MARIA HELENA BARREIRA LOPES
LICENCIADA EM FARMÁCIA
Assistente da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DAS NAFTOQUINONAS

DE

EUCLEA LANCEOLATA E.MEY ex DC

PORTO
1 9 7 2

MARIA HELENA BARREIRA LOPES
LICENCIADA EM FARMÁCIA
Assistente da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DAS NAFTOQUINONAS

DE

EUCLEA LANCEOLATA E.MEY ex DC

PORTO
1 9 7 2

MARIA HELENA BARREIRA LOPES
Assistente da Faculdade de Ciências
da Universidade do Porto

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DAS NAFTOQUINONAS DE EUCLEA LANCEOLATA E. MEY ex DC.

PORTO
1972

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DAS NAFTOQUINONAS DE EUCLEA LANCEOLATA E.MEY ex DC.

MARIA HELENA BARREIRA LOPES
Assistente da Faculdade de Ciências
da Universidade do Porto

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DAS NAFTOQUINONAS DE EUCLEA LANCEOLATA E.MEY ex DC.

Dissertação da candidatura ao grau de Doutor, apresentada à Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.

Trabalho realizado no Agrupamento Científico
de Farmacognosia
FACULDADE DE FARMÁCIA - UNIVERSIDADE DO PORTO

PORTO
1972

Ao Excelentíssimo Senhor

PROFESSOR DOUTOR ANTÓNIO CORREIA ALVES

AO ILUSTRE CORPO DOCENTE DA

FACULDADE DE FARMÁCIA

DA UNIVERSIDADE DO PORTO

AO ILUSTRE CORPO DOCENTE
DA SECÇÃO DE QUÍMICA DA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DA UNIVERSIDADE DO PORTO

À Memória dos:

PROFESSOR DOUTOR ANTÓNIO DE MENDONÇA MONTEIRO
PROFESSOR DOUTOR HUMBERTO DE ALMEIDA

À MINHA FAMÍLIA

ÍNDICE

PÁGS.

LISTA DE ABREVIATURAS 21

INTRODUÇÃO 23

PARTE I - GENERALIDADES

1 - CARACTERES BOTÂNICOS DAS EBENACEAE
CARACTERÍSTICAS DO GÉNERO EUCLEA
DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA 27

1.1 - Sistemática e caracteres botânicos das Ebenaceae 27
1.2 - Características do género Euclea 28
1.3 - Espécies de Euclea existentes em Angola 28
1.4 - Características botânicas, nomes vernáculos e usos na medicina indígena da espécie Euclea lanceolata E. Mey ex Dc. 29

2 - COMPOSTOS NAFTOQUINÓNICOS ISOLADOS DAS EBENACEAE. ESTUDOS PUBLICADOS SOBRE ESPÉCIES DE EUCLEA 30

3 - MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO DE NAFTOQUINONAS 67

3.1 - Pesquisa e extracção de naftoquinonas 67
3.2 - Separação e purificação de naftoquinonas 73
3.2.1 - Separação de quinonas com grupos hidroxilo. Fraccionamento do extracto a diferentes valores de pH 74
3.2.2 - Cromatografia 75

PