d	100.0
	6	78.7 - 78.0	d	
	7	80.0 - 79.2	d	
	8	38.0 - 36.5	d	
	9	40.9 - 39.7	d	
	10	14.0 - 12.9	q	
[6 β ,8 β OH; 10 α]	5	45.0 - 41.2	d	100.0
	6	78.6 - 74.8	d	
	7	52.0 - 48.4	t	
	8	80.3 - 78.5	s	
	9	53.2 - 49.0	d	
	10	26.5 - 23.8	q	
[6 β OH; 8 β OR; 10 α]	5	42.2 - 40.5	d	100.0
	6	76.4 - 76.0	d	
	7	47.7 - 46.7	t	
	8	90.0 - 88.5	s	
	9	48.9 - 48.4	d	
	10	22.5 - 21.7	q	
[6 β OR; 8 β OH; 10 α]	5	39.5 - 36.9	d	100.0
	6	80.9 - 78.1	d	
	7	48.2 - 45.5	t	
	8	79.5 - 77.5	s	
	9	52.0 - 49.7	d	
	10	26.3 - 24.1	q	
[6 β ,8 β OR; 10 α]	5	40.7 - 37.0	d	100.0
	6	78.8 - 77.1	d	
	7	46.7 - 44.2	t	
	8	89.5 - 76.5	s	
	9	50.2 - 48.7	d	
	10	24.2 - 21.2	q	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[6 α ,8 β OH; 10 α]	5	37.0 - 35.0	d	100.0
	6	73.0 - 71.0	d	
	7	48.5 - 46.0	t	
	8	78.8 - 76.5	s	
	9	52.0 - 49.5	d	
	10	27.0 - 24.5	q	
[6 α OH; 8 β OR; 10 α]	5	41.5 - 37.0	d	100.0
	6	77.0 - 71.9	d	
	7	48.7 - 45.7	t	
	8	90.0 - 86.1	s	
	9	49.4 - 49.0	d	
	10	24.1 - 22.3	q	
[6 α OR; 8 β OH; 10 α]	5	37.5 - 35.5	d	100.0
	6	78.4 - 76.4	d	
	7	48.5 - 46.0	t	
	8	80.5 - 78.0	s	
	9	53.4 - 51.4	d	
	10	28.0 - 26.0	q	
[6 β ,10OH; 10 β]	5	41.5 - 41.0	d	100.0
	6	78.0 - 76.9	d	
	7	36.0 - 35.7	t	
	8	41.5 - 41.0	d	
	9	42.7 - 42.5	d	
	10	66.5 - 65.9	t	
[6 β OH; 10OR; 10 β]	5	46.5 - 45.0	d	100.0
	6	76.5 - 74.6	d	
	7	36.0 - 34.9	t	
	8	39.0 - 37.0	d	
	9	45.0 - 43.0	d	
	10	70.1 - 69.0	t	
[7 β ,8 β OH; 10 α]	5	28.7 - 26.2	d	100.0
	6	37.2 - 35.9	t	
	7	79.1 - 78.5	d	
	8	79.8 - 79.5	s	
	9	48.4 - 47.5	d	
	10	21.8 - 21.2	q	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[7 β OR; 8 β OH; 10 α]	5	25.7 - 24.2	d	100.0
	6	36.0 - 34.5	t	
	7	81.0 - 80.5	d	
	8	79.4 - 78.0	s	
	9	48.7 - 47.2	d	
	10	30.0 - 21.5	q	
[7 β ,8 α OH; 10 β]	5	41.7 - 39.4	d	75.0
	6	38.9 - 35.7	t	
	7	81.8 - 80.5	d	
	8	84.4 - 82.0	s	
	9	47.5 - 40.2	d	
	10	24.1 - 22.2	q	
[7 β OH; 8 α OR; 10 β]	5	39.9 - 37.2	d	100.0
	6	38.2 - 32.7	t	
	7	78.9 - 75.5	d	
	8	90.5 - 87.0	s	
	9	47.5 - 39.0	d	
	10	19.7 - 18.8	q	
[7 β OR; 8 α OH; 10 β]	5	41.7 - 33.7	d	83.3
	6	46.7 - 34.0	t	
	7	88.9 - 72.3	d	
	8	84.0 - 79.9	s	
	9	47.9 - 46.2	d	
	10	23.8 - 22.3	q	
[7 β ,10OH; 10 β]	5	41.0 - 31.8	d	100.0
	6	42.2 - 41.0	t	
	7	75.5 - 72.5	d	
	8	49.4 - 48.2	d	
	9	42.5 - 39.2	d	
	10	62.2 - 61.5	t	
[7 β OR; 10OH; 10 β]	5	41.9 - 40.8	d	100.0
	6	42.8 - 42.0	t	
	7	85.0 - 83.8	d	
	8	51.9 - 51.0	d	
	9	41.5 - 39.5	d	
	10	62.5 - 60.5	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[7 β OH; 10OR; 10 β]	5	31.3 - 31.0	d	100.0
	6	41.4 - 40.8	t	
	7	72.5 - 72.0	d	
	8	42.4 - 41.7	d	
	9	46.2 - 45.2	d	
	10	69.3 - 64.4	t	
[7 β ,10OR; 10 β]	5	41.0 - 28.8	d	66.7
	6	40.2 - 37.5	t	
	7	84.3 - 73.9	d	
	8	47.0 - 42.5	d	
	9	43.2 - 39.2	d	
	10	68.5 - 62.0	t	
[7 β ,10OH; 10 α]	5	34.2 - 31.6	d	100.0
	6	41.0 - 40.2	t	
	7	73.5 - 73.0	d	
	8	50.2 - 49.0	d	
	9	42.7 - 40.9	d	
	10	62.2 - 60.5	t	
[7 β OH; 10OR; 10 α]	5	34.0 - 32.8	d	100.0
	6	38.5 - 36.7	t	
	7	75.0 - 73.3	d	
	8	44.2 - 42.5	d	
	9	42.6 - 41.7	d	
	10	63.5 - 61.7	t	
[7 β ,10OR; 10 α]	5	31.0 - 30.5	d	100.0
	6	37.3 - 36.5	t	
	7	76.0 - 75.7	d	
	8	45.5 - 45.0	d	
	9	42.4 - 42.0	d	
	10	64.0 - 63.5	t	
[7 α ,10OH; 10 α]	5	34.0 - 33.5	d	100.0
	6	41.6 - 41.0	t	
	7	71.8 - 71.3	d	
	8	50.5 - 50.0	d	
	9	42.2 - 41.7	d	
	10	59.0 - 58.3	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[7 α ,10OR; 10 α]	5	33.3 - 33.0	d	100.0
	6	40.7 - 39.5	t	
	7	74.0 - 73.4	d	
	8	45.2 - 44.5	d	
	9	41.5 - 41.1	d	
	10	60.5 - 59.9	t	
[7 α ,10OH; 10 β]	5	32.3 - 31.9	d	100.0
	6	41.5 - 41.0	t	
	7	73.6 - 73.0	d	
	8	50.5 - 50.2	d	
	9	41.7 - 41.2	d	
	10	62.5 - 62.1	t	
[7 α ,10OR; 10 β]	5	30.5 - 30.1	d	100.0
	6	38.0 - 37.4	t	
	7	76.6 - 76.1	d	
	8	46.2 - 45.6	d	
	9	40.5 - 40.2	d	
	10	62.5 - 61.8	t	
[8 β ,10OH; 10 α]	5	32.6 - 32.3	d	100.0
	6	30.1 - 29.3	t	
	7	36.4 - 34.2	t	
	8	84.6 - 83.9	s	
	9	52.5 - 50.4	d	
	10	67.4 - 66.0	t	
[8 α ,10OH; 10 β]	5	41.5 - 33.5	d	100.0
	6	36.9 - 28.2	t	
	7	36.2 - 30.7	t	
	8	83.8 - 82.3	s	
	9	47.2 - 45.2	d	
	10	69.9 - 68.5	t	
[8 α OH; 10OR; 10 β]	5	40.9 - 32.4	d	100.0
	6	37.5 - 28.3	t	
	7	38.7 - 30.3	t	
	8	81.9 - 80.3	s	
	9	47.7 - 45.2	d	
	10	72.4 - 69.9	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[5 β ,6 β ,8 β OH; 10 α]	5	72.8 - 70.4	s	100.0
	6	77.4 - 73.9	d	
	7	47.0 - 46.7	t	
	8	78.3 - 74.6	s	
	9	59.5 - 58.9	d	
	10	25.0 - 23.6	q	
[5 β ,6 β OH; 8 β OR; 10 α]	5	74.9 - 73.0	s	100.0
	6	78.9 - 74.5	d	
	7	47.0 - 45.7	t	
	8	91.1 - 87.4	s	
	9	56.5 - 55.0	d	
	10	24.0 - 22.2	q	
[5 β ,7 β ,8 β OH; 10 α]	5	70.0 - 69.1	s	100.0
	6	46.7 - 43.2	t	
	7	77.5 - 76.8	d	
	8	79.1 - 79.0	s	
	9	58.3 - 57.7	d	
	10	21.4 - 21.0	q	
[5 β ,7 α ,8 β OH; 10 α]	5	65.7 - 65.2	s	100.0
	6	46.9 - 46.0	t	
	7	78.5 - 77.7	d	
	8	80.9 - 80.2	s	
	9	59.3 - 58.6	d	
	10	16.0 - 15.1	q	
[5 β ,8 β OH; 7 β OR; 10 α]	5	69.0 - 67.5	s	100.0
	6	45.5 - 42.9	t	
	7	80.5 - 79.1	d	
	8	78.6 - 77.8	s	
	9	58.4 - 57.0	d	
	10	21.5 - 21.2	q	
[6 α ,7 β ,8 β OH; 10 α]	5	30.5 - 29.7	d	100.0
	6	75.9 - 75.1	d	
	7	80.8 - 80.2	d	
	8	75.2 - 74.4	s	
	9	48.5 - 47.0	d	
	10	23.7 - 22.8	q	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[6 β ,7 β ,10OR; 10 β]	5	39.6 - 39.3	d	100.0
	6	77.0 - 76.4	d	
	7	72.7 - 72.0	d	
	8	35.5 - 35.1	d	
	9	42.2 - 41.5	d	
	10	63.6 - 63.2	t	
[6 β ,8 β ,10OH; 10 α]	5	40.9 - 39.7	d	100.0
	6	76.7 - 76.3	d	
	7	45.0 - 43.2	t	
	8	83.0 - 81.0	s	
	9	50.7 - 50.1	d	
	10	67.5 - 66.7	t	
[6 β ,8 α ,10OH; 10 β]	5	40.7 - 40.2	d	100.0
	6	76.8 - 75.7	d	
	7	45.0 - 44.0	t	
	8	81.7 - 81.4	s	
	9	44.9 - 44.2	d	
	10	69.6 - 68.7	t	
[6 β ,8 α OH; 10OR; 10 β]	5	40.7 - 39.9	d	100.0
	6	76.0 - 75.5	d	
	7	44.7 - 43.9	t	
	8	81.0 - 79.8	s	
	9	45.5 - 44.8	d	
	10	72.3 - 71.6	t	
[6 β ,10OR; 8 β OH; 10 α]	5	41.7 - 40.3	d	100.0
	6	77.0 - 76.2	d	
	7	46.2 - 45.5	t	
	8	85.5 - 84.7	s	
	9	52.0 - 51.1	d	
	10	79.5 - 78.9	t	
[7 β ,8 α ,10OH; 10 β]	5	33.0 - 28.2	d	100.0
	6	38.4 - 37.0	t	
	7	83.3 - 78.5	d	
	8	84.0 - 79.3	s	
	9	45.0 - 44.0	d	
	10	66.5 - 65.1	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[7 β OR; 8 α ,10OH; 10 β]	5	35.9 - 32.2	d	100.0
	6	34.7 - 33.0	t	
	7	81.5 - 80.5	d	
	8	83.4 - 82.3	s	
	9	45.2 - 43.9	d	
	10	65.9 - 64.1	t	
[7 β ,8 α OH; 10OR; 10 β]	5	33.0 - 30.7	d	100.0
	6	38.2 - 36.9	t	
	7	78.8 - 77.5	d	
	8	83.0 - 82.3	s	
	9	45.7 - 43.7	d	
	10	68.9 - 66.4	t	
[7 β ,10OR; 8 α OH; 10 β]	5	37.0 - 28.3	d	100.0
	6	37.0 - 34.5	t	
	7	81.9 - 80.1	d	
	8	83.0 - 79.8	s	
	9	47.0 - 44.4	d	
	10	68.9 - 62.2	t	
[7 β ,8 α ,10OR; 10 β]	5	37.3 - 36.0	d	100.0
	6	41.2 - 40.0	t	
	7	78.5 - 76.9	d	
	8	82.9 - 80.5	s	
	9	42.0 - 40.7	d	
	10	65.4 - 63.5	t	
[7 α ,8 β OH; 10OR; 10 α]	5	27.8 - 25.9	d	100.0
	6	38.0 - 36.9	t	
	7	79.5 - 79.0	d	
	8	89.6 - 87.9	s	
	9	48.0 - 46.7	d	
	10	72.5 - 70.7	t	
[7 α ,10OR; 8 β OH; 10 α]	5	29.0 - 26.5	d	100.0
	6	35.0 - 33.7	t	
	7	84.1 - 82.7	d	
	8	88.4 - 86.8	s	
	9	47.7 - 45.9	d	
	10	72.0 - 70.0	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[7 α ,10OR; 8 α OH; 10 β]	5	28.5 - 27.0	d	100.0
	6	35.0 - 33.9	t	
	7	74.9 - 74.1	d	
	8	78.3 - 77.5	s	
	9	43.9 - 43.0	d	
	10	66.9 - 66.4	t	
[7 α ,8 β ,10OR; 10 α]	5	28.0 - 26.8	d	100.0
	6	33.9 - 32.5	t	
	7	76.9 - 76.1	d	
	8	93.5 - 92.1	s	
	9	44.2 - 43.0	d	
	10	69.0 - 67.0	t	
[7 α Cl; 8 β OH; 10OR; 10 α]	5	28.9 - 28.5	d	100.0
	6	38.8 - 38.0	t	
	7	68.0 - 66.8	d	
	8	89.0 - 88.1	s	
	9	47.5 - 46.9	d	
	10	74.0 - 73.1	t	
[5 β ,6 β ,8 β OH; 7 α Cl; 10 α]	5	65.9 - 65.5	s	100.0
	6	81.4 - 79.3	d	
	7	73.4 - 71.8	d	
	8	74.9 - 74.4	s	
	9	58.5 - 56.9	d	
	10	18.6 - 17.8	q	
[6 β ,7 β ,8 β ,10OH; 10 α]	5	37.6 - 37.1	d	100.0
	6	78.8 - 77.7	d	
	7	79.9 - 78.6	d	
	8	81.5 - 80.7	s	
	9	43.9 - 43.5	d	
	10	66.9 - 66.1	t	
[6 β ,7 α ,8 β ,10OH; 10 α]	5	37.9 - 36.8	d	100.0
	6	83.6 - 82.4	d	
	7	86.9 - 86.2	d	
	8	80.8 - 80.1	s	
	9	49.0 - 47.0	d	
	10	65.3 - 63.9	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[6 β ,7 β ,8 β OH; 10OR; 10 α]	5	39.3 - 37.9	d	100.0
	6	78.8 - 78.0	d	
	7	79.0 - 77.7	d	
	8	81.8 - 80.7	s	
	9	44.9 - 44.0	d	
	10	70.0 - 68.5	t	
[6 β ,7 α ,8 β OH; 10OR; 10 α]	5	38.4 - 34.9	d	100.0
	6	83.8 - 75.4	d	
	7	85.4 - 84.9	d	
	8	86.0 - 80.1	s	
	9	51.5 - 44.9	d	
	10	73.5 - 66.4	t	
[6 β ,7 α ,8 β ,10OR; 10 α]	5	33.0 - 32.5	d	100.0
	6	73.5 - 73.0	d	
	7	78.3 - 78.0	d	
	8	88.9 - 88.5	s	
	9	41.5 - 41.2	d	
	10	67.8 - 67.5	t	
[6 β ,8 β ,10OH; 7 α Cl; 10 α]	5	35.9 - 35.1	d	100.0
	6	81.7 - 80.3	d	
	7	71.6 - 71.3	d	
	8	79.9 - 78.9	s	
	9	48.0 - 46.5	d	
	10	62.7 - 62.1	t	
[6 β ,8 β OH; 7 α Cl; 10OR; 10 α]	5	40.0 - 35.4	d	100.0
	6	80.4 - 73.0	d	
	7	79.9 - 72.5	d	
	8	89.9 - 85.5	s	
	9	57.7 - 46.2	d	
	10	76.4 - 73.9	t	
[6 β ,7 β ,8 α ,10OH; 10 β]	5	37.2 - 36.7	d	50.0
	6	78.3 - 76.9	d	
	7	79.3 - 75.9	d	
	8	81.5 - 81.0	s	
	9	43.7 - 37.2	d	
	10	66.4 - 63.7	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[6 β OR; 7 β ,8 α ,10OH; 10 β]	5	37.9 - 37.0	d	100.0
	6	83.7 - 82.9	d	
	7	78.5 - 77.7	d	
	8	82.9 - 82.1	s	
	9	44.7 - 43.2	d	
	10	68.0 - 66.8	t	
[6 β ,10OR; 7 α Cl; 8 β OH; 10 α]	5	38.5 - 34.5	d	100.0
	6	82.3 - 78.0	d	
	7	71.5 - 67.6	d	
	8	89.9 - 78.1	s	
	9	57.7 - 46.2	d	
	10	76.3 - 64.0	t	
[6 β ,8 β ,10OR; 7 α Cl; 10 α]	5	38.4 - 34.5	d	100.0
	6	80.0 - 74.6	d	
	7	67.0 - 62.5	d	
	8	91.4 - 89.5	s	
	9	55.7 - 41.5	d	
	10	74.0 - 68.9	t	
[5 β ,6 β ,7 α ,8 β ,10OH; 10 α]	5	65.0 - 64.5	s	100.0
	6	83.2 - 82.4	d	
	7	79.0 - 78.3	d	
	8	76.7 - 76.1	s	
	9	57.2 - 56.0	d	
	10	63.0 - 61.5	t	
[5 β ,6 β EP; 7 β OR; 10 β]	5	57.2 - 56.0	s	100.0
	6	57.0 - 55.2	d	
	7	74.0 - 72.0	d	
	8	37.7 - 36.1	d	
	9	50.9 - 50.0	d	
	10	19.7 - 18.3	q	
[5 β ,10 β OXI; 9 α OH; 10 β]	5	85.9 - 85.0	s	100.0
	6	27.4 - 26.8	t	
	7	34.0 - 33.5	t	
	8	43.7 - 43.2	d	
	9	83.8 - 83.5	s	
	10	71.7 - 71.3	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[5 β ,9 β EP; 10OH; 10 β]	5	69.6 - 69.2	s	100.0
	6	30.3 - 29.8	t	
	7	23.7 - 23.2	t	
	8	44.7 - 44.2	d	
	9	72.5 - 72.0	s	
	10	63.5 - 63.0	t	
[6 β ,7 β EP; 8 β ,10OH; 10 α]	5	35.3 - 35.7	d	100.0
	6	59.8 - 59.5	d	
	7	60.5 - 59.9	d	
	8	80.3 - 79.8	s	
	9	43.6 - 43.3	d	
	10	67.3 - 66.7	t	
[6 β ,7 β EP; 8 β OH; 10OR; 10 α]	5	30.0 - 29.3	d	100.0
	6	62.0 - 61.3	d	
	7	59.0 - 57.8	d	
	8	80.0 - 79.1	s	
	9	48.3 - 47.0	d	
	10	64.9 - 64.1	t	
[6 β ,7 β EP; 8 α OH; 10OR; 10 β]	5	31.9 - 31.1	d	100.0
	6	59.5 - 58.3	d	
	7	59.2 - 57.7	d	
	8	78.5 - 76.8	s	
	9	43.7 - 42.0	d	
	10	69.0 - 67.5	t	
[6 α ,7 α EP; 8 α OH; 10OR;10 β]	5	37.0 - 35.8	d	100.0
	6	60.5 - 59.3	d	
	7	57.0 - 55.5	d	
	8	79.7 - 79.0	s	
	9	40.4 - 39.0	d	
	10	67.9 - 66.8	t	
[5 β OH; 7 β ,8 β EP; 10 α]	5	76.9 - 76.5	s	100.0
	6	44.4 - 43.7	t	
	7	64.3 - 64.0	d	
	8	67.4 - 67.0	s	
	9	55.0 - 54.1	d	
	10	17.6 - 17.1	q	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[5 β ,6 α OH; 7 β ,8 β EP; 10 α]	5	80.3 - 79.6	s	100.0
	6	77.6 - 77.5	d	
	7	66.0 - 65.1	d	
	8	67.0 - 66.6	s	
	9	53.0 - 52.6	d	
	10	17.8 - 17.3	q	
[5 β OH; 6 α OR; 7 β ,8 β EP;10 α]	5	82.8 - 80.9	s	100.0
	6	85.9 - 85.0	d	
	7	65.0 - 64.5	d	
	8	66.3 - 65.7	s	
	9	59.7 - 58.1	d	
	10	15.8 - 15.0	q	
[5 β ,6 β OH; 7 β ,8 β EP; 10 α]	5	74.9 - 73.6	s	100.0
	6	77.5 - 74.1	d	
	7	66.9 - 65.0	d	
	8	64.6 - 63.7	s	
	9	54.2 - 51.0	d	
	10	17.7 - 16.5	q	
[5 β OH; 6 β OR; 7 β ,8 β EP;10 α]	5	74.5 - 71.1	s	100.0
	6	79.4 - 75.9	d	
	7	64.5 - 62.5	d	
	8	64.5 - 61.7	s	
	9	53.2 - 51.2	d	
	10	17.7 - 16.0	q	
[7 β ,8 β EP; 10OH; 10 α]	5	33.5 - 32.0	d	100.0
	6	36.5 - 35.4	t	
	7	61.4 - 60.7	d	
	8	69.5 - 68.6	s	
	9	45.0 - 44.1	d	
	10	63.0 - 61.0	t	
[7 β ,8 β EP; 10OR; 10 α]	5	32.0 - 30.2	d	100.0
	6	36.2 - 34.5	t	
	7	60.7 - 58.8	d	
	8	66.0 - 64.3	s	
	9	43.5 - 41.4	d	
	10	64.2 - 63.3	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[6 β ,10OH; 7 β ,8 β EP; 10 α]	5	39.0 - 35.5	d	100.0
	6	79.6 - 73.1	d	
	7	63.7 - 60.9	d	
	8	66.8 - 63.2	s	
	9	43.5 - 40.5	d	
	10	63.5 - 60.7	t	
[6 β OH; 7 β ,8 β EP; 10OR; 10 α]	5	39.0 - 34.9	d	100.0
	6	79.5 - 73.0	d	
	7	62.7 - 58.5	d	
	8	63.5 - 62.7	s	
	9	43.7 - 41.9	d	
	10	65.0 - 61.2	t	
[6 β OR; 7 β ,8 β EP; 10OH; 10 α]	5	37.7 - 34.2	d	100.0
	6	86.5 - 79.3	d	
	7	62.0 - 57.0	d	
	8	67.3 - 62.2	s	
	9	43.5 - 41.2	d	
	10	62.4 - 58.5	t	
[6 β ,10OR; 7 β ,8 β EP; 10 α]	5	35.5 - 32.5	d	100.0
	6	83.5 - 77.1	d	
	7	60.2 - 58.0	d	
	8	77.1 - 62.2	s	
	9	42.4 - 39.7	d	
	10	63.0 - 60.7	t	
[4EN; 10 α]	5	168.5 - 167.5	s	100.0
	6	28.2 - 26.0	t	
	7	33.5 - 32.0	t	
	8	34.9 - 33.7	d	
	9	53.0 - 51.7	d	
	10	15.5 - 14.0	q	
[4,6EN; 8,10OR]	5	160.0 - 159.3	s	100.0
	6	135.0 - 134.2	d	
	7	144.5 - 143.7	d	
	8	95.0 - 94.2	s	
	9	58.2 - 56.5	d	
	10	73.8 - 71.9	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[5EN; 10 β]	5	135.9 - 134.8	s	100.0
	6	123.5 - 122.4	d	
	7	41.0 - 40.3	t	
	8	38.5 - 37.9	d	
	9	53.3 - 52.7	d	
	10	19.5 - 18.7	q	
[5EN; 7 β OR; 8,10EP]	5	143.0 - 140.3	s	100.0
	6	120.3 - 117.7	d	
	7	85.0 - 82.0	d	
	8	65.5 - 63.0	s	
	9	44.5 - 42.0	d	
	10	49.0 - 46.8	t	
[5(9)EN; 10OH; 10 β]	5	138.8 - 137.8	s	100.0
	6	35.4 - 34.8	t	
	7	26.5 - 25.9	t	
	8	51.5 - 51.0	d	
	9	139.8 - 139.3	s	
	10	65.6 - 65.3	t	
[5(9)EN; 10OR; 10 β]	5	138.5 - 136.9	s	100.0
	6	35.0 - 33.8	t	
	7	27.0 - 26.1	t	
	8	48.0 - 46.3	d	
	9	140.6 - 139.0	s	
	10	74.4 - 73.0	t	
[6EN; 8 β ,10OH; 10 α]	5	39.9 - 37.7	d	100.0
	6	136.8 - 134.5	d	
	7	137.0 - 135.0	d	
	8	86.9 - 85.9	s	
	9	53.4 - 51.7	d	
	10	67.8 - 66.5	t	
[6EN; 8 β OH; 10OR; 10 α]	5	48.2 - 37.2	d	100.0
	6	138.5 - 134.0	d	
	7	135.6 - 134.1	d	
	8	93.9 - 83.5	s	
	9	51.0 - 40.5	d	
	10	75.8 - 61.7	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[6EN; 8 β ,10OR; 10 α]	5	39.0 - 37.3	d	100.0
	6	131.8 - 129.5	d	
	7	137.5 - 135.0	d	
	8	92.7 - 91.0	s	
	9	50.4 - 48.7	d	
	10	65.0 - 63.2	t	
[6EN; 8 α ,10OH; 10 β]	5	38.7 - 37.9	d	100.0
	6	138.0 - 131.6	d	
	7	138.3 - 132.8	d	
	8	85.9 - 85.5	s	
	9	45.4 - 44.7	d	
	10	68.3 - 67.3	t	
[6EN; 8 α OH; 10OR; 10 β]	5	38.5 - 37.2	d	100.0
	6	132.3 - 131.1	d	
	7	138.5 - 136.8	d	
	8	84.3 - 83.1	s	
	9	46.0 - 44.7	d	
	10	70.6 - 68.0	t	
[7EN]	5	37.5 - 30.8	d	100.0
	6	38.7 - 37.2	t	
	7	128.6 - 125.6	d	
	8	139.5 - 137.1	s	
	9	50.7 - 48.5	d	
	10	16.0 - 14.6	q	
[7EN; 10OH]	5	46.5 - 35.0	d	100.0
	6	39.7 - 36.2	t	
	7	130.1 - 127.4	d	
	8	148.8 - 140.8	s	
	9	48.4 - 45.7	d	
	10	61.4 - 60.0	t	
[7EN; 10OR]	5	36.0 - 31.7	d	100.0
	6	38.9 - 37.2	t	
	7	132.6 - 131.0	d	
	8	138.3 - 136.6	s	
	9	48.2 - 46.0	d	
	10	68.0 - 61.5	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[5 β OR; 6 β OH; 7EN]	5	79.0 - 73.0	s	100.0
	6	78.5 - 78.0	d	
	7	129.3 - 128.6	d	
	8	144.5 - 140.5	s	
	9	56.2 - 53.5	d	
	10	16.1 - 15.8	q	
[5 β ,10OH; 7EN]	5	76.1 - 72.0	s	66.7
	6	46.7 - 45.2	t	
	7	129.3 - 126.6	d	
	8	141.6 - 135.1	s	
	9	56.4 - 54.9	d	
	10	61.7 - 60.7	t	
[6 β ,10OH; 7EN]	5	53.2 - 39.7	d	78.9
	6	83.8 - 79.0	d	
	7	132.5 - 128.6	d	
	8	148.0 - 142.1	s	
	9	52.9 - 44.0	d	
	10	62.0 - 59.5	t	
[6 β OR; 10OH; 7EN]	5	44.5 - 39.5	d	83.3
	6	90.4 - 81.3	d	
	7	132.1 - 124.6	d	
	8	151.0 - 147.3	s	
	9	49.2 - 45.5	d	
	10	61.5 - 58.5	t	
[6 β OH; 10OR; 7EN]	5	46.4 - 42.9	d	100.0
	6	82.9 - 81.0	d	
	7	133.1 - 131.1	d	
	8	144.1 - 141.5	s	
	9	49.5 - 47.2	d	
	10	68.0 - 62.2	t	
[6 β ,10OR; 7EN]	5	47.5 - 39.5	d	87.5
	6	87.8 - 81.4	d	
	7	130.8 - 127.8	d	
	8	146.0 - 142.8	s	
	9	48.4 - 41.4	d	
	10	62.9 - 61.0	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[6 α ,10OH; 7EN]	5	43.0 - 39.4	d	100.0
	6	76.1 - 74.5	d	
	7	130.3 - 129.0	d	
	8	153.3 - 150.1	s	
	9	47.7 - 45.5	d	
	10	61.7 - 57.5	t	
[6 α OR; 10OH; 7EN]	5	41.7 - 37.0	d	100.0
	6	87.6 - 79.6	d	
	7	126.8 - 125.8	d	
	8	155.0 - 143.1	s	
	9	48.4 - 44.2	d	
	10	62.2 - 59.7	t	
[6 α OH; 10OR; 7EN]	5	42.7 - 38.0	d	100.0
	6	76.4 - 72.5	d	
	7	135.1 - 131.6	d	
	8	146.3 - 142.5	s	
	9	47.2 - 44.7	d	
	10	68.0 - 63.0	t	
[6 α ,10OR; 7EN]	5	40.2 - 36.0	d	100.0
	6	86.3 - 78.5	d	
	7	129.6 - 128.6	d	
	8	148.8 - 144.1	s	
	9	48.5 - 43.4	d	
	10	63.5 - 60.4	t	
[5 β ,6 β ,10OH; 7EN]	5	73.8 - 71.5	s	100.0
	6	54.5 - 52.5	d	
	7	128.8 - 126.5	d	
	8	149.5 - 147.0	s	
	9	54.7 - 52.3	d	
	10	62.0 - 59.7	t	
[5 β ,6 β OH; 10OR; 7EN]	5	72.7 - 72.1	s	100.0
	6	80.5 - 80.0	d	
	7	130.8 - 130.2	d	
	8	142.9 - 142.3	s	
	9	54.3 - 53.7	d	
	10	63.5 - 62.9	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[5 β OR; 6 β ,10OH; 7EN]	5	82.0 - 80.0	s	100.0
	6	81.0 - 79.9	d	
	7	128.5 - 128.1	d	
	8	147.3 - 144.6	s	
	9	52.0 - 50.5	d	
	10	60.9 - 60.5	t	
[5 β ,10OR; 6 β OH; 7EN]	5	80.5 - 80.3	s	100.0
	6	82.5 - 80.4	d	
	7	131.6 - 131.1	d	
	8	142.1 - 138.3	s	
	9	53.0 - 52.5	d	
	10	63.0 - 61.7	t	
[5 β ,6 α ,10OH; 7EN]	5	79.5 - 77.0	s	100.0
	6	85.0 - 82.6	d	
	7	130.1 - 128.0	d	
	8	146.5 - 144.0	s	
	9	56.0 - 54.0	d	
	10	61.9 - 59.7	t	
[5 β ,10OH; 6 α OR; 7EN]	5	78.3 - 77.5	s	100.0
	6	85.9 - 85.0	d	
	7	125.7 - 125.0	d	
	8	150.0 - 149.8	s	
	9	55.7 - 55.1	d	
	10	61.7 - 60.9	t	
[6 β ,9,10OR; 7EN]	5	46.9 - 46.3	d	100.0
	6	82.5 - 81.6	d	
	7	131.9 - 131.5	d	
	8	143.8 - 143.4	s	
	9	95.0 - 94.1	s	
	10	65.9 - 65.2	t	
[8EN]	5	48.0 - 47.2	d	100.0
	6	40.7 - 39.9	t	
	7	29.1 - 27.8	t	
	8	173.3 - 163.6	s	
	9	138.1 - 137.6	s	
	10	15.5 - 14.6	q	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[7 β OH; 8EN]	5	39.7 - 37.7	d	100.0
	6	41.9 - 39.4	t	
	7	82.5 - 79.4	d	
	8	164.1 - 142.8	s	
	9	150.6 - 134.1	s	
	10	13.6 - 11.5	q	
[8EN; 10OH]	5	46.3 - 44.0	d	100.0
	6	31.0 - 29.2	t	
	7	39.3 - 37.3	t	
	8	143.3 - 140.9	s	
	9	141.0 - 139.7	s	
	10	60.0 - 58.2	t	
[6 β ,10OH; 8EN]	5	54.2 - 51.8	d	100.0
	6	75.8 - 74.6	d	
	7	43.2 - 40.9	t	
	8	140.0 - 137.5	s	
	9	137.6 - 136.7	s	
	10	58.2 - 57.7	t	
[6 β OR; 8EN; 10OH]	5	52.5 - 50.0	d	100.0
	6	85.0 - 81.0	d	
	7	41.3 - 38.0	t	
	8	140.3 - 137.5	s	
	9	138.0 - 136.1	s	
	10	58.9 - 56.3	t	
[8(10)EN]	5	35.7 - 30.6	d	100.0
	6	31.8 - 29.8	t	
	7	36.7 - 30.8	t	
	8	154.3 - 147.5	s	
	9	46.0 - 44.5	d	
	10	110.3 - 109.1	t	
[7 β OH; 8(10)EN]	5	33.7 - 30.0	d	100.0
	6	41.2 - 38.7	t	
	7	74.9 - 72.0	d	
	8	153.8 - 150.8	s	
	9	45.2 - 43.2	d	
	10	113.5 - 111.1	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[7 β OR; 8(10)EN]	5	34.7 - 33.5	d	100.0
	6	40.0 - 38.0	t	
	7	79.5 - 78.0	d	
	8	150.0 - 148.7	s	
	9	45.3 - 44.2	d	
	10	117.6 - 116.0	t	
[5 β ,7 β OH; 8(10)EN]	5	70.0 - 69.5	s	100.0
	6	47.0 - 45.0	t	
	7	72.0 - 71.6	d	
	8	151.7 - 151.1	s	
	9	54.0 - 53.1	d	
	10	111.8 - 111.2	t	
[5 β OH; 7EN; 10OXO]	5	74.5 - 73.0	s	100.0
	6	46.2 - 45.7	t	
	7	157.5 - 152.3	d	
	8	143.0 - 142.5	s	
	9	53.0 - 52.7	d	
	10	193.8 - 189.3	d	
[5 β OH; 6OXO; 7EN]	5	79.4 - 78.8	s	100.0
	6	210.9 - 210.5	s	
	7	130.3 - 129.9	d	
	8	179.4 - 178.7	s	
	9	59.0 - 58.6	d	
	10	20.5 - 19.9	q	
[5 β OR; 6OXO; 7EN]	5	77.5 - 77.0	s	100.0
	6	206.3 - 204.8	s	
	7	128.6 - 127.9	d	
	8	178.5 - 178.1	s	
	9	55.0 - 53.2	d	
	10	18.2 - 17.7	q	
[6EN; 8 α ,10OH;10OXO;10 β]	5	37.5 - 36.8	d	100.0
	6	133.5 - 132.8	d	
	7	139.0 - 138.1	d	
	8	86.9 - 86.2	s	
	9	47.8 - 47.2	d	
	10	182.5 - 181.7	s	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[6EN; 10OR; 10OXO]	5	38.8 - 38.3	d	100.0
	6	128.0 - 127.6	d	
	7	135.5 - 134.8	d	
	8	52.2 - 51.2	d	
	9	43.8 - 43.4	d	
	10	172.9 - 172.2	s	
[7EN; 10OR; 10OXO]	5	33.7 - 33.0	d	100.0
	6	39.5 - 38.8	t	
	7	145.9 - 145.1	d	
	8	136.7 - 136.0	s	
	9	48.0 - 47.5	d	
	10	167.8 - 167.2	s	
[6OXO; 10 β]	5	43.8 - 43.1	d	100.0
	6	216.0 - 215.4	s	
	7	44.0 - 43.2	t	
	8	30.3 - 29.5	d	
	9	45.9 - 45.2	d	
	10	21.0 - 20.1	q	
[5 β OH; 6OXO; 10 β]	5	74.9 - 74.2	s	100.0
	6	212.7 - 211.9	s	
	7	41.9 - 40.5	t	
	8	27.7 - 26.9	d	
	9	54.0 - 52.6	d	
	10	21.0 - 19.9	q	
[7OXO; 10 β]	5	30.6 - 26.5	d	100.0
	6	43.5 - 41.0	t	
	7	227.0 - 217.1	s	
	8	46.4 - 43.0	d	
	9	46.7 - 44.5	d	
	10	14.8 - 13.1	q	
[6,10OXO; 10OR; 10 β]	5	41.7 - 40.0	d	100.0
	6	215.9 - 215.0	s	
	7	38.9 - 36.5	t	
	8	39.9 - 38.8	d	
	9	45.0 - 43.5	d	
	10	177.3 - 176.0	s	

Tabela XXII. Continuação :

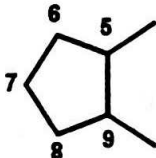
Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[5 β OH; 6,10OXO;10OR;10 β]	5	75.0 - 73.7	s	100.0
	6	212.6 - 211.3	s	
	7	38.9 - 36.5	t	
	8	37.2 - 35.0	d	
	9	48.0 - 45.9	d	
	10	176.3 - 174.8	s	
[6 β OH; 10OXO; 10OR; 10 β]	5	42.0 - 41.0	d	100.0
	6	76.9 - 75.8	d	
	7	36.0 - 35.4	t	
	8	44.5 - 43.2	d	
	9	43.0 - 42.3	d	
	10	178.1 - 177.2	s	
[6 α OH; 10OXO; 10OR; 10 β]	5	43.0 - 42.3	d	100.0
	6	74.0 - 73.5	d	
	7	38.0 - 37.2	t	
	8	45.4 - 44.5	d	
	9	43.0 - 41.5	d	
	10	179.0 - 178.2	s	
				
[8OH]	5	36.7 - 35.0	d	100.0
	6	27.9 - 27.2	t	
	7	33.2 - 32.1	t	
	8	75.6 - 73.8	d	
	9	51.0 - 50.0	d	
[6 β ,8 β OH; 7 α Cl]	5	46.4 - 37.0	d	100.0
	6	82.0 - 81.6	d	
	7	70.9 - 69.4	d	
	8	78.0 - 76.9	d	
	9	44.7 - 41.5	d	
[5 β ,6 β ,8 β OH; 7 α Cl]	5	68.7 - 68.0	s	100.0
	6	81.9 - 81.3	d	
	7	67.9 - 66.5	d	
	8	75.0 - 73.2	d	
	9	54.3 - 53.0	d	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[5 β ,6 β ,7 α ,8 β OH]	5	68.0 - 66.9	s	100.0
	6	81.5 - 81.3	d	
	7	80.5 - 78.3	d	
	8	73.5 - 72.1	d	
	9	53.2 - 52.5	d	
[6 β OH; 7 β ,8 β EP]	5	42.5 - 41.0	d	100.0
	6	78.5 - 78.4	d	
	7	59.5 - 56.4	d	
	8	59.5 - 56.2	d	
	9	44.0 - 41.0	d	
[6 β OR; 7 β ,8 β EP]	5	37.7 - 33.7	d	100.0
	6	79.8 - 79.0	d	
	7	55.0 - 54.5	d	
	8	55.0 - 54.7	d	
	9	41.2 - 40.7	d	
[5 β ,6 β OH; 7 β ,8 β EP]	5	74.0 - 72.1	s	100.0
	6	77.9 - 77.3	d	
	7	60.9 - 59.4	d	
	8	56.4 - 56.0	d	
	9	52.2 - 49.7	d	
[5 β ,6 α OH; 7 β ,8 β EP]	5	80.0 - 79.1	s	100.0
	6	77.9 - 76.5	d	
	7	58.9 - 58.0	d	
	8	59.7 - 59.0	d	
	9	50.5 - 49.7	d	
[6 β OH; 7EN]	5	48.4 - 41.4	d	100.0
	6	82.3 - 80.9	d	
	7	135.3 - 133.8	d	
	8	135.8 - 134.8	d	
	9	47.7 - 43.4	d	
[6 β OR; 7EN]	5	40.7 - 37.2	d	100.0
	6	83.0 - 82.0	d	
	7	136.5 - 132.0	d	
	8	136.0 - 130.8	d	
	9	46.9 - 46.7	d	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
[6,10EN]	5	44.5 - 38.2 d	100.0
	6	142.6 - 128.3 d	
	7	150.8 - 128.5 d	
	8	98.0 - 96.3 s	
	9	51.0 - 48.2 d	
	10	152.6 - 128.3 d	
	12	172.6 - 170.1 s	
[6EN; 10OR]	5	43.0 - 37.9 d	100.0
	6	141.3 - 115.1 d	
	7	142.1 - 126.0 d	
	8	107.3 - 102.4 s	
	9	54.0 - 51.2 d	
	10	87.0 - 78.6 d	
	12	177.3 - 167.8 s	
[6 β ,7 β EP; 10EN]	5	32.7 - 32.0 d	100.0
	6	57.5 - 56.9 d	
	7	59.0 - 58.2 d	
	8	91.5 - 90.8 s	
	9	44.0 - 42.5 d	
	10	146.6 - 145.8 d	
	12	171.0 - 169.8 s	

Tabela XXII. Continuação :

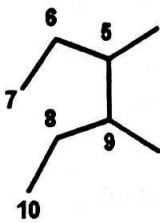
Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento	
				
[7 α OH; 7,8OXI; 10 α]	5	34.7 - 31.7	d	100.0
	6	37.4 - 37.0	t	
	7	96.9 - 96.0	d	
	8	75.0 - 73.9	d	
	9	41.0 - 39.7	d	
	10	20.0 - 19.7	q	
[7 β OH; 7,8OXI; 10 α]	5	27.6 - 27.2	d	100.0
	6	34.7 - 34.4	t	
	7	92.5 - 92.0	d	
	8	66.0 - 65.5	d	
	9	40.8 - 40.4	d	
	10	20.0 - 19.7	q	
[7 α OR; 7,8OXI; 10 α]	5	30.1 - 29.8	d	100.0
	6	33.9 - 32.9	t	
	7	102.5 - 93.6	d	
	8	73.5 - 71.5	d	
	9	39.0 - 38.7	d	
	10	19.1 - 18.3	q	
[7 β OR; 7,8OXI; 10 α]	5	26.1 - 25.7	d	100.0
	6	32.5 - 31.2	t	
	7	97.6 - 91.1	d	
	8	67.3 - 63.9	d	
	9	39.4 - 38.5	d	
	10	19.0 - 18.6	q	
[7 α OH; 7,8OXI; 10OR; 10 α]	5	31.0 - 29.8	d	100.0
	6	34.0 - 33.1	t	
	7	95.0 - 93.5	d	
	8	76.8 - 75.0	d	
	9	37.5 - 36.0	d	
	10	65.0 - 63.7	t	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[7 β OH; 7,8OXI; 10OR; 10 α]	5	26.7 - 25.5	d	100.0
	6	32.0 - 30.8	t	
	7	91.0 - 89.7	d	
	8	70.0 - 69.0	d	
	9	37.3 - 36.0	d	
	10	65.0 - 64.1	t	
[7OR; 8(10)EN; 6 α ,8 α]	5	32.2 - 27.6	d	100.0
	6	35.4 - 29.0	t	
	7	65.0 - 62.0	t	
	8	135.8 - 132.6	d	
	9	45.4 - 42.9	d	
	10	120.4 - 118.5	t	
[5 β OH; 7OR;8(10)EN;6 α ,8 α]	5	68.6 - 67.5	s	100.0
	6	35.5 - 34.7	t	
	7	60.9 - 60.2	t	
	8	132.3 - 131.6	d	
	9	51.9 - 51.0	d	
	10	121.1 - 120.0	t	
[7,11OXI; 8(10)EN; 6 α ,8 α]	5	35.2 - 27.2	d	100.0
	6	27.0 - 24.5	t	
	7	69.6 - 67.0	t	
	8	138.8 - 131.0	d	
	9	48.0 - 41.9	d	
	10	121.0 - 118.0	t	
[5 β OH; 7,11OXI; 8(10)EN; 6 α ,8 α]	5	64.4 - 63.0	s	100.0
	6	33.7 - 32.5	t	
	7	66.1 - 64.5	t	
	8	133.8 - 131.5	d	
	9	52.2 - 50.7	d	
	10	121.5 - 121.1	t	
[7OXO; 7,8OXI; 10 α]	5	28.0 - 25.1	d	100.0
	6	34.2 - 32.9	t	
	7	177.1 - 168.3	s	
	8	76.8 - 74.3	d	
	9	40.0 - 35.5	d	
	10	18.3 - 17.5	q	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[7OXO; 7,8OXI; 10β]	5	28.7 - 25.2	d	100.0
	6	34.9 - 33.2	t	
	7	176.6 - 170.5	s	
	8	76.1 - 72.3	d	
	9	41.9 - 40.5	d	
	10	21.7 - 20.3	q	
[7OXO; 7,10OXI; 8αOR]	5	26.2 - 24.7	d	100.0
	6	35.2 - 34.0	t	
	7	173.8 - 171.3	s	
	8	80.3 - 77.5	d	
	9	47.2 - 44.4	d	
	10	72.6 - 71.3	t	
[7OXO; 7OH; 8EN; 6α]	5	32.0 - 31.3	d	100.0
	6	41.5 - 41.0	t	
	7	176.8 - 175.6	s	
	8	125.8 - 124.9	d	
	9	130.6 - 129.0	s	
	10	13.8 - 13.6	q	
[7OXO; 7OR; 8EN; 6α]	5	32.0 - 29.3	d	100.0
	6	44.7 - 39.0	t	
	7	174.8 - 170.3	s	
	8	125.8 - 123.0	d	
	9	132.8 - 127.3	s	
	10	13.8 - 12.6	q	
[7,10OXO; 7OR; 8EN; 10OH; 6α]	5	31.5 - 31.0	d	100.0
	6	39.9 - 39.0	t	
	7	174.5 - 174.1	s	
	8	119.0 - 118.3	d	
	9	147.8 - 147.6	s	
	10	169.8 - 169.1	s	
[7,10OXO; 7,10OR; 8EN; 6α]	5	32.2 - 31.0	d	100.0
	6	40.0 - 39.1	t	
	7	174.7 - 174.2	s	
	8	119.6 - 118.7	d	
	9	147.1 - 146.8	s	
	10	166.9 - 166.0	s	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[7 β OR; 7,11OXI; 8(10)EN; 6 α ,8 α]	5	24.2 - 22.2	d	100.0
	6	30.3 - 28.2	t	
	7	103.5 - 92.5	d	
	8	132.3 - 130.8	d	
	9	42.7 - 42.0	d	
	10	121.4 - 120.8	t	
[7 α OR; 7,11OXI; 8(10)EN; 6 α ,8 α]	5	22.0 - 21.5	d	100.0
	6	29.3 - 28.9	t	
	7	101.7 - 101.1	d	
	8	131.5 - 130.8	d	
	9	42.0 - 41.4	d	
	10	121.2 - 120.7	t	
[7OXO;7OR; 8EN; 10OH;6 α]	5	32.5 - 32.2	d	100.0
	6	41.4 - 41.0	t	
	7	173.1 - 172.6	s	
	8	129.6 - 129.3	d	
	9	131.1 - 129.8	s	
	10	59.4 - 59.0	t	
[7OXO; 7,10OR; 8EN; 6 α]	5	38.9 - 30.7	d	100.0
	6	41.0 - 39.9	t	
	7	173.1 - 169.3	s	
	8	124.5 - 124.1	d	
	9	134.1 - 130.8	s	
	10	61.9 - 60.4	t	

Tabela XXII. Continuação :

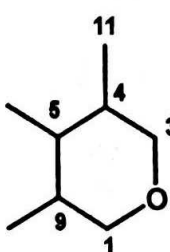
Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
				
[1βOR; 3EN]	1	97.3 - 88.5	d	100.0
	3	136.1 - 132.8	d	
	4	115.9 - 108.6	s	
	5	45.5 - 32.7	d	
	9	51.0 - 39.7	d	
	11	16.2 - 15.1	q	
[1βOR; 3EN; 5βOH]	1	95.4 - 93.0	d	100.0
	3	138.6 - 136.1	d	
	4	115.1 - 113.1	s	
	5	75.1 - 72.5	s	
	9	58.9 - 48.0	d	
	11	16.5 - 11.8	q	
[1βOR; 3EN; 11OH]	1	100.8 - 89.5	d	100.0
	3	142.6 - 138.5	d	
	4	119.3 - 114.4	s	
	5	43.4 - 30.8	d	
	9	47.5 - 44.7	d	
	11	67.0 - 61.5	t	
[1βOR; 3EN; 11OR]	1	93.5 - 88.0	d	100.0
	3	142.8 - 138.6	d	
	4	117.0 - 108.3	s	
	5	48.0 - 28.7	d	
	9	51.5 - 32.5	d	
	11	71.5 - 63.2	t	
[1βOR; 3EN; 11OXO]	1	100.0 - 94.0	d	100.0
	3	165.6 - 158.3	d	
	4	126.4 - 121.9	s	
	5	41.7 - 24.2	d	
	9	51.0 - 41.2	d	
	11	196.0 - 189.5	d	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico	% Reconhecimento
[1 β OR; 3EN; 5 β OH; 11OXO]	1	100.5 - 94.3 d	100.0
	3	166.1 - 156.3 d	
	4	127.5 - 122.4 s	
	5	73.6 - 67.5 s	
	9	62.2 - 50.7 d	
	11	194.8 - 188.8 d	
[1 β OR; 3EN; 5 β OH; 11OH; 11OXO]	1	98.0 - 97.2 d	100.0
	3	153.5 - 152.8 d	
	4	112.2 - 111.1 s	
	5	69.7 - 68.9 s	
	9	49.2 - 48.0 d	
	11	173.0 - 171.0 s	
[1 β OR; 3EN; 11OR; 11OXO]	1	100.9 - 91.0 d	91.7
	3	161.6 - 148.6 d	
	4	114.0 - 103.8 s	
	5	40.2 - 22.3 d	
	9	51.2 - 27.8 d	
	11	170.8 - 164.5 s	
[1 β OR; 3EN; 5 β OH; 11OR; 11OXO]	1	101.3 - 93.0 d	66.1
	3	157.5 - 150.6 d	
	4	115.6 - 104.0 s	
	5	80.6 - 63.0 s	
	9	60.5 - 46.0 d	
	11	169.6 - 164.8 s	
[1 β OR; 3,8EN; 11OH; 11OXO]	1	95.0 - 94.1 d	100.0
	3	155.1 - 154.8 d	
	4	109.5 - 109.1 s	
	5	32.4 - 31.6 d	
	9	134.1 - 130.3 s	
	11	170.0 - 169.3 s	
[1 β OR; 3,8EN; 11OR; 11OXO]	1	95.6 - 90.3 d	91.8
	3	155.6 - 151.3 d	
	4	115.5 - 108.0 s	
	5	38.9 - 29.3 d	
	9	147.8 - 127.3 s	
	11	172.3 - 164.1 s	

Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[1OXO; 3EN]	1	170.8 - 169.8	s	100.0
	3	135.6 - 133.3	d	
	4	120.4 - 115.0	s	
	5	49.4 - 37.2	d	
	9	49.2 - 40.7	d	
	11	20.2 - 14.3	q	
[1OXO]	1	177.5 - 177.0	s	100.0
	3	74.9 - 74.1	t	
	4	35.7 - 36.2	d	
	5	41.7 - 40.0	d	
	9	44.9 - 44.3	d	
	11	16.0 - 15.5	q	
[3OXO]	1	71.0 - 65.8	t	100.0
	3	187.6 - 175.3	s	
	4	48.2 - 36.5	d	
	5	41.7 - 37.2	d	
	9	47.9 - 39.0	d	
	11	14.6 - 13.5	q	
[1 α ,3 β ,11OR; 11OXO; 11 α]	1	101.0 - 98.0	d	100.0
	3	91.1 - 89.0	d	
	4	45.0 - 43.0	d	
	5	41.9 - 41.5	d	
	9	54.5 - 52.7	d	
	11	171.0 - 170.6	s	
[1 α ,3 β ,11OR; 11OXO; 11 β]	1	99.5 - 98.8	d	100.0
	3	89.5 - 89.1	d	
	4	46.0 - 45.7	d	
	5	39.0 - 38.7	d	
	9	49.2 - 47.2	d	
	11	170.3 - 170.1	s	
[1,3,11OR; 11OXO; 1,2SECO]	1	70.0 - 63.5	t	100.0
	3	66.9 - 63.7	t	
	4	48.4 - 43.5	d	
	5	44.0 - 34.7	d	
	9	46.0 - 40.4	d	
	11	177.5 - 171.0	s	

Tabela XXII. Continuação :

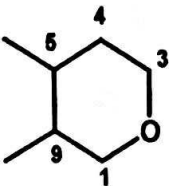
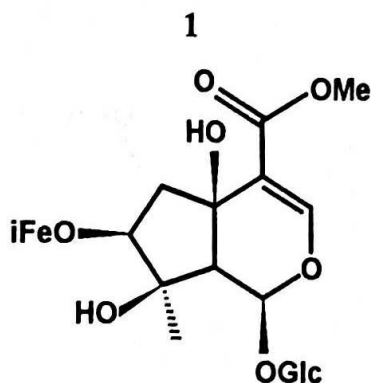
Subesqueleto	N° C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
				
[1 β OR; 3EN]	1	100.8 - 93.0	d	100.0
	3	143.6 - 137.3	d	
	4	108.8 - 102.0	d	
	5	44.5 - 28.8	d	
	9	52.4 - 41.7	d	
[1 β OR; 3EN; 5 β OH]	1	97.0 - 91.3	d	87.3
	3	145.1 - 138.8	d	
	4	111.5 - 102.4	d	
	5	80.0 - 64.1	s	
	9	60.9 - 49.0	d	
[1 β OR; 3EN; 5 β OR]	1	97.9 - 91.4	d	65.0
	3	146.5 - 141.3	d	
	4	108.4 - 102.5	d	
	5	82.8 - 76.5	s	
	9	55.0 - 50.2	d	
[1 β ,3 α OR]	1	98.6 - 94.3	d	75.0
	3	101.1 - 92.5	d	
	4	35.0 - 26.3	t	
	5	45.2 - 29.7	d	
	9	49.2 - 40.5	d	
[1 α ,3 β OR]	1	101.1 - 97.6	d	70.0
	3	99.0 - 85.9	d	
	4	30.3 - 25.3	t	
	5	39.0 - 32.5	d	
	9	53.2 - 39.7	d	
[1 α OR; 3 β OH]	1	102.0 - 98.5	d	100.0
	3	90.0 - 85.8	d	
	4	32.4 - 30.0	t	
	5	41.0 - 38.4	d	
	9	51.5 - 48.4	d	

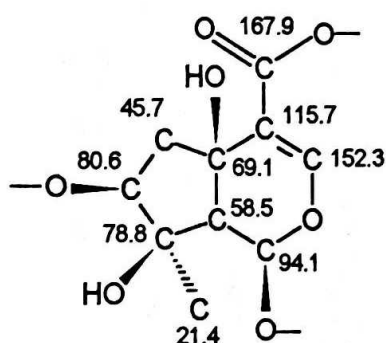
Tabela XXII. Continuação :

Subesqueleto	Nº C	Faixas de deslocamento químico		% Reconhecimento
[3OXO]	1	68.1 - 67.5	t	100.0
	3	176.3 - 172.3	s	
	4	35.0 - 31.6	t	
	5	45.0 - 31.2	d	
	9	49.0 - 39.9	d	
[1βOR]	1	98.0 - 97.8	d	100.0
	3	62.9 - 61.0	t	
	4	24.5 - 23.7	t	
	5	44.0 - 38.0	d	
	9	47.2 - 43.2	d	
[1αOR]	1	101.5 - 98.9	d	85.7
	3	64.5 - 55.0	t	
	4	28.3 - 21.1	t	
	5	39.0 - 26.8	d	
	9	49.2 - 41.2	d	
[1OH/R; 2,8OXI; 2OXO; 1β]	1	59.2 - 59.0	t	100.0
	3	177.0 - 174.3	s	
	4	35.4 - 34.0	t	
	5	50.5 - 46.5	d	
	9	99.5 - 94.9	s	
[1OH;3OR;5(9)EN;1,2SECO]	1	57.4 - 57.0	t	100.0
	3	67.9 - 67.8	t	
	4	29.7 - 29.6	t	
	5	137.8 - 137.6	s	
	9	139.6 - 139.5	s	
[1,3OH; 8EN; 1,2SECO]	1	57.9 - 56.2	t	100.0
	3	62.0 - 60.7	t	
	4	34.7 - 33.0	t	
	5	53.0 - 45.5	d	
	9	140.1 - 137.0	s	



Esqueleto : Iridano - Verbenaceae - *Duranta erecta*⁽⁶⁶⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 94.1(d), 152.3(d), 115.7(s), 69.1(s), 45.7(t), 80.6(d), 78.8(s), 58.5(d), 21.4(q), 167.9(s); Glc: 99.7(d), 74.5(d), 78.4(d), 71.8(d), 77.5(d), 62.9(t); iFe: 168.6(s), 116.6(d), 146.7(d), 129.1(s), 112.6(d), 151.5(s), 148.1(s), 114.8(d), 122.9(d), 56.4(q); Me: 51.8(q)

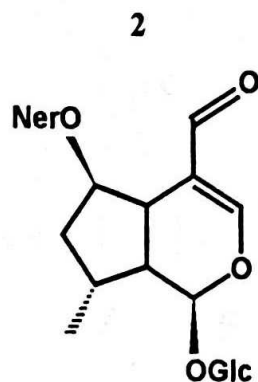
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Iridano	91.3	82.2	100.0	---	90.4
11Nor-Iridano	8.6	8.6	---	---	6.6
Esqueleto-I	---	9.2	---	---	3.1

Subesqueletos : [$5\beta,8\beta\text{OH};7\beta\text{OR};10\alpha$] - 100%; [$1\beta\text{OR};3\text{EN};5\beta\text{OH};11\text{OXO};11\text{OR}$] - 66.1%

Macronós Propostos : Glicose: 99.7, 78.4, 77.5, 74.5, 71.8, 62.9 - Erro médio: 0.667;

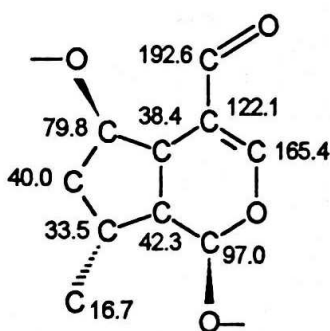
trans-Isoferuloil: 168.6, 151.5, 148.1, 146.7, 129.1, 122.9, 116.6, 114.8, 112.6, 56.4 - Erro médio: 1.395;

Metoxil: 51.8 - Erro médio: 0.300



Esqueleto : Iridano - Scrophulariaceae - *Penstemon ovatus*⁽⁶⁷⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 97.0(d), 165.4(d), 122.1(s), 38.4(d), 79.8(d), 40.0(t), 33.5(d), 42.3(d), 16.7(q), 192.6(d); Glc: 100.0(d), 74.6(d), 77.9(d), 71.6(d), 78.4(d), 62.8(t); Ner: 169.0(s), 129.3(s), 143.0(d), 28.1(t), 31.5(t), 138.6(s), 126.6(d), 59.1(t), 12.5(q), 23.5(q)

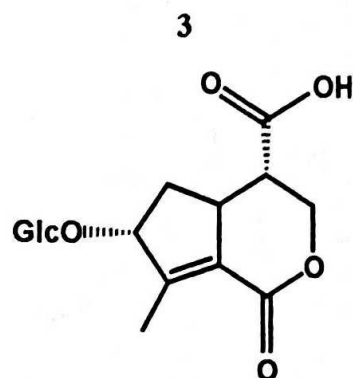
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Iridano	98.8	59.4	79.6	100.0	87.2
10Nor-Iridano	---	25.2	---	---	5.7
11Nor-Iridano	---	7.8	20.5	---	5.0
Esqueleto-I	---	7.7	---	---	1.7
Outros	1.2	---	---	---	0.3

Subesqueletos : [$1\beta\text{OR};3\text{EN};11\text{OXO}$] - 100%; [$6\beta\text{OH};10\alpha$] - 100.0%; [$6\beta\text{OR};10\alpha$] - 83.3%

Macronós Propostos : Glicose: 100.0, 78.4, 77.9, 74.6, 71.6, 62.8 - Erro médio: 0.683;

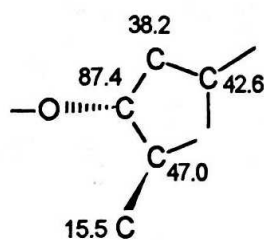
Foliamentoil: 169.0, 143.0, 138.6, 129.3, 126.6, 59.1, 40.0, 28.1, 16.7, 12.5 - Erro médio: 0.580;

Nerol-8oil: 169.0, 143.0, 138.6, 129.3, 126.6, 59.1, 31.5, 28.1, 23.5, 12.5 - Erro médio: 0.585



Esqueleto : Iridano - Scrophulariaceae - *Linaria purpurea*⁽⁶⁸⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

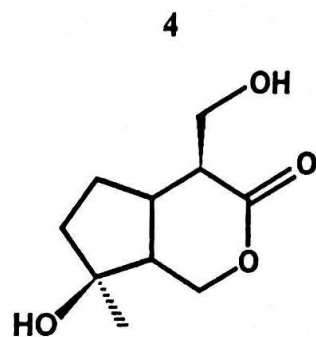


Dados do espectro de RMN ^{13}C : (D_2O) 170.4(s), 73.3(t), 47.0(d), 42.6(d), 38.2(t), 87.4(d), 159.7(s), 128.6(s), 15.5(q), 181.3(s); Glc: 103.5(d), 75.6(d), 78.3(d), 72.4(d), 78.6(d), 63.4(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Iridano	---	71.7	14.3	100.0	71.5
11Nor-Iridano	---	9.5	78.6	—	20.9
Esqueleto-III	---	9.7	—	—	3.1
10Nor-Iridano	---	9.2	—	—	2.9
6,7Seco-11Nor-Iridano	---	—	7.1	---	1.6

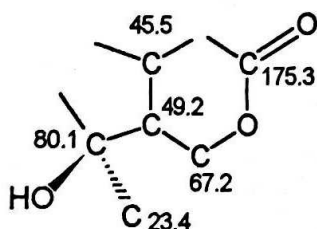
Subesqueletos : não propostos

Macronós Propostos : Glicose: 103.5, 78.6, 78.3, 75.6, 72.4, 63.4 - Erro médio: 1.167



Esqueleto : Iridano - Rubiaceae - *Mussaenda pubescens*⁽⁶⁹⁾

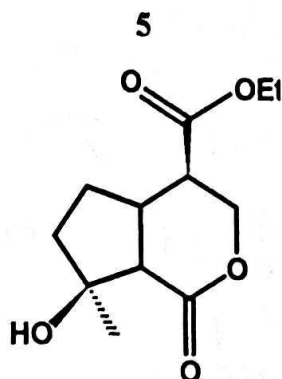
Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ¹³C : (CDCl₃) 67.2(t), 175.3(s), 45.5(d), 35.4(d), 29.7(t), 39.1(t), 80.1(s), 49.2(d), 23.4(q), 60.9(t)

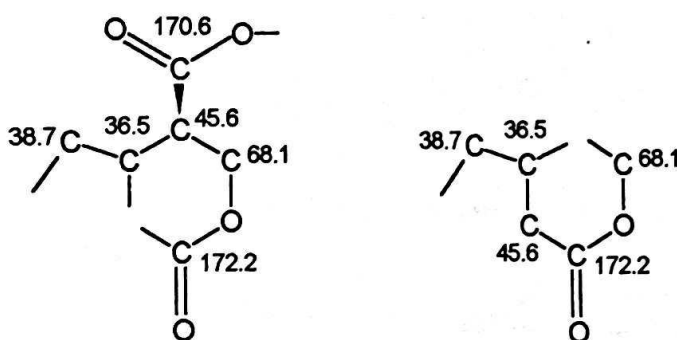
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Iridano	77.1	69.4	100.0	100.0	86.4
11Nor-Iridano	10.7	20.0	—	—	7.6
7,8Seco-Iridano	12.2	—	—	—	3.5
Esqueleto-I	—	10.5	—	—	2.4

Subesqueletos : [8βOH; 10α] - 100.0%



Esqueleto : Iridano - Rubiaceae - *Mussaenda pubescens*⁽⁶⁹⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

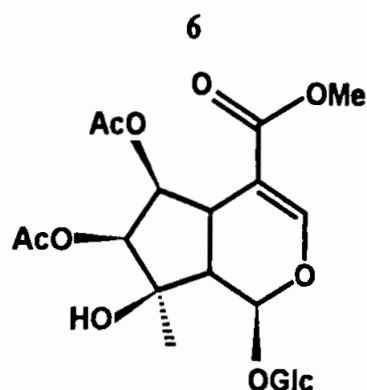


Dados do espectro de RMN ¹³C : (CDCl₃) 172.2(s), 68.1(t), 45.6(d), 36.5(d), 28.0(t), 38.7(t), 80.3(s), 52.3(d), 24.9(q), 170.6(s); Et: 61.5(t), 14.1(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Iridano	71.4	70.4	100.0	100.0	85.0
11Nor-Iridano	23.8	9.6	—	—	9.1
Esqueleto-XVII	—	19.9	—	—	4.5
7,8Seco-Iridano	4.8	—	—	—	1.4

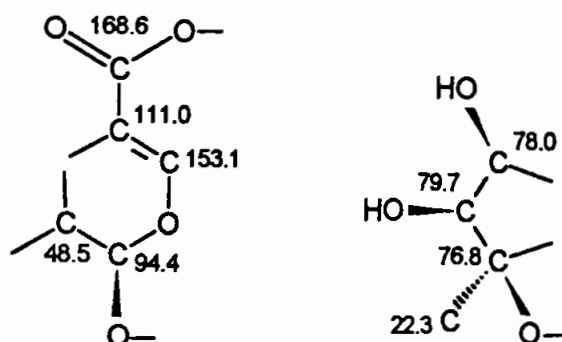
Subesqueletos : [8βOH; 10α] - 100.0%

Macronós Propostos : Etóxido: 61.5, 14.1 - Erro médio: 1.275



Esqueleto : Iridano - Verbenaceae - *Duranta erecta*⁽⁶⁶⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 94.4(d), 153.1(d), 111.0(s), 34.9(d), 78.0(d), 79.7(d), 76.8(s), 48.5(d), 22.3(q), 168.6(s); Glc: 99.3(d), 74.7(d), 78.4(d), 71.7(d), 77.7(d), 62.9(t); Ac: 172.0(s), 20.8(q); Me: 51.9(q)

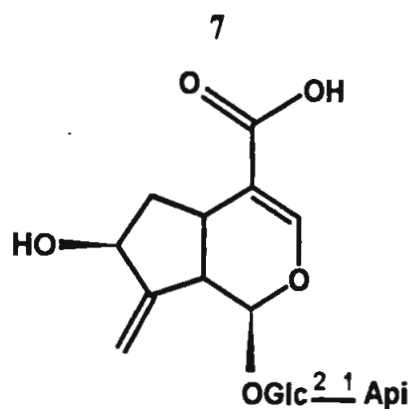
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Iridano	90.9	41.0	100.0	100.0	84.0
11Nor-Iridano	3.1	59.0	—	—	14.2
7,8Seco-Iridano	5.5	—	—	—	1.6
Outros	0.5	—	—	—	0.1

Subesqueletos : [$1\beta,11\text{OR};3\text{EN};11\text{OXO}$] - 91.7%; [$1\beta,11\text{OR};3\text{EN};5\beta\text{OH};11\text{OXO}$] - 66.1%

Macronós Propostos : Glicose: 99.3, 78.0, 77.7, 74.7, 71.7, 62.9 - Erro médio: 0.717;

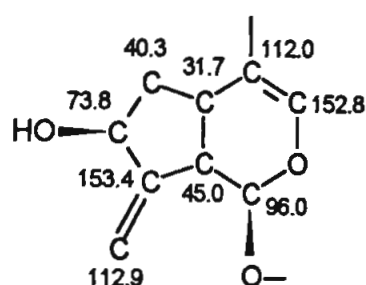
Acetil: 168.6, 20.8 - Erro médio: 0.300; / 171.6, 20.7 - Erro médio: 0.417;

Metoxil: 51.9 - Erro médio: 0.350



Esqueleto : Iridano - Verbenaceae - *Verbenoxylum reitzii*⁽⁷⁰⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



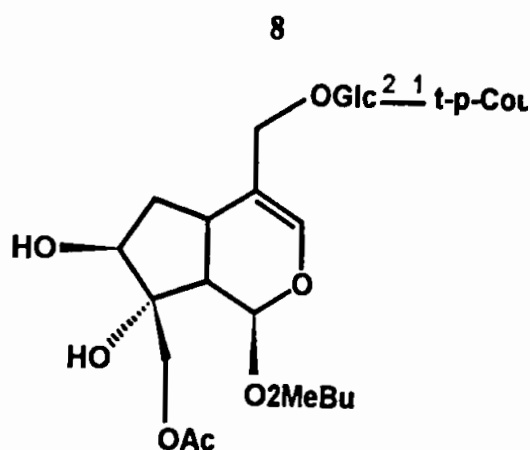
Dados do espectro de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 96.0(d), 152.8(d), 112.0(s), 31.7(d), 40.3(t), 73.8(d), 153.4(s), 45.0(d), 112.9(t), 176.8(s); Glc: 98.3(d), 78.3(d), 78.3(d), 71.7(d), 78.4(d), 62.8(t); Api: 110.7(d), 78.8(d), 80.8(s), 75.3(t), 66.2(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Iridano	74.5	49.0	100.0	100.0	81.1
7,8Seco-Iridano	24.3	18.2	—	—	11.2
Esqueleto-XVII	—	23.0	—	—	5.2
Esqueleto-X	—	9.7	—	—	2.2
11Nor-Iridano	1.2	—	—	—	0.4

Subesqueletos : [7 β OH; 8(10)EN] - 100.0%

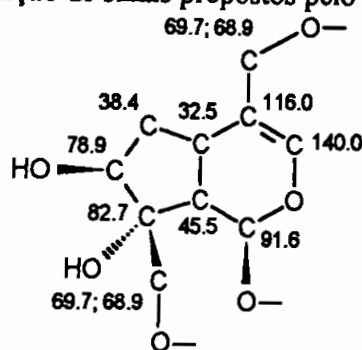
Macronós Propostos : Glicose: 98.3, 78.4, 78.3, 78.3, 71.7, 62.8 - Erro médio: 1.067;

Apiose: 110.7, 80.8, 78.8, 75.3, 66.2 - Erro médio: 0.350



Esqueleto : Iridano - Caprifoliaceae - *Viburnum ayavacense*⁽⁷¹⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ¹³C : (CD₃OD) 91.6(d), 140.0(d), 116.0(s), 32.5(d), 38.4(t), 78.9(d), 82.7(s), 45.5(d), 68.9(t), 69.7(t); 2MeBu: 176.6(s), 42.1(d), 27.7(t), 16.6(q), 11.7(q); Ac: 173.0(s), 20.8(q); Glc: 101.1(d), 75.2(d), 76.2(d), 71.7(d), 78.0(d), 62.7(t); Cou: 168.2(s), 146.7(d), 115.3(d), 127.2(s), 131.0(d), 116.8(d), 160.9(s), 116.8(d), 131.0(d)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Iridano	90.7	100.0	88.9	100.0	95.5
11Nor-Iridano	8.7	—	—	—	2.5
Esqueleto-XV	—	—	11.1	—	1.8
Outros	0.6	—	—	—	0.2

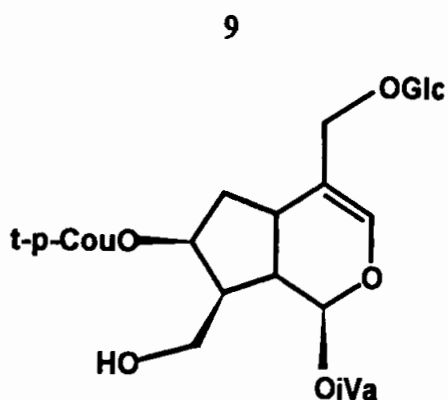
Subesqueletos : [1β,11OR; 3EN] - 100.0%; [7β,8αOH; 10OR; 10β] - 100.0%

Macronós Propostos : Glicose: 101.1, 78.0, 76.2, 75.2, 71.7, 62.7 - Erro médio: 0.550;

trans-p-Coumaroil: 168.2, 160.9, 146.7, 131.0, 131.0, 127.2, 116.8, 116.8, 115.3 - Erro médio:

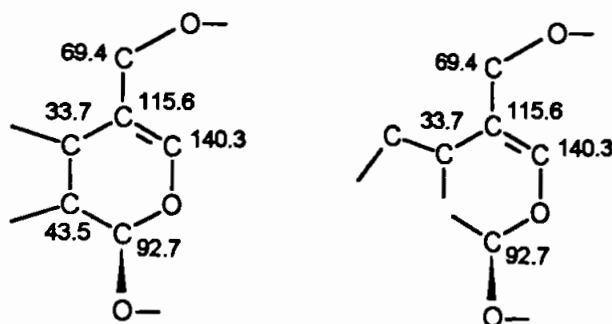
0.344 // Acetil: 176.6, 20.8 - Erro médio: 3.900;

2Me-Butiroil: : 173.0, 42.1, 27.7, 16.6, 11.7 - Erro médio: 0.430



Esqueleto : Iridano - Caprifoliaceae - *Viburnum rhytidophyllum*⁽⁷²⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ¹³C : (CD₃OD) 92.7(d), 140.3(d), 115.6(s), 33.7(d), 37.9(t), 76.0(d), 47.5(d), 43.5(d), 61.5(t), 69.4(t); iVa: 173.0(s), 43.5(t), 26.0(d), 22.5(q), 22.5(q); Cou: 168.7(s), 146.4(d), 115.1(d), 127.2(s), 131.0(d), 116.6(d), 161.1(s), 116.6(d), 131.0(d); Glc: 103.1(d), 74.9(d), 77.7(d), 71.5(d), 77.9(d), 62.6(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Iridano	91.9	100.0	88.9	100.0	95.8
Esqueleto-XV	---	---	11.1	---	1.8
10Nor-Iridano	4.4	---	---	---	1.3
11Nor-Iridano	2.5	---	---	---	0.7
7,8Seco-Iridano	1.1	---	---	---	0.3

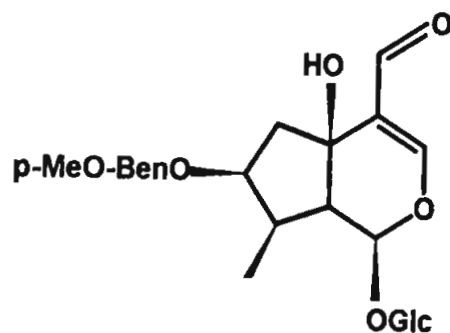
Subesqueletos : [1 β ,11OR;3EN]- 100.0%; [1 β OR;3EN;11OH]- 100.0%; [7 β ,10OR;10 β]- 66.7%

Macronós Propostos : Glicose: 103.1, 77.9, 77.7, 74.9, 71.5, 62.6 - Erro médio: 0.783;

trans-p-Coumaroil: 168.7, 161.1, 146.4, 131.0, 131.0, 127.2, 116.6, 116.6, 115.1 - Erro médio: 0.278;

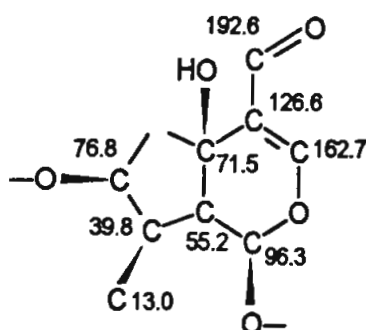
Isovaleroil: : 173.0, 43.5, 26.0, 22.5, 22.5 - Erro médio: 1.070

10



Esqueleto : Iridano - Bignoniaceae - *Tecoma capensis*⁽⁷³⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



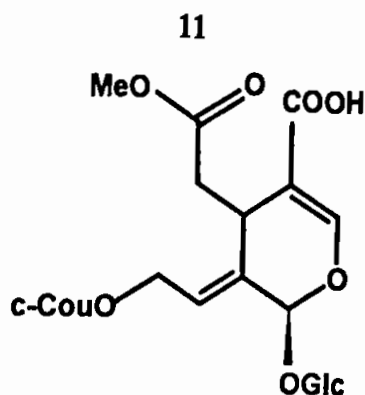
Dados do espectro de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 96.3(d), 162.7(d), 126.6(s), 71.5(s), 46.9(t), 76.8(d), 39.8(d), 55.2(d), 13.0(q), 192.6(d); Glc: 100.2(d), 74.4(d), 78.6(d), 71.5(d), 77.5(d), 62.6(t); p-MeO-Ben: 168.6(s), 128.3(s), 133.0(d), 116.2(d), 163.2(s), 116.2(d), 133.3(d)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Iridano	100.0	93.0	57.1	100.0	91.5
11Nor-Iridano	—	—	42.9	—	6.9
Esqueleto-XV	—	7.0	—	—	1.6

Subesqueletos : [$1\beta\text{OR}$; 3EN ; $5\beta\text{OH}$; 11OXO] - 100.0%; [$5\beta\text{OH}$; $7\beta\text{OR}$; 10β] - 100.0%

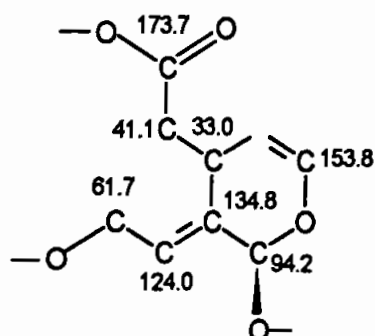
Macronós Propostos : Glicose: 100.2, 78.6, 77.5, 74.4, 71.5, 62.6 - Erro médio: 0.367;

p-MeO-Benzoil: 168.6, 163.2, 133.3, 133.0, 128.3, 116.2, 116.2 - Erro médio: 1.587



Esqueleto : 7,8Seco-Iridano - Oleaceae - *Jasminum lanceolarium*⁽⁷⁴⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



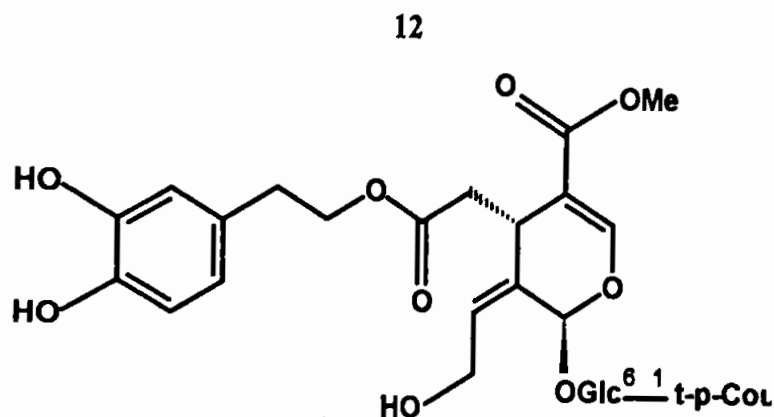
Dados do espectro de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 94.2(d), 153.8(d), 111.2(s), 33.0(d), 41.1(t), 173.7(s), 124.0(d), 134.8(s), 61.7(t), 169.1(s); Glc: 101.0(d), 74.8(d), 78.5(d), 71.5(d), 78.0(d), 62.8(t); Me: 52.4(q); c-Cou: 168.2(s), 116.5(d), 145.2(d), 127.7(s), 133.8(d), 116.1(d), 160.2(s), 116.1(d), 133.8(d)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
7,8Seco-Iridano	88.8	41.8	33.3	100.0	72.9
Esqueleto-VI	—	—	60.0	—	9.7
Iridano	11.2	28.0	—	—	9.6
Esqueleto-XVI	—	20.7	6.7	—	5.8
Esqueleto-XX	—	9.4	—	—	2.1

Subesqueletos : [$1\beta\text{OR}; 3,8\text{EN}; 11\text{OXO}; 11\text{OH}$] - 100.0%; [$1\beta, 11\text{OR}; 3,8\text{EN}; 11\text{OXO}$] - 91.8%;
[$7\text{OXO}; 7,10\text{OR}; 8\text{EN}; 7,8\text{SECO}$] - 100.0%

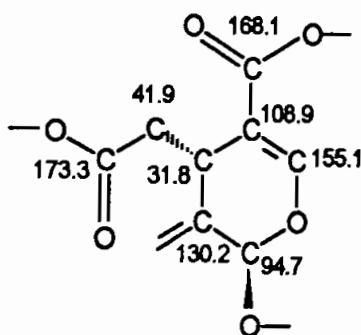
Macronós Propostos : Glicose: 101.0, 78.5, 78.0, 74.8, 71.5, 62.8 - Erro médio: 0.567

Cis-p-coumaroil: 168.2, 160.2, 145.2, 133.8, 133.8, 127.7, 116.5, 116.1, 116.1 - Erro médio: 0.361 // Metoxil: 52.4 - Erro médio: 0.150



Esqueleto : 7,8Seco-Iridano - Oleaceae - *Fraxinus oxycarpa*⁽⁷⁵⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ¹³C : (CD₃OD) 94.7(d), 155.1(d), 108.9(s), 31.8(d), 41.9(t), 173.3(s), 128.1(d), 130.2(s), 60.6(t), 168.1(s); Glc: 99.2(d), 74.5(d), 77.4(d), 71.1(d), 74.1(d), 66.1(t); Cou: 169.8(s), 115.8(d), 144.6(d), 126.8(s), 130.6(d), 116.4(d), 160.3(s), 116.4(d), 130.6(d); 3,4OH-Fenil-Et: 71.1(t), 35.9(t), 131.1(s), 115.8(d), 146.5(s), 145.1(s), 116.8(d), 122.1(d); Me: 51.8(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
7,8Seco-Iridano	94.1	100.0	87.0	100.0	96.2
Esqueleto-XVIII	—	—	13.0	—	2.1
Iridano	5.9	—	—	—	1.7

Subesqueletos : [1β,11OR; 3,8EN; 11OXO] - 91.8%;

[7OXO; 7OR; 8EN; 10OH; 7,8SECO] - 100.0%

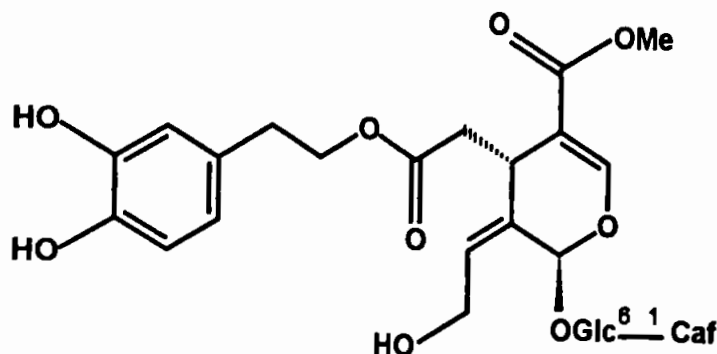
Macronós Propostos : Glicose: 99.2, 77.4, 74.5, 74.1, 71.1, 60.6 - Erro médio: 1.550

trans-p-coumaroil: 169.8, 160.3, 144.6, 130.6, 130.6, 126.8, 116.4, 116.4, 115.8 - Erro médio:

0.789 // Metoxil: 51.8 - Erro médio: 0.300

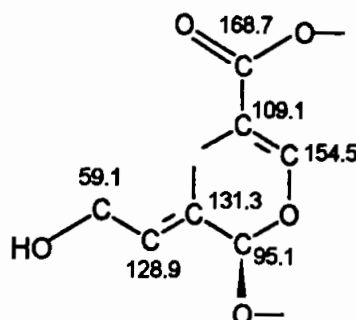
3,4DiOH-Fenil-Etóxido: 146.5, 145.1, 131.1, 122.1, 116.8, 115.8, 71.1, 35.9 - Erro médio: 0.731

13



Esqueleto : 7,8Seco-Iridano - Oleaceae - *Fraxinus oxycarpa*⁽⁷⁵⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ¹³C : (CD₃OD) 95.1(d), 154.5(d), 109.1(s), 30.6(d), 40.8(t), 171.8(s), 128.9(d), 131.3(s), 59.1(t), 168.7(s); Glc: 98.7(d), 75.3(d), 77.1(d), 70.5(d), 75.1(d), 66.2(t); Caf: 168.6(s), 115.9(d), 145.6(d), 127.8(s), 115.1(d), 148.7(s), 146.9(s), 117.3(d), 122.7(d); 3,4OH-Fenil-Et: 72.1(t), 35.4(t), 130.7(s), 116.2(d), 146.6(s), 145.9(s), 117.1(d), 121.3(d); Me: 52.1(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
7,8Seco-Iridano	93.4	80.4	87.0	100.0	91.6
Esqueleto-XVI	---	19.6	---	---	4.4
Esqueleto-XVIII	---	---	13.0	---	2.1
Iridano	6.6	---	---	---	1.9

Subesqueletos : [1β,11OR; 3,8EN; 11OXO] - 91.8%;

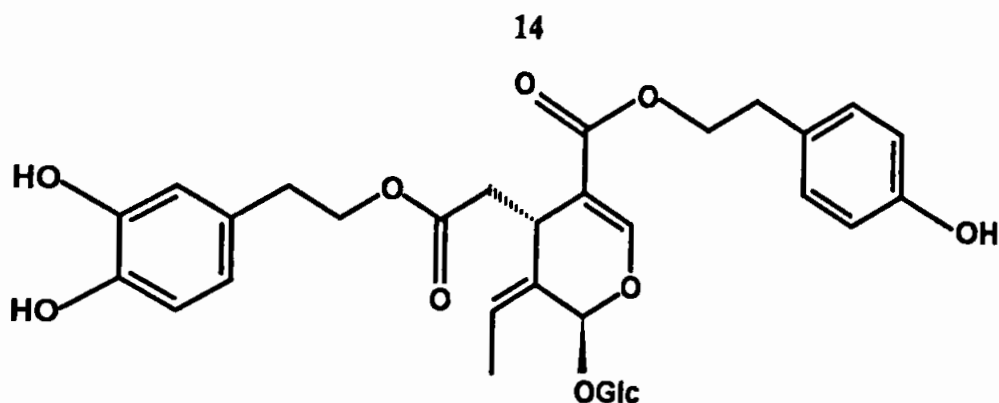
[7OXO; 7OR; 8EN; 10OH; 7,8SECO] - 100.0%

Macronós Propostos : Glicose: 98.7, 77.1, 75.3, 75.1, 70.5, 66.2 - Erro médio: 1.733

trans-cafeoil: 168.6, 148.7, 146.9, 145.6, 127.8, 122.7, 117.3, 115.9, 115.1, - Erro médio: 0.561

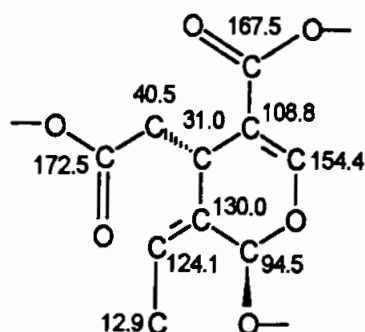
3,4DiOH-Fenil-Etóxido: 146.6, 145.9, 130.7, 121.3, 117.1, 116.2, 72.1, 35.4 - Erro médio: 0.744

Metoxil: 52.1 - Erro médio: 0.600



Esqueleto : 7,8Seco-Iridano - Oleaceae - *Fraxinus ormus*⁽⁷⁶⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ¹³C : (CD₃OD) 94.5(d), 154.4(d), 108.8(s), 31.0(d), 40.5(t), 172.5(s), 124.1(d), 130.0(s), 12.9(q), 167.5(s); Glc: 100.2(d), 74.1(d), 77.7(d), 70.8(d), 77.3(d), 62.0(t); 3,4OH-Fenil-Et: 66.2(t), 34.7(t), 129.5(s), 116.4(d), 145.5(s), 144.2(s), 115.8(d), 120.6(d); 4OH-Fenil-Et: 65.7(t), 34.6(t), 129.7(s), 130.3(d), 115.5(d), 156.3(s), 115.5(d), 130.3(d)

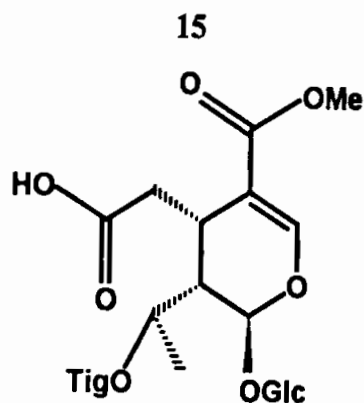
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
7,8Seco-Iridano	95.8	70.2	87.0	100.0	89.9
Esqueleto-XVIII	—	20.4	13.0	—	6.7
Esqueleto-VI	—	9.4	—	—	2.1
Iridano	4.2	—	—	—	1.2

Subesqueletos : [1β,11OR; 3,8EN; 11OXO] - 91.8%; [7OXO; 7OR; 8EN; 7,8SECO] - 100.0%

Macronós Propostos : Glicose: 100.2, 77.7, 77.3, 74.1, 70.8, 62.0 - Erro médio: 0.617

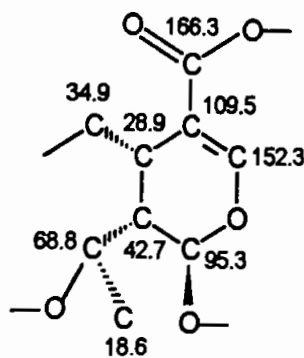
3,4DiOH-Fenil-Etóxido: 145.5, 144.2, 129.5, 120.6, 116.4, 115.8, 66.2, 34.7 - Erro médio: 0.444

4OH-Fenil-Etóxido: 156.3, 130.3, 130.3, 129.7, 115.5, 115.5, 65.7, 34.6 - Erro médio: 0.444



Esqueleto : 7,8Seco-Iridano - Icacinaceae - *Gonocaryum calleryanum*⁽⁷⁷⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ¹³C : (CD₃OD) 95.3(d), 152.3(d), 109.5(s), 28.9(d), 34.9(t), 174.2(s), 68.8(d), 42.7(d), 18.6(q), 166.3(s); Glc: 99.8(d), 73.9(d), 77.6(d), 70.6(d), 77.9(d), 61.9(t); Tig: 166.5(s), 128.5(s), 137.0(d), 13.5(q), 11.5(q); Me: 50.3(q)

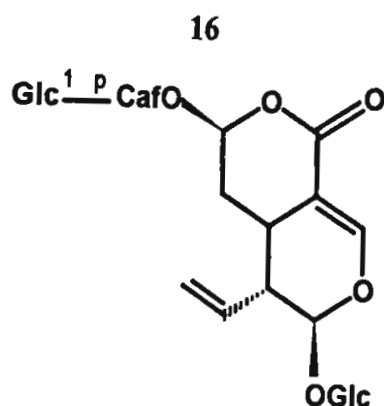
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
7,8Seco-Iridano	73.1	88.3	100.0	---	84.5
Iridano	26.2	---	---	---	11.2
10Nor-Iridano	---	11.7	---	---	3.9
Outros	0.8	---	---	---	0.3

Subesqueletos : [1βOR; 3EN; 11OXO; 11OR] - 91.7%

Macronós Propostos : Glicose: 99.8, 77.9, 77.6, 73.9, 70.6, 61.9 - Erro médio: 0.850;

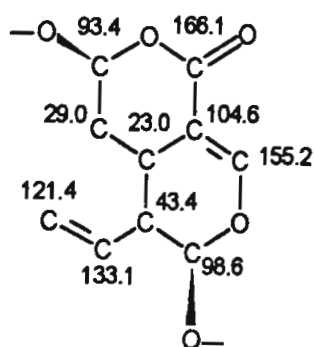
Tigloil: 166.5, 137.0, 128.5, 13.5, 11.5 - Erro médio: 0.790

Metoxil: 50.3 - Erro médio: 1.200



Esqueleto : 7,8Seco-Iridano - Gentianaceae - *Halenia corniculata*⁽⁷⁸⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ¹³C : (CD₃OD) 98.6(d), 155.2(d), 104.6(s), 23.0(d), 29.0(t), 93.4(d), 133.1(d), 43.4(d), 121.4(t), 166.1(s); Glc: 100.3(d), 74.7(d), 77.7(d), 71.5(d), 78.4(d), 62.6(t); Caf: 166.4(s), 118.0(d), 148.0(d), 130.8(s), 116.1(d), 149.3(s), 148.5(s), 116.1(d), 122.7(d); Glc: 103.4(d), 75.1(d), 78.4(d), 71.5(d), 78.1(d), 62.5(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
7,8Seco-Iridano	99.3	100.0	100.0	—	99.7
Outros	0.7	—	—	—	0.3

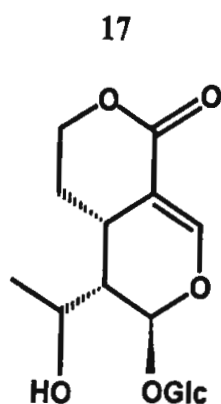
Subesqueletos : [1βOR; 3EN; 11OXO; 11OR] - 91.7%

[7βOR; 7,11OXI; 8(10)EN; 7,8SECO] - 100.0%

Macronós Propostos : Glicose: 100.3, 78.1, 77.7, 74.7, 71.5, 62.6 - Erro médio: 0.583;

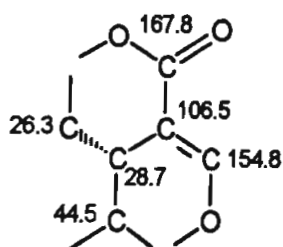
Cafeoil-(4-1)-Glicose: 166.4, 149.3, 148.5, 148.0, 130.8, 122.7, 118.0, 116.1, 116.1, 103.4, 78.4,

78.4, 75.1, 71.5, 62.5 - Erro médio: 0.557



Esqueleto : 7,8Seco-Iridano - Gentianaceae - *Gentiana tibetica*⁽⁷⁹⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



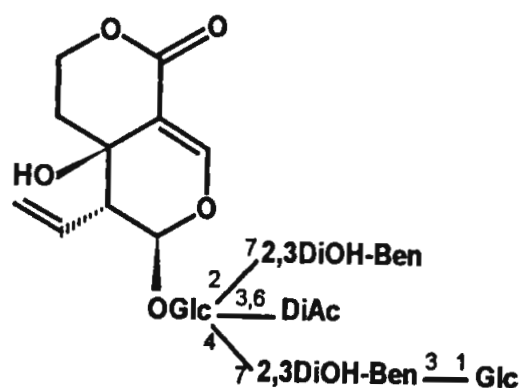
Dados do espectro de RMN ¹³C : (CD₃OD) 95.7(d), 154.8(d), 106.5(s), 28.7(d), 26.3(t), 65.2(t), 70.0(d), 44.5(d), 24.2(q), 167.8(s); Glc: 99.9(d), 74.7(d), 78.3(d), 71.5(d), 77.9(d), 62.8(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
7,8Seco-Iridano	83.1	59.9	53.8	100.0	78.6
Iridano	15.6	29.9	38.5	—	17.5
11Nor-Iridano	—	10.2	—	—	2.3
Esqueleto-XVIII	—	—	2.6	—	0.4
Esqueleto-XIII	—	—	2.6	—	0.4
Esqueleto-XX	—	—	2.6	—	0.4
Outros	1.3	—	—	—	0.4

Subesqueletos : [1βOR; 3EN; 11OXO; 11OR] - 91.7%

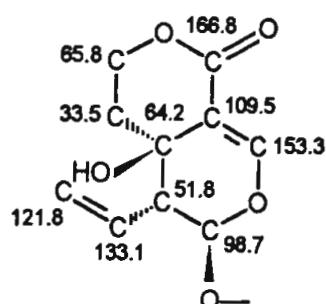
Macronós Propostos : Glicose: 99.9, 78.3, 77.9, 74.7, 71.5, 62.8 - Erro médio: 0.667

18



Esqueleto : 7,8Seco-Iridano - Gentianaceae - *Gentiana macrophylla*⁽⁸⁰⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ¹³C : (CD₃OD) 100.1(d), 153.3(d), 109.5(s), 64.2(s), 33.5(t), 65.8(t), 133.1(d), 51.8(d), 121.8(t), 166.8(s); Glc: 98.7(d), 72.6(d), 73.1(d), 70.7(d), 73.3(d), 63.2(t); 2,3DiOH-Ben: 169.3(s), 114.5(s), 152.6(s), 147.5(s), 124.9(d), 120.5(d), 124.2(d); Ac: 172.2(s), 20.6(q); 2,3DiOH-Ben: 171.1(s), 112.7(s), 151.7(s), 147.3(s), 121.0(d), 120.4(d), 122.8(d); Glc: 103.3(d), 74.8(d), 77.7(d), 71.2(d), 78.3(d), 62.4(t); Ac: 171.4(s), 20.5(q)

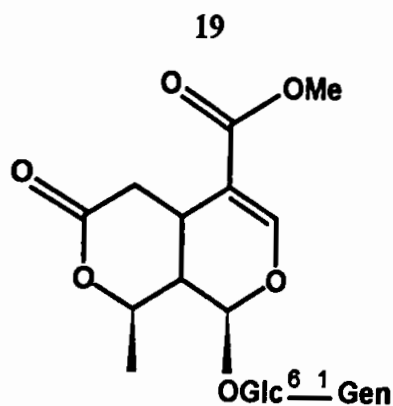
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
7,8Seco-Iridano	98.7	75.0	53.8	100.0	86.5
Iridano	1.4	25.0	38.5	—	12.2
Esqueleto-XVIII	—	—	2.6	—	0.4
Esqueleto-XIII	—	—	2.6	—	0.4
Esqueleto-XX	—	—	2.6	—	0.4

Subesqueletos : [1β,11OR; 3EN; 5βOH; 11OXO] - 66.1%

[5βOH; 7,11OXI; 8(10)EN; 7,8SECO] - 100.0%

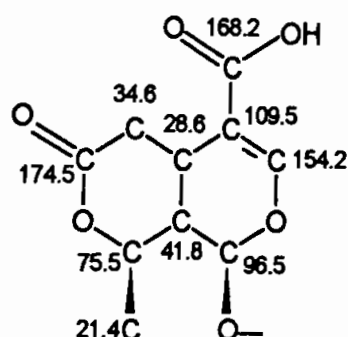
Macronós Propostos : Glicose - Erro médio: 0.933; Glicose 2',6'DiAc - Erro médio: 0.485;

2x 2,3DiOH-Benzoil - Erro médio: 0.536 e 1.793 // Sinais corretos, exceto troca de 100.1 por 98.7



Esqueleto : 7,8Seco-Iridano - Gentianaceae - *Gentiana siphonantha*⁽⁸¹⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados do espectro de RMN ¹³C : (CD₃OD) 96.5(d), 154.2(d), 109.5(s), 28.6(d), 34.6(t), 174.5(s), 75.5(d), 41.8(d), 21.4(q), 168.2(s); Glc: 101.0(d), 74.6(d), 77.7(d), 71.7(d), 75.7(d), 64.6(t); Gen: 170.7(s), 113.3(s), 155.9(s), 115.3(d), 119.3(d), 150.9(s), 125.2(d); Me: 51.8(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
7,8Seco-Iridano	71.5	75.8	53.8	100.0	78.8
Iridano	28.4	16.2	38.5	—	18.1
11Nor-Iridano	—	7.9	—	—	1.8
Esqueleto-XVIII	—	—	2.6	—	0.4
Esqueleto-XIII	—	—	2.6	—	0.4
Esqueleto-XX	0.1	—	2.6	—	0.4

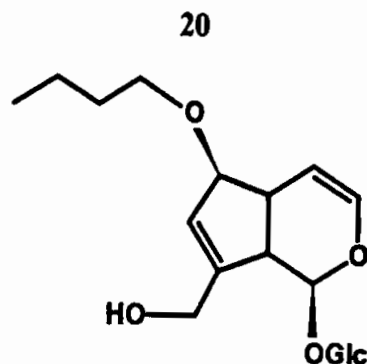
Subesqueletos : [1β,11OR; 3EN; 11OXO] - 91.7%; [7OXO; 7,8OXI; 10β; 7,8SECO] - 100.0%;

[7OXO; 7,8OXI; 10α; 7,8SECO] - 100.0%

Macronós Propostos : Glicose: 101.0, 77.7, 75.7, 74.6, 71.7, 64.6 - Erro médio: 0.933;

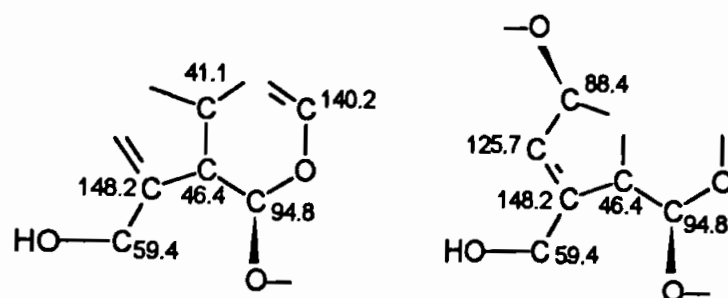
Gentisoil: 170.7, 155.9, 150.9, 125.2, 119.3, 115.3, 113.3 - Erro médio: 0.443;

Metoxil: 51.8 - Erro médio: 0.400



Esqueleto : 11Nor-Iridano - Scrophulariaceae - *Pedicularis chinensis*⁽⁸²⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



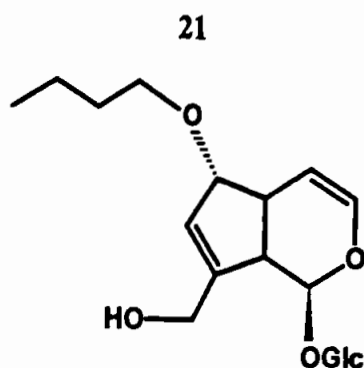
Dados do espectro de RMN ^{13}C : (DMSO- d_6) 94.8(d), 140.2(d), 104.9(d), 41.1(d), 88.4(d), 125.7(d), 148.2(s), 46.4(d), 59.4(t); Glc: 98.0(d), 73.4(d), 77.1(d), 70.1(d), 76.6(d), 61.0(t); Butoxi: 68.1(t), 31.7(t), 18.9(t), 13.9(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
11Nor-Iridano	78.6	80.9	33.3	100.0	78.7
Iridano	21.4	19.1	50.0	—	18.6
Esqueleto-XIX	—	—	16.7	—	2.7

Subesqueletos : [1 β OR; 3EN; 11NOR] - 100.0%; [6 β OR; 7EN; 10OH] - 83.3%

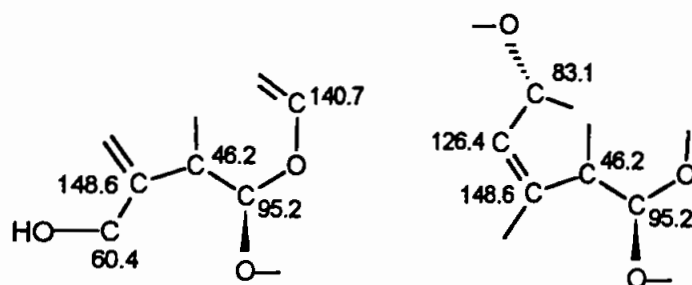
Macronós Propostos : Glicose: 104.9, 77.1, 76.6, 73.4, 70.1, 61.0 - Erro médio: 1.433;

Butoxi: 68.1, 31.7, 18.9, 13.9 - Erro médio: 0.388



Esqueleto : 11Nor-Iridano - Scrophulariaceae - *Pedicularis chinensis*⁽⁸²⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



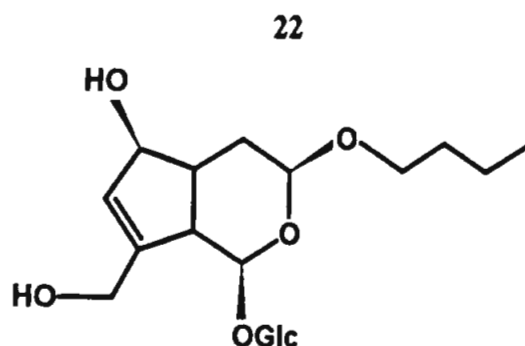
Dados do espectro de RMN ¹³C : (DMSO-d⁶) 95.2(d), 140.7(d), 101.7(d), 38.4(d), 83.1(d), 126.4(d), 148.6(s), 46.2(d), 60.4(t); Glc: 98.2(d), 73.4(d), 77.0(d), 70.0(d), 76.6(d), 60.6(t); Butoxi: 68.2(t), 34.7(t), 18.7(t), 13.9(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
11Nor-Iridano	73.0	49.8	33.3	100.0	70.1
Iridano	23.5	50.2	50.0	—	26.2
Esqueleto-XIX	—	—	16.7	—	2.7
10,11Dinor-Iridano	1.9	—	—	—	0.6
10Nor-Iridano	1.4	—	—	—	0.4

Subesqueletos : [1βOR; 3EN; 11NOR] - 100.0%; [6αOR; 7EN; 10OH] - 100.0%

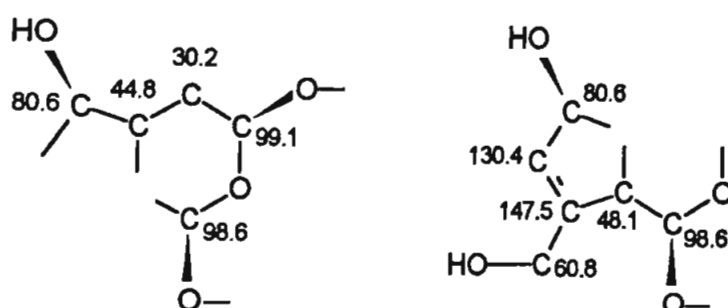
Macronós Propostos : Glicose: 101.7, 77.0, 76.6, 73.4, 70.0, 60.4 - Erro médio: 0.967;

Butoxi: 68.2, 34.7, 18.7, 13.9 - Erro médio: 0.687



Esqueleto : 11Nor-Iridano - Scrophulariaceae - *Pedicularis chinensis*⁽⁸²⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



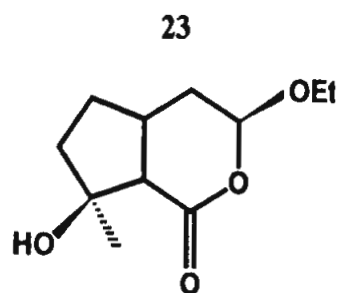
Dados do espectro de RMN ^{13}C : (D_2O) 98.6(d), 99.1(d), 30.2(t), 44.8(d), 80.6(d), 130.4(d), 147.5(s), 48.1(d), 60.8(t); Glc: 99.0(d), 74.1(d), 77.4(d), 70.8(d), 77.0(d), 61.8(t); Butoxi: 70.3(t), 32.1(t), 19.8(t), 14.3(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
11Nor-Iridano	76.2	39.8	33.3	100.0	68.8
Iridano	21.5	19.7	50.0	—	18.7
10Nor-Iridano	2.1	31.2	—	—	7.7
Esqueleto-XIX	—	9.3	16.7	—	4.8
Outros	0.2	—	—	—	0.1

Subesqueletos : [1 β ,3 α OR; 11NOR] - 75.0%; [6 β ,10OH; 7EN] - 78.9%;
[6 β OR; 7EN; 10OH] - 83.3%

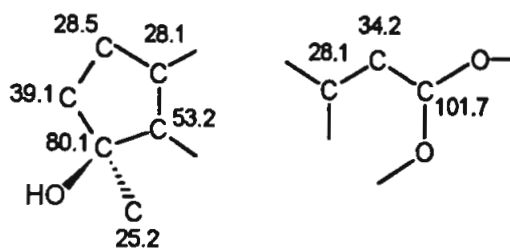
Macronós Propostos : Glicose: 99.1, 77.4, 77.0, 74.1, 70.8, 61.8 - Erro médio: 0.800;

Butoxi: 70.3, 32.1, 19.8, 14.3 - Erro médio: 0.888



Esqueleto : 11Nor-Iridano - Rubiaceae - *Mussaenda pubescens*⁽⁶⁹⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

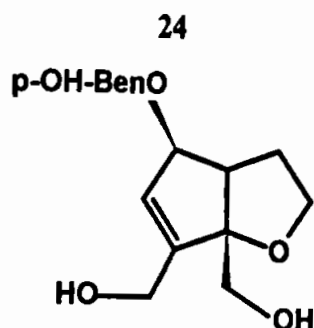


Dados do espectro de RMN ¹³C : (CDCl₃) 173.0(s), 101.7(d), 34.2(t), 28.1(d), 28.5(t), 39.1(t), 80.1(s), 53.2(d), 25.2(q); Et: 65.0(t), 15.0(q)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
11Nor-Iridano	41.2	19.2	—	100.0	48.6
Iridano	55.9	30.5	100.0	—	39.2
Esqueleto-IX	—	21.2	—	—	4.8
7,8Seco-Iridano	—	19.6	—	—	4.4
11Nor-7,8Seco-Iridano	—	9.6	—	—	2.2
Esqueleto-V	2.9	—	—	—	0.9

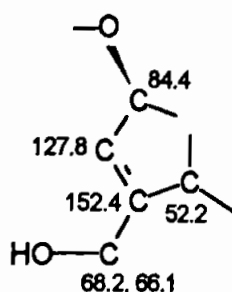
Subesqueletos : [8βOH; 10α] - 100.0%

Macronós Propostos : Etóxido: 65.0, 15.0 - Erro médio: 1.525



Esqueleto : 11Nor-Iridano - Bignoniaceae - *Catalpa sp.*⁽⁸³⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST

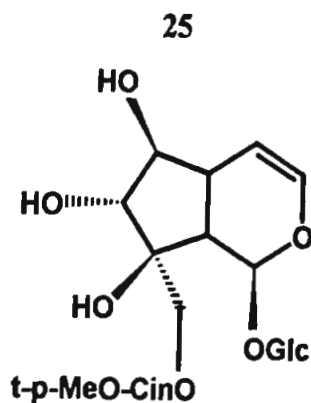


Dados do espectro de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 66.1(t), 68.2(t), 33.2(t), 52.2(d), 84.4(d), 127.8(d), 152.4(s), 98.2(s), 59.2(t); p-OH-Ben: 168.1(s), 122.5(s), 132.8(d), 116.2(d), 163.6(s), 132.8(d), 116.2(d)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
11Nor-Iridano	98.3	19.8	100.0	—	72.5
7,8Seco-Iridano	—	41.6	—	—	13.9
Iridano	1.7	29.2	—	—	10.5
Esqueleto-I	—	9.4	—	—	3.1

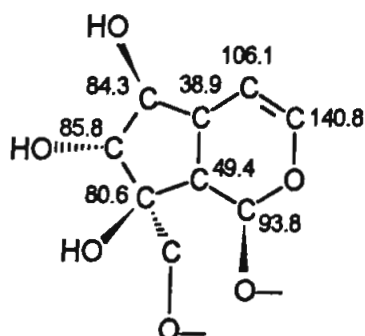
Subesqueletos : não propostos

Macronós Propostos : p-hidroxi-Benzoil: 168.1, 163.6, 132.8, 132.8, 122.5, 116.2, 116.2 - Erro médio: 0.321



Esqueleto : 11Nor-Iridano - Verbenaceae - *Premna subscandens*⁽⁸⁴⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ¹³C : (CD₃OD) 93.8(d), 140.8(d), 106.1(d), 38.9(d), 84.3(d), 85.8(d), 80.6(s), 49.4(d), 66.6(t); Glc: 100.1(d), 74.8(d), 78.1(d), 71.5(d), 78.0(d), 62.9(t); t-p-MeO-Cin: 169.4(s), 116.4(d), 146.2(d), 128.5(s), 131.0(d), 115.5(d), 163.2(s), 115.5(d), 131.0(d), 55.8(q)

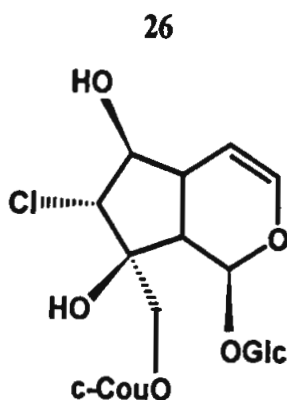
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
11Nor-Iridano	78.2	90.8	83.3	100.0	88.9
Iridano	18.0	9.2	4.2	—	8.0
Esqueleto-XVII	—	—	12.5	—	2.0
10,11Dinor-Iridano	3.1	—	—	—	0.9
Outros	0.7	—	—	—	0.2

Subesqueletos : [1βOR; 3EN; 11NOR] - 100.0%; [6β,7α,8βOH; 10OR; 10α] - 100.0%

Macronós Propostos: Glicose: 100.1, 78.1, 78.0, 74.8, 71.5, 62.9 - Erro médio: 0.600;

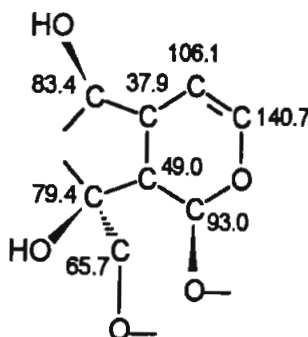
t-p-MeO-Cin: 169.4, 163.2, 146.2, 131.0, 131.0, 128.5, 116.4, 115.5, 115.5, 55.8 - Erro médio:

0.730



Esqueleto : 11Nor-Iridano - Verbenaceae - *Premna subscandens*⁽⁸⁵⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ¹³C : (CD₃OD) 93.0(d), 140.7(d), 106.1(d), 37.9(d), 83.4(d), 73.6(d), 79.4(s), 49.0(d), 65.7(t); Glc: 99.8(d), 74.8(d), 78.2(d), 71.6(d), 78.0(d), 62.8(t); c-Cou: 167.7(s), 116.3(d), 145.6(d), 127.6(s), 133.9(d), 115.9(d), 160.2(s), 115.9(d), 133.9(d)

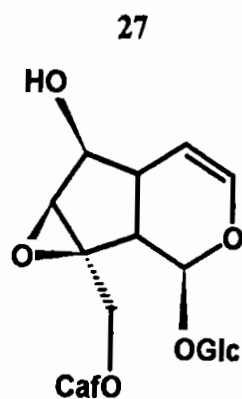
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
11Nor-Iridano	71.3	80.2	83.3	100.0	84.5
Iridano	22.5	19.8	4.2	—	11.7
Esqueleto-XVII	—	—	12.5	—	2.0
10,11Dinor-Iridano	5.3	—	—	—	1.5
Outros	0.9	—	—	—	0.3

Subesqueletos : [1βOR; 3EN; 11NOR] - 100.0%; [6β,8β,10OH; 7αCl; 10α] - 100.0%

[6β,7α,8βOH; 10OR; 10α] - 100.0%

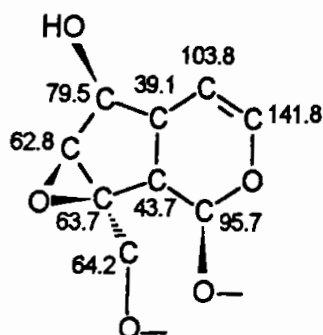
Macronós Propostos: Glicose: 99.8, 78.2, 78.0, 74.8, 71.6, 62.8 - Erro médio: 0.733;

cis-Coumaroil: 167.7, 160.2, 145.6, 133.9, 133.9, 127.6, 116.3, 115.9, 115.9 - Erro médio: 0.439



Esqueleto : 11Nor-Iridano - Verbenaceae - *Premna subscandens*⁽⁸⁵⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ¹³C : (CD₃OD) 95.7(d), 141.8(d), 103.8(d), 39.1(d), 79.5(d), 62.8(d), 63.7(s), 43.7(d), 64.2(t); Glc: 100.4(d), 74.8(d), 78.5(d), 71.5(d), 77.9(d), 63.0(t); Caf: 169.1(s), 115.3(d), 147.4(d), 127.8(s), 114.9(d), 149.6(s), 146.8(s), 116.5(d), 123.1(d)

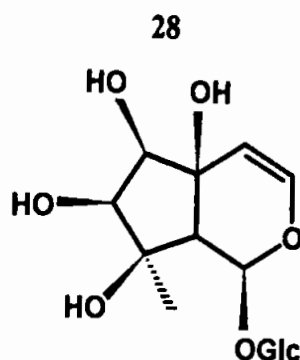
ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
11Nor-Iridano	94.9	100.0	83.3	—	93.8
Esqueleto-XVII	—	—	12.5	—	3.0
Iridano	1.4	—	4.2	—	1.6
10,11Dinor-Iridano	2.2	—	—	—	0.9
10Nor-Iridano	1.6	—	—	—	0.7

Subesqueletos : [1βOR; 3EN; 11NOR] - 100.0%; [6βOH; 7β,8βEP; 10OR; 10α] - 100.0%

[6β,10OH; 7β,8βEP; 10α] - 100.0%

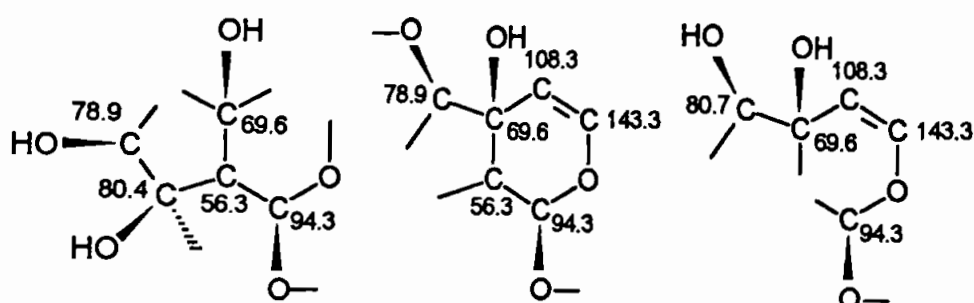
Macronós Propostos: Glicose: 100.4, 78.5, 77.9, 74.8, 71.5, 63.0 - Erro médio: 0.633;

Cafeoil: 169.1, 149.6, 147.4, 146.8, 127.8, 123.1, 116.5, 115.3, 114.9 - Erro médio: 0.361



Esqueleto : 11Nor-Iridano - Scrophulariaceae - *Linaria cymbalaria*⁽⁸⁶⁾

Subestruturas e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



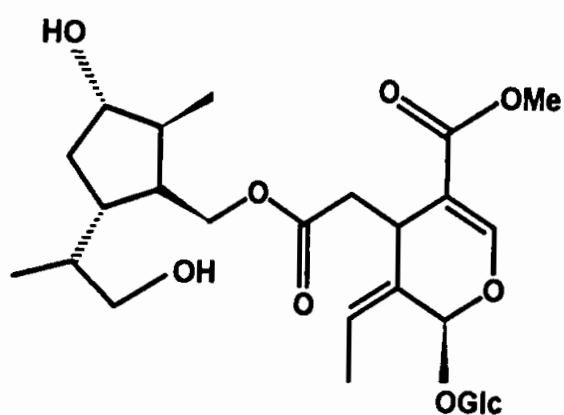
Dados de RMN ¹³C: (D₂O) 94.3(d), 143.3(d), 108.3(d), 69.6(s), 80.7(d), 78.9(d), 80.4(s), 56.3(d), 25.8(q); Glc: 100.0(d), 74.4(d), 78.1(d), 71.6(d), 77.3(d), 62.6(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
11Nor-Iridano	79.7	70.2	78.6	100.0	83.9
Iridano	10.7	9.9	14.3	—	7.6
10,11Dinor-Iridano	9.4	19.9	—	—	7.2
6,7Seco-11Nor-Iridano	—	—	7.1	—	1.2
Outros	0.2	—	—	—	0.1

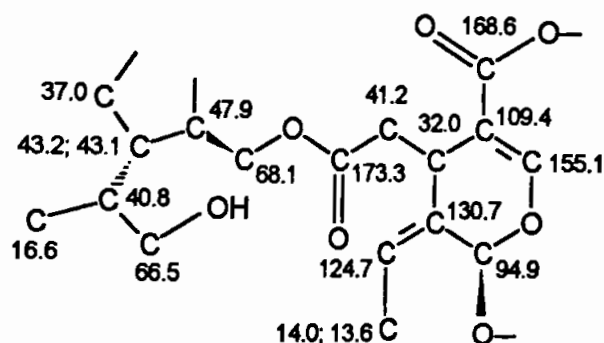
Subesqueletos : [1βOR; 3EN; 5βOH; 11NOR] - 87.3%

Macronós Propostos: Glicose: 100.0, 78.1, 77.3, 74.4, 71.6, 62.6 - Erro médio: 0.533

29

Esqueleto : VI - Oleaceae - *Jasminum urophyllum*⁽⁸⁷⁾

Subestrutura e atribuição de sinais propostos pelo programa SISCONST



Dados de RMN ^{13}C : (CD_3OD) 94.9(d), 155.1(d), 109.4(s), 32.0(d), 41.2(t), 173.3(s), 124.7(d), 130.7(s), 13.6(q), 168.6(s); Glc: 100.6(d), 74.8(d), 78.5(d), 71.5(d), 77.9(d), 62.8(t); Me: 51.9(q); 43.2(d), 47.9(d), 43.1(d), 37.0(t), 75.7(d), 14.0(q), 68.1(t), 40.8(d), 16.6(q), 66.5(t)

ESQUELETOS	SISCONST	C13MACH	SISOCBOT	REGRAS	GLOBAL
Esqueleto-VI	83.2	—	60.0	50.0	50.0
7,8Seco-Iridano	—	100.0	33.3	—	28.0
Esqueleto-XII	3.0	—	—	50.0	17.0
Esqueleto-X	6.5	—	—	—	1.9
Esqueleto-IX	5.3	—	—	—	1.6
Esqueleto-XVI	—	—	6.7	—	1.1

Subesqueletos : [$1\beta,11\text{OR}$; 3,8EN; 11OXO] - 91.8%; [7OXO ; 7OR; 8EN; 7,8SECO] - 100.0%

Macronós Propostos: Glicose: 100.6, 78.5, 77.9, 74.8, 71.5, 62.8 - Erro médio: 0.617

V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Monoterpenos

Analisando os resultados dos testes com monoterpenos, apresentados anteriormente, verificamos que o sistema MONOREG apresenta o esqueleto correto da substância, como primeira opção, em 96.7% dos casos. O teste de número 22 (pg. 136) foi o único que o sistema não forneceu o esqueleto correto da substância, isto porque o esqueleto 10-Nor-Ionano é um esqueleto novo, portanto, este não estava presente na base de dados, mas vale ressaltar aqui que o esqueleto apresentado como sendo o mais provável é seu precursor biogênico. Se considerarmos apenas os testes das substâncias cujos esqueletos estão presentes no banco de dados, o acerto percentual do sistema foi de 100.0%, para previsão de esqueletos.

O programa SISCONST apresentou um índice de acerto de 80.0%, sendo os 20.0% restantes distribuídos entre 10.0% de erros (testes 15, 22 e 24) e 10.0% de testes onde o programa não apresentou previsão de esqueleto (testes 3, 17 e 23). Comparado com o programa C13MACH, que apresentou um acerto de 60.0% nos testes, o programa SISCONST apresentou-se mais eficiente. Isto deve-se ao fato de que o programa SISCONST seleciona para a determinação dos esqueletos mais prováveis apenas os monoterpenos que contenham no mínimo cinco átomos de carbono interligados, com os deslocamentos químicos e as multiplicidades requeridas pelo usuário. Já o programa C13MACH realiza apenas uma confrontação entre os deslocamentos químicos do espectro questionado e os dados espectrais presentes no banco de dados, sem a restrição de interligação entre os átomos de carbono que apresentam aqueles deslocamentos químicos.

Em geral, observamos que o programa SISCONST erra ou não apresenta previsão de esqueletos quando:

1. o número de substâncias referentes àquele esqueleto no banco de dados é muito pequeno ou inexistente (testes 22 e 23);

2. a substância apresenta uma funcionalização não comum ao esqueleto (testes 3, 17 e 24);
3. o espectro de RMN ^{13}C da substância questionada é muito semelhante ao de uma substância de um outro esqueleto (teste 15).

Analisando as subestruturas propostas pelo programa SISCONST, observamos que em vários testes, a sobreposição ou a união de algumas subestruturas pode conduzir a uma subestrutura maior ou até mesmo a estrutura completa da substância, como por exemplo, nos testes 4, 6 e 18. Em alguns testes o programa apresentou diretamente a estrutura completa da substância, testes 2, 10, 25 e 27, uma vez que as substâncias do banco de dados apresentavam apenas diferença nos macronós. Dentre as 46 subestruturas apresentadas nos testes, em 89.1% dos casos estas são corretas e compatíveis com as estruturas propostas na literatura. Muitas vezes, as subestruturas propostas são muito semelhantes, uma vez que um mesmo sinal do espectro de RMN ^{13}C analisado, pode ser atribuído a diferentes átomos de carbono em diferentes subestruturas. Com relação a atribuição dos sinais de RMN ^{13}C , dentre os sinais atribuídos pelo programa SISCONST nos testes realizados, 89.0% foram, de acordo com os dados da literatura, atribuídos corretamente.

O programa REGRAS, que desfuncionaliza o espectro de RMN ^{13}C e realiza a pesquisa nos tipos de átomos de carbono presentes no esqueleto (tabela XVIII) e nas faixas de deslocamento químico características de esqueletos e subesqueletos (tabela XXI), apresentou um percentual de acerto de 93.3%, sendo que o programa apenas cometeu dois erros, testes 22 e 25. No teste 22 o programa realizou a correta desfuncionalização do espectro de RMN ^{13}C , mas durante a busca na tabela XVIII somente encontrou o esqueleto 1Et-Mentano com os tipos de átomos de carbono desejados, uma vez que o esqueleto 10Nor-Ionano, por tratar-se de um esqueleto novo, não consta da base de dados, portanto, neste caso, não ocorreu um erro direto do programa. Por outro lado, no teste 25 (pg. 139) o programa REGRAS forneceu uma previsão de esqueleto errônea pois durante a desfuncionalização do espectro de RMN ^{13}C , o deslocamento químico 71.3, de multiplicidade singlete, referente ao carbono 8 da substância, foi desfuncionalizado de acordo com as faixas de deslocamento químico da tabela XIX, e atribuído que este era, no

esqueleto totalmente desfuncionalizado, um carbono metínico. Sendo assim, o programa encontrou os seguintes tipos de átomos de carbono para o espectro de RMN ^{13}C desfuncionalizado da substância: 0, 4, 3 e 3 referentes, respectivamente, aos carbonos quaternários, metínicos, metilênicos e metílicos, e através da consulta dos tipos de átomos de carbono da tabela XVIII, o programa apresentou propostas incorretas de esqueleto.

Com relação a proposição de subesqueletos para as substâncias dos testes, o programa REGRAS apresentou 42 propostas de subesqueletos, sendo que destas, em 90.5% dos casos o programa indicou subesqueletos corretos para as substâncias. Nos testes 1, 5 e 20 foram apresentadas propostas corretas e incorretas de subesqueleto, cabendo ao usuário discernir entre as propostas, e somente no teste 24 o programa apresentou erroneamente um subesqueleto e não forneceu propostas corretas.

Nos trinta testes apresentados, em vinte e quatro destes, o programa MACRONO foi utilizado, uma vez que as substâncias apresentavam macronós. Em todos os testes o programa identificou corretamente os grupos substituintes presentes. Em certos casos, verificamos que o programa atribuiu ao substituinte um ou dois sinais do espectro de RMN ^{13}C que pertenciam, segundo os dados da literatura, a carbonos do esqueleto da substância. Isto deve-se ao fato de que aqueles deslocamentos químicos estavam mais próximos dos deslocamentos químicos do macronó presente no banco de dados. Nos testes aqui apresentados isto não prejudicou a previsão de esqueletos ou a obtenção de subestruturas, mas sim a atribuição dos sinais do espectro de RMN ^{13}C questionado. Para evitar este tipo de erro e também a proposta de outros macronós que não correspondam àqueles presentes na substância analisada, mas que podem aparecer nos resultados, devido a necessidade de se aumentar o gradiente na pesquisa do macronó, pretende-se armazenar os dados de deslocamentos químicos dos diversos macronós em vários solventes, de modo que a pesquisa possa ser realizada de acordo com o solvente no qual foi obtido o espectro de RMN ^{13}C da amostra. Muitas vezes, o efeito do solvente pode conduzir a uma grande diferença entre os deslocamentos químicos do macronó presente no banco de dados e aqueles do macronó da substância analisada em outro solvente, atingindo valores de δ , como é o caso dos açúcares.

O programa SISOCBOT que realiza análise dos dados botânicos apresentou um percentual de acerto de 68.0%. Quando a substância analisada pertencia a um gênero ausente no banco de dados, a pesquisa poderia ser realizada a nível de família, no entanto, como o resultado é menos confiável, a pesquisa somente foi realizada nos gêneros presentes no banco de dados. Comparando o resultado do SISOCBOT com o C13MACH, verificamos que o primeiro apresentou um acerto percentual maior, demonstrando assim a validade do dado botânico para fins de previsão de esqueletos, quando o levantamento bibliográfico das ocorrências botânicas de uma classe de substâncias é significativo.

5.2. Iridóides

Através da análise dos resultados apresentados para iridóides verificamos que o sistema IRIDREG apresentou o esqueleto correto das substâncias, como primeira opção, em 100.0% dos casos. Vale ressaltar aqui apenas uma observação: para o teste de número 30 o esqueleto da substância não foi estudado pois substâncias do mesmo tipo não puderam ser inseridas no SISTEMAT, isto porque durante a codificação o número máximo de caracteres que uma substância pode apresentar é 100, e como estas substâncias apresentam muitos substituintes, átomos de oxigênio e muitos centros quirais, a definição destes ocupa um grande espaço na vetorização, o que acarreta na ultrapassagem do limite de caracteres. Como, também, a maioria destas substâncias apresentam uma parte do trímico semelhante a alguma outra, esta parte idêntica foi tratada como um grupo substituinte e codificada inteira como um macronó, para que a mesma pudesse ser inserida na base de dados. Desta forma, uma substância como esta, foi tratada como sendo pertencente ao esqueleto - XVI, e a partir da definição utilizada, o sistema IRIDREG propôs corretamente o esqueleto da substância.

Analisando separadamente cada programa, estes apresentaram um acerto percentual de 93.3%, 83.3%, 76.7% e 83.3% para os programas SISCONST, C13MACH, SISOCBOT e REGRAS, respectivamente. Verificando as subestruturas propostas pelo programa SISCONST observamos que em muitos casos o programa forneceu a estrutura completa da substância, isto deve-se ao fato da substância inédita testada apresentar apenas um ou mais

grupos substituintes diferentes quando comparadas às substâncias do banco de dados, sendo assim, o espectro de RMN ^{13}C da substância apresentará diferenças significativas na porção referente aos substituintes, os quais foram identificados com sucesso em 97.0% dos casos pelo programa MACRONO. Os erros observados através da análise deste, ocorreram nos testes 2 e 18, onde no primeiro caso o programa apresentou o macronó correto, mas com faixa de erro médio superior a outro provável macronó. No caso do teste 18 o programa apresentou como provável macronó a glicose-2',6'diacetilada, ao invés da glicose-3',6'diacetilada, presente na estrutura da substância, mas ausente no banco de dados de macronós.

O programa SISCONST também apresentou 39 subestruturas para os testes realizados, das quais 92.3% destas são compatíveis com as estruturas publicadas na literatura, e dos sinais de RMN ^{13}C atribuídos, 97.8% estão de acordo com a atribuição realizada pelos autores da literatura.

O programa SISOCBOT apresentou, com base nos dados botânicos, o esqueleto correto da substância em 76.7% dos casos. Este resultado é superior ao encontrado em monoterpenos, e já era esperado, devido a elevada restrição na produção de iridóides e seus esqueletos pelas famílias de plantas. Por outro lado, o resultado do programa REGRAS foi inferior quando comparado ao obtido para monoterpenos (83.3% para iridóides e 93.3% para monoterpenos), pois durante a desfuncionalização dos espectros de RMN ^{13}C , ocorreram erros em alguns testes (testes 1, 15, 16, 24 e 27). A seguir, apresentaremos onde os erros ocorreram e as modificações a serem realizadas para extinção destes problemas.

Teste 1: o erro ocorreu pois o programa desfuncionalizou o deslocamento químico 58.5, de multiplicidade dubleto, referente ao carbono 9 da substância. A solução para este problema é a separação por multiplicidades e a criação de novas faixas de deslocamentos químicos, a serem utilizadas durante a desfuncionalização de C-OH;

Teste 15: o erro ocorreu pois existe uma "lacuna" nas faixas de deslocamento químico do programa. Se observarmos a tabela XIX, verificamos que a desfuncionalização de ligações duplas termina em 166.0 δ , e a desfuncionalização de ésteres e ácidos inicia-se em 167.0 δ , sendo assim, qualquer deslocamento químico que apresenta-se na faixa de 166.1-166.9 δ não é desfuncionalizado pelo programa, assim como ocorreu com o deslocamento

químico 166.38, referente ao carbono 11 da substância. A solução para o problema das “lacunas” entre as faixas pode ser solucionado de acordo com as novas faixas de deslocamento químico para a desfuncionalização dos espectros de RMN ^{13}C , apresentadas na tabela XXIII.

Teste 24: o erro ocorreu pois o programa não desfuncionalizou o sinal 98.2s, referente ao carbono 9 da substância, devido a presença de uma “lacuna” na faixa de 90.1-103.9s. A solução para o problema é apresentada na tabela XXIII.

Teste 27: o erro ocorreu pois o programa não desfuncionalizou o sinal 103.8d, referente ao carbono 4 da substância, devido a “lacuna” existente na faixa de 102.1-106.9d. A solução para o problema é apresentada na tabela XXIII.

Teste 16: neste teste ocorreram dois erros: o primeiro foi a presença da “lacuna” na faixa dos ésteres e ácidos, o que impossibilitou a desfuncionalização do sinal 166.1s, referente ao carbono 11 da substância. Este problema será resolvido de acordo com as faixas de deslocamento químico apresentadas na tabela XXIII. O segundo erro foi a desfuncionalização do sinal 104.6s referente ao carbono 4 da substância, na faixa de 104.0-106.0, multiplicidade s→t. Este erro, segundo as novas faixas de deslocamento químico apresentadas na tabela XXIII, não será solucionado.

Com a realização das modificações apresentadas na tabela XXIII, o programa REGRAS passaria a apresentar um percentual de acerto de 96.7% para iridóides.

Com relação a proposição dos tipos de anéis presentes no espectro de RMN ^{13}C dos iridóides, o programa REGRAS apresentou 58 propostas, sendo que destas, 86.2% correspondiam aos anéis existentes na estrutura da substância proposta pela literatura. Observando se a sobreposição dos anéis propostos conduziria a correta estrutura completa ou parcial, verificamos que em 63.3% dos casos, o programa propôs os dois anéis corretos, o que nos levaria através da sobreposição dos mesmos, a estrutura correta da substância, em 30.0% dos casos, o programa apresentou apenas parcialmente a estrutura correta e em 6.7% dos casos, o programa não forneceu propostas estruturais.

Tabela XXIII. Novas faixas de deslocamento químico a serem utilizadas para desfuncionalização dos espectros

Função Química	Multiplicidade Inicial	Multiplicidade Final	Faixas de deslocamento químico
C=O	1	3	190.0 - 250.0
CHO	2	4	
R-COO-R'	1	4	166.1 - 189.9
	1	2	106.1 - 166.0
C=C	2	3	102.1 - 166.0
	3	4	100.1 - 166.0
	1	2	60.0 - 100.0
C-OH	2	3	60.0 - 90.9
	3	4	58.0 - 100.0
C(OR) ₂	1	3	104.0 - 106.0
CH(OR) ₂	2	4	91.0 - 102.0

VI - CONCLUSÃO

O SISTEMAT é um sistema especialista que foi criado com o objetivo principal de auxiliar os espectroscopistas no processo de determinação estrutural de produtos naturais. Este sistema, hoje encontra-se em fase de desenvolvimento e aperfeiçoamento, não sendo realizada ainda a geração automática de estruturas completas. No entanto, os programas aplicativos que compõem o SISTEMAT tem sido consideravelmente testados para a previsão do tipo de esqueleto, com compostos tais como sesquiterpenos lactonizados⁽²⁵⁾ e não lactonizados⁽²⁶⁾, diterpenos⁽²⁷⁾ e triterpenos⁽²⁸⁾, tendo apresentado bons resultados.

As análises realizadas neste trabalho para monoterpenos e iridóides mostram um ótimo desempenho dos programas aplicativos do SISTEMAT para identificação e previsão dos tipos de esqueletos, com um acerto médio de 96.7% e 100.0%, respectivamente. A partir dos resultados observados, podemos afirmar que o SISTEMAT é uma valiosa ferramenta que pode ser utilizada no processo de determinação de estruturas, atribuição de sinais de RMN ¹³C e identificação de esqueletos e subesqueletos de monoterpenos e iridóides, aumentando assim a capacidade de interpretação espectral dos pesquisadores, tendo em vista que a caracterização do tipo de esqueleto de um produto natural desconhecido é um ponto-chave na determinação estrutural destes compostos.

O programa SISCONST, além dos prováveis esqueletos, fornece também para uma dada substância, grandes subestruturas com sinais de RMN ¹³C atribuídos, cuja sobreposição ou união, muitas vezes pode conduzir à estrutura completa de um composto ou pelo menos a estruturas maiores relevantes para o estabelecimento de uma proposta estrutural. Além disso, o SISTEMAT é o único sistema especialista que utiliza dados botânicos como mais uma ferramenta para previsão do tipo de esqueleto do composto isolado.

As informações obtidas a partir dos programas aplicativos, tais como os prováveis tipos de esqueletos para um composto analisado, as grandes subestruturas, o percentual de reconhecimento de subesqueletos e os prováveis grupos substituintes presentes na estrutura, serão utilizadas como grandes restrições pelo programa gerador de estrutura, serão utilizadas como grandes restrições pelo programa gerador de estrutura, de modo a se obter

um número menor de propostas estruturais e uma redução do tempo de análise computacional. Nenhum outro sistema inicia o processo de geração de estrutura a partir do provável esqueleto da substância. Se compararmos o SISTEMAT com outros sistemas especialistas em determinação estrutural, podemos verificar que a grande diferença entre o SISTEMAT e os outros sistemas, é que no primeiro o usuário só interfere na criação das regras de classificação dos esqueletos, enquanto que nos demais sistemas, para que o usuário obtenha respostas compatíveis com estruturas de produtos naturais este é obrigado a interferir e fornecer inúmeras restrições.

VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E. Rich, "Inteligência Artificial"; São Paulo, McGraw-Hill, (1988).
2. S.M. Weiss, C.A. Kulikowski, "Guia prático para projetar sistemas especialistas"; Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, (1988).
3. H.M. Cartwright, "Applications of Artificial Intelligence in Chemistry"; New York, Oxford University Press Inc., (1993).
4. R.O. Duda, P.E. Hart, K. Konolige, R. Reboh, "A computer based consultant for mineral exploration"; Technical Report, SRI International, (1979).
5. E.H. Shortliffe, "Computer-based medical consultations : MYCIN"; New York, Elsevier, (1976).
6. W.L. Jorgensen, E.R. Laird, A.J. Gushurst, J.M. Fleischer, S.A. Gothe, H.E. Helson, G.D. Paderes, S. Sinclair, "CAMEO : a program for the logical prediction of the products of organic reactions"; *Pure & Appl. Chem.*, **62**, 1921-1932 (1990).
7. E.J. Corey, A.K. Long, S.D. Rubenstein, "Computer-assisted analysis in organic synthesis"; *Science*, **228**, 408-418 (1985).
8. R.K. Lindsay, B.G. Buchanan, E.A. Fergenbaum, J. Lederberg, "Applications of Artificial Intelligence for Organic Chemistry : the DENDRAL project"; New York, McGraw-Hill, (1980).
9. W. Bremser, W. Fachinger, "Multidimensional Spectroscopy"; *Magnetic Resonance in Chemistry*, **23**, 1056-1071 (1985).
10. R. Attias, "DARC substructure search system : a new approach to chemical information"; *Journal Chem. Information Comput. Science*, **23**, 102-108 (1983).
11. W. Bremser, M. Grzonka, "SpecInfo - A multidimensional spectroscopic interpretation system"; *Mikrochimica Acta*, **II**, 483-491 (1991).
12. N.A.B. Gray, "Computer-assisted structure elucidation"; New York, John Wiley & Sons, (1986).
13. R.E. Carhart, D.H. Smith, N.A.B. Gray, J.G. Nourse, C. Djerassi, "GENOA : a computer program for structure elucidation utilizing overlapping and alternative substructures"; *Journal of Organic Chemistry*, **46**, 1708-1718 (1981).

14. C. Djerassi, D.H. Smith, C.W. Crandell, N.A.B. Gray, J.G. Nourse, M.R. Lindley, "The DENDRAL project : computational aid to natural products structure elucidation"; *Pure & Appl. Chem.*, **54**, 2425-2442 (1982).
15. I. Kubo, Y.M. Lee, M. Pettei, F. Pilkiewicz, K. Nakanishi, "Potent army worm antifeedants from the east african warburgia plants"; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1013-1014 (1976).
16. R. Neudert, M. Penk, "Enhanced structure elucidation"; *Journal Chem. Information Comput. Science*, **36**, 244-248 (1996).
17. W. Bremser, "HOSE - A novel substructure code"; *Analytica Chimica Acta*, **103**, 355-365 (1978).
18. M. Will, W. Fachinger, J.R. Richert, "Fully automated structure elucidation - A spectroscopist's dream comes true"; *Journal Chem. Information Comput. Science*, **36**, 221-227 (1996).
19. M.J. Pestchanker, M.S. Ascheri, O.S. Giordano, "Uspallatine, a pyrrolizidine alkaloid from *Senecio uspallatensis*"; *Phytochemistry*, **24**, 1622-1624 (1985).
20. T. Konoshima, M. Takasaki, M. Kozuka, M. Haruna, K. Ito, J.R. Estes, K. Lee, "Constituents of Rosaceous plants. I. Structures of new triterpenoids from *Cowania mexicana*"; *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **41**, 1612-1615 (1993).
21. J.P. Gastmans, M. Furlan, M.N. Lopes, J.H.G. Borges, V.P. Emerenciano, "A inteligência artificial aplicada à química de produtos naturais. O programa SISTEMAT. Parte I - Bases teóricas"; *Química Nova*, **13**, 10-16 (1990).
22. J.P. Gastmans, M. Furlan, M.N. Lopes, J.H.G. Borges, V.P. Emerenciano, "A inteligência artificial aplicada à química de produtos naturais. O programa SISTEMAT. Parte II - Organização do programa e aplicativos"; *Química Nova*, **13**, 75-80 (1990).
23. V.P. Emerenciano, G.V. Rodrigues, J.P. Gastmans, "Um método de codificação semi-automático assistido por computador para o SISTEMAT"; *Química Nova*, **16**, 431-434 (1993).

24. M.J.P. Ferreira, V.P. Emerenciano, G.A.R. Linia, P. Romoff, P.A.T. Macari, G.V. Rodrigues, "¹³C NMR spectroscopy of monoterpenoids"; *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **33**, 153-206 (1998).
25. G.V. Rodrigues, "Um sistema especialista em determinação estrutural de sesquiterpenos lactonizados. Um enfoque multiespectral aliado a dados botânicos"; Tese de Doutorado, IQ-USP (1996).
26. F.C. Oliveira, "Um sistema especialista para determinação estrutural de sesquiterpenos com base em dados de RMN ¹³C"; Dissertação de Mestrado, IQ-USP (1998).
27. S.A.V. Alvarenga, "Criação de um sistema especialista em diterpenóides com base em dados de RMN ¹³C aliados a informações botânicas"; Tese de Doutorado, IQ-USP (1993).
28. P.A.T. Macari, "Desenvolvimento de novas técnicas de inteligência artificial para a identificação de esqueletos de triterpenos"; Tese de Doutorado, IQ-USP (1994).
29. A.P. Lins, M. Furlan, J.P. Gastmans, V.P. Emerenciano, "Aplicações de técnicas de inteligência artificial em química orgânica. Estudo, por computador, de RMN ¹³C de esteróides"; *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **63**, 141-153 (1991).
30. V.P. Emerenciano, L.D. Melo, G.V. Rodrigues, J.P. Gastmans, "Application of Artificial Intelligence in Organic Chemistry. Part XIX. Pattern recognition and structural determination of flavonoids using ¹³C-NMR spectra"; *Spectroscopy*, **13**, 181-190 (1997).
31. J.H.G. Borges, "Design e Implementação de um gerador estrutural automático para o projeto SISTEMAT"; Tese de Doutorado, IQ-USP (1998).
32. M. Carabedian, I. Dagane, J.E. Dubois, "Elucidation by progressive intersection of ordered substructures from carbon-13 nuclear magnetic resonance"; *Anal. Chem.*, **60**, 2186-2192 (1988).
33. L.J. El-Naggar, J.L. Beal, "Iridoids. A review"; *Journal of Natural Products*, **43**, 649-707 (1980).
34. M.A.C. Kaplan, O.R. Gottlieb, "Iridoid as systematic markers in dicotyledons"; *Biochemical Systematic and Ecology*, **10**, 329-347 (1982).

37. V.P. Emerenciano, G.V. Rodrigues, P.A.T. Macari, S.A. Vestri, J.H.G. Borges, J.P. Gastmans, D.L.G. Fromanteau, "Applications d'intelligence artificielle dans la chimie organique. XVII. Nouveaux programmes du projet SISTEMAT"; *Spectroscopy*, **12**, 91-98 (1994).
38. G.V. Rodrigues, I.P.A. Campos, V.P. Emerenciano, "Applications of artificial intelligence to structure determination of organic compounds. XX. Determination of groups attached to the skeleton of natural products using ^{13}C NMR spectroscopy"; *Spectroscopy*, **13**, 191-200 (1997).
39. M.J.P. Ferreira, F.C. Oliveira, G.V. Rodrigues, V.P. Emerenciano, "Applications of artificial intelligence to structure determination of organic compounds. XXI. The MACRONO program - Part II"; *Chemom. Intel. Lab. Syst.*, submetido.
40. Y. Takeda, Y. Morimoto, T. Matsumoto, C. Ogimi, E. Hirata, A. Takushi, H. Otsuka, "Iridoid glucosides from the leaves and stems of *Duranta erecta*"; *Phytochemistry*, **39**, 829-834 (1995).
41. D.L.G. Fromanteau, J.P. Gastmans, S.A. Vestri, V.P. Emerenciano, J.H.G. Borges, "A constraints generator in structural determination by microcomputer"; *Computers and Chemistry*, **17**, 369-378 (1993).
42. W. Bremser, M. Klier, E. Meyer, "Mutual assignment of subspectra and substructures - A way to structure elucidation by ^{13}C NMR spectroscopy"; *Organic Magnetic Resonance*, **7**, 97-106 (1975).
43. S.A.V. Alvarenga, J.P. Gastmans, G.V. Rodrigues, V.P. Emerenciano, "Ditregra - an auxiliary program for structural determination of diterpens"; *Spectroscopy*, **13**, 227-249 (1997).
44. J.P. Gastmans, M.N. Lopes, M. Furlan, V.P. Emerenciano, "L'Etude des signaux de ^{13}C par microordinateur un programme simple et rapide"; *Computers and Chemistry*, **14**, 75-78 (1990).
45. V.P. Emerenciano, A.C. Bussolini, G.V. Rodrigues, M. Furlan, D.L.G. Fromanteau, "A pattern recognition method on ^{13}C NMR spectroscopy of sesquiterpene skeletal types"; *Spectroscopy*, **11**, 95-115 (1993).
46. A.A. Ahmed, A.A. Mahmoud, "Carvotacetone derivatives from the Egyptian plant *Sphaeranthus suaveolens*"; *Phytochemistry*, **45**, 533-536 (1997).

45. V.P. Emerenciano, A.C. Bussolini, G.V. Rodrigues, M. Furlan, D.L.G. Fromanteau, "A pattern recognition method on ^{13}C NMR spectroscopy of sesquiterpene skeletal types"; *Spectroscopy*, **11**, 95-115 (1993).
46. A.A. Ahmed, A.A. Mahmoud, "Carvotacetone derivatives from the Egyptian plant *Sphaeranthus suaveolens*"; *Phytochemistry*, **45**, 533-536 (1997).
47. J. Tian, H. Zhang, H. Sun, L. Pan, P. Yao, D. Chen, "Monoterpenoid glycosides from *Ligustrum robustum*"; *Phytochemistry*, **48**, 1013-1018 (1998).
48. N. Oka, A. Ikegami, M. Ohki, K. Sakata, A. Yagi, N. Watanabe, "Citronellyl disaccharide glycoside as an aroma precursor from Rose flowers"; *Phytochemistry*, **47**, 1527-1530 (1998).
49. K. Gao, W. Wang, Z. Jia, "Coniferyl and sinapyl alcohol derivatives from *Ligularia duciformis*"; *Phytochemistry*, **47**, 269-272 (1998).
50. M. Cueto, J. Darias, "Uncommon tetrahydrofuran monoterpenes from Antarctic *Pantoneura plocamioides*"; *Tetrahedron*, **52**, 5899-5906 (1996).
51. C.M. Passreiter, U. Matthiesen, G. Willuhn, "10-Acetoxy-9-Chloro-8,9-Dehydrothymol and further thymol derivatives from *Arnica sachalinensis*"; *Phytochemistry*, **49**, 777-781 (1998).
52. S. Park, K. Kim, Y. Suzuki, S. Kim, "Metabolism of isopiperitenones in cell suspension culture of *Mentha piperita*"; *Phytochemistry*, **44**, 623-626 (1997).
53. L. Sy, G.D. Brown, "Oxygenated bisabolanes from *Alpinia densibracteata*"; *Phytochemistry*, **45**, 537-544 (1997).
54. M. Ono, Y. Ito, T. Ishikawa, J. Kitajima, Y. Tanaka, Y. Niiho, T. Nohara, "Five new monoterpene glycosides and other compounds from Foeniculi fructus (Fruit of *Foeniculum vulgare* MILLER)"; *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **44**, 337-342 (1996).
55. K. Machida, R. Onodera, K. Furuta, M. Kikuchi, "Studies of the constituents of *Gardenia* species. I. Monoterpenoids from *Gardeniae fructus*"; *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **46**, 1295-1300 (1998).
56. M. Yoshikawa, H. Shimada, M. Saka, S. Yoshizumi, J. Yamahara, H. Matsuda, "Medicinal foodstuffs. V. Moroheiya. (1): Absolute stereostructures of

- corchoionosides A, B, and C, Histamine release inhibitors from the leaves of Vietnamese *Corchorus olitorius* L. (Tiliaceae)"; *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **45**, 464-469 (1997).
57. N. Zhu, N. Sharapin, J. Zhang, "Three glycosides from *Maytemus ilicifolia*"; *Phytochemistry*, **47**, 265-268 (1998).
58. Y. Takeda, H. Zhang, T. Masuda, G. Honda, H. Otsuka, E. Sezik, E. Yesilada, H. Sun, "Megastigmane glucosides from *Stachys byzantina*"; *Phytochemistry*, **44**, 1335-1338 (1997).
59. A.K. Chakravarty, B. Das, K. Masuda, H. Ageta, "Glycoric acid possessing a new 10-normegastigmane skeleton from *Glycosmis arborea*"; *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **44**, 1421-1423 (1996).
60. U. Kastner, J. Breuer, S. Glasl, A. Baumann, W. Robien, J. Jurenitsch, G. Rücker, W. Kubelka, "Guaianolide-endoperoxide and monoterpene-hydroperoxides from *Achillea nobilis*"; *Planta Medica*, **61**, 83-85 (1995).
61. M. Miyazawa, Y. Suzuki, H. Kameoka, "Biotransformation of (-)-cis-myrtanol and (+)-trans-myrtanol by plant pathogenic fungus, *Glomerella cingulata*"; *Phytochemistry*, **45**, 935-944 (1997).
62. H. Lin, H. Ding, T. Wu, P. Wu, "Monoterpene glycosides from *Paeonia suffruticosa*"; *Phytochemistry*, **41**, 237-242 (1996).
63. C.Y. Ragasa, J.A. Rideout, J.O. Sy, D. Alcachupas, V.M.L. Inte, J.C. Coll, "Bioactive monoterpene glycosides from *Erigeron linifolius*"; *Phytochemistry*, **46**, 151-154 (1997).
64. J.A. Marco, J.F. Sanz-Cervera, V. García-Lliso, N. Batlle, "Sesquiterpene lactones from *Artemisia lucentina*"; *Phytochemistry*, **45**, 755-764 (1997).
65. J. Kitajima, C. Okamura, T. Ishikawa, Y. Tanaka, "Monoterpenoid glycosides of *Glehnia littoralis* root and rhizoma"; *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **46**, 1595-1598 (1998).
66. Y. Takeda, Y. Morimoto, T. Matsumoto, C. Ogimi, E. Hirata, A. Takushi, H. Otsuka, "Iridoid glucosides from the leaves and stems of *Duranta erecta*"; *Phytochemistry*, **39**, 829-834 (1995).

67. M. König, K. Seifert, "Iridoid glucosides from *Penstemon ovatus*"; *Planta Medica*, **61**, 82-83 (1995).
68. A. Bianco, M. Guiso, C. Procaccio, M. Nicoletti, M. Serafini, L. Tomassini, "A new methyl-cyclopentanoid monoterpene from *Linaria purpurea*"; *Gazzeta Chimica Italiana*, **127**, 407-409 (1997).
69. W. Zhao, G. Yang, R. Xu, G. Qin, "Three monoterpenes from *Mussaenda pubescens*"; *Phytochemistry*, **41**, 1553-1555 (1996).
70. G.L.V. Poser, J. Schripsema, C.E. Olsen, A.T. Henriques, S.R. Jensen, "2'-Apiosylgardoside, an iridoid glucoside from *Verbenoxylum reitzii*"; *Phytochemistry*, **49**, 1471-1473 (1998).
71. L. Tomassini, S. Foddai, M. Nicoletti, M.F. Cometa, G. Palazzino, C. Galeffi, "Iridoid glucosides from *Viburnum ayavacense*"; *Phytochemistry*, **46**, 901-906 (1997).
72. L. Tomassini, D. Brkic, S. Foddai, M. Nicoletti, "Iridoid glucosides from *Viburnum rhytidophyllum*"; *Phytochemistry*, **44**, 751-754 (1997).
73. M. Guiso, C. Marra, F. Piccioni, M. Nicoletti, "Iridoid and phenylpropanoid glucosides from *Tecoma capensis*"; *Phytochemistry*, **45**, 193-194 (1997).
74. Y. Chen, S. Lin, C. Chein, "Three secoiridoid glucosides from *Jasminum lanceolarium*"; *Phytochemistry*, **44**, 891-896 (1997).
75. M. Hosny, "Secoiridoid glucosides from *Fraxinus oxycarpa*"; *Phytochemistry*, **47**, 1569-1576 (1998).
76. T. Iossifova, B. Vogler, I. Kostova, "Secoiridoid glucosides from *Fraxinus ornus* bark"; *Phytochemistry*, **49**, 1329-1332 (1998).
77. Y.Y. Chan, Y.L. Leu, F.W. Lin, C.Y. Li, Y.C. Wu, L.S. Shi, M.J. Liou, T.S. Wu, "A secoiridoid and other constituents of *Gonocaryum calleryanum*"; *Phytochemistry*, **47**, 1073-1078 (1998).
78. S. Rodriguez, J. Wolfender, K. Hostettmann, G. Odontuya, O. Purev, "Corniculoside, a new biosidic ester secoiridoid from *Halenia corniculata*"; *Helvetica Chimica Acta*, **79**, 363-370 (1996).

79. R.X. Tan, L.D. Kong, H.X. Wei, "Secoiridoid glycosides and an antifungal anthranilate derivative from *Gentiana tibetica*"; *Phytochemistry*, **47**, 1223-1226 (1998).
80. R.X. Tan, J.-L. Wolfender, L.X. Zhang, W.G. Ma, N. Fuzzati, A. Marston, K. Hostettmann, "Acyl secoiridoids and antifungal constituents from *Gentiana macrophylla*"; *Phytochemistry*, **42**, 1305-1314 (1996).
81. R.X. Tan, L.D. Kong, "Secoiridoids from *Gentiana siphonantha*"; *Phytochemistry*, **46**, 1035-1038 (1997).
82. Y. Li, W. Changzeng, J. Zhongjian, "Iridoids in roots of *Pedicularis chinensis*"; *Phytochemistry*, **40**, 491-494 (1995).
83. E. Kanai, K. Machida, M. Kikuchi, "Studies on the constituents of *Catalpa* species. I. Iridoids from *Catalpae fructus*"; *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **44**, 1607-1609 (1996).
84. H. Sudo, T. Ide, H. Otsuka, E. Hirata, A. Takushi, Y. Takeda, "Iridoid glucosides with different acyl moieties from globularinin and globularimin from leaves of *Premna subscandens*"; *Phytochemistry*, **49**, 783-786 (1998).
85. H. Sudo, T. Ide, H. Otsuka, E. Hirata, A. Takushi, Y. Takeda, "10-O-Acylated iridoid glucosides from leaves of *Premna subscandens*"; *Phytochemistry*, **46**, 1231-1236 (1997).
86. A. Bianco, M. Guiso, G. Pellegrini, M. Nicoletti, M. Serafini, "Muralioside, an iridoid from *Cymbalaria muralis*"; *Phytochemistry*, **44**, 1515-1518 (1997).
87. Y. Chen, P. Hsieh, "Secoiridoid glucosides from *Jasminum urophyllum*"; *Phytochemistry*, **46**, 1197-1202 (1997).
88. Y. Takenaka, T. Tanahashi, N. Nagakura, "Five trimeric secoiridoid glucosides from *Jasminum polyanthum*"; *Phytochemistry*, **48**, 317-322 (1998).

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais :

Nome: Marcelo José Pena Ferreira

Local e data de Nascimento: São Paulo, 09 de janeiro de 1976.

Formação Escolar :

Graduação : Bacharelado e Licenciatura em Química, Faculdade de Ciências Exatas e Experimentais, Universidade Mackenzie, São Paulo, 1996.

Ocupação :

Bolsista de pós-graduação, Nível de Mestrado, Agência Financiadora : FAPESP

Publicações :

Em Periódicos :

- V.P. Emerenciano, M.J.P. Ferreira, M.D. Branco, J.E. Dubois, "The application of Bayes' theorem in natural products as a guide for skeletons identification"; *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **40**, 83-92 (1998).
- M.J.P. Ferreira, V.P. Emerenciano, G.A.R. Linia, P. Romoff, P.A.T. Macari, G.V. Rodrigues, "¹³C NMR spectroscopy of monoterpenoids"; *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **33**, 153-206 (1998).
- M.J.P. Ferreira, F.C. Oliveira, G.V. Rodrigues, V.P. Emerenciano, "Applications of artificial intelligence to structure determination of organic compounds. XXI. The MACRONO program - Part II"; *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, submetido (1999).

Em Congressos e Reuniões :

- M.J.P. Ferreira, P.A.T. Macari, G.V. Rodrigues, V.P. Emerenciano, “Determinação estrutural computadorizada de monoterpenos”; I Jornada Científica da FCEE - Universidade Mackenzie - 1996.
- F.C. Oliveira, M.J.P. Ferreira, J.H.G. Borges, G.V. Rodrigues, J.P. Gastmans, V.P. Emerenciano, “Abordagem Computadorizada para atribuição de sinais de RMN ¹³C de sesquiterpenos”; VI Encontro dos Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, 359 (1997).
- M.J.P. Ferreira, P.A.T. Macari, G.V. Rodrigues, V.P. Emerenciano, “Identificação de monoterpenos por métodos computacionais”; I Prêmio do Núcleo de Pesquisa da FCEE - Universidade Mackenzie, 195 (1997).
- V.P. Emerenciano, P.A.T. Macari, S.A.V. Alvarenga, M.J.P. Ferreira, M.G.B. Leite, “Equilíbrio oxidativo entre metabólitos secundários”; 21^a. Reunião Anual da SBQ, PN-181 (1998).
- F.C. Oliveira, M.J.P. Ferreira, G.V. Rodrigues, J.P. Gastmans, V.P. Emerenciano, “Atribuição computadorizada de sinais de RMN ¹³C de monoterpenóides e sesquiterpenóides”; 21^a. Reunião Anual da SBQ, PN-024 (1998).
- M.J.P. Ferreira, F.C. Oliveira, G.V. Rodrigues, V.P. Emerenciano, “Identificação de esqueletos de monoterpenos e sesquiterpenos”; XX RESEM, PN-05 (1998).
- A.C.M. Sobral, P.A.T. Macari, M.J.P. Ferreira, “Identificação dos componentes do óleo essencial de uma espécie de *Eucalyptus*”; II Jornada Científica da FCEE - Universidade Mackenzie, 141 (1998).
- M.J.P. Ferreira, J.R. Toledo, G.V. Rodrigues, V.P. Emerenciano, “H1MACH : Um programa de confrontação espectral de dados de RMN ¹H”; 22^a. Reunião Anual da SBQ, PN-148 (1999).
- F.C. Oliveira, M.J.P. Ferreira, G.V. Rodrigues, V.P. Emerenciano, “Um sistema especialista em determinação estrutural de sesquiterpenos”; 22^a. Reunião Anual da SBQ, PN-181 (1999).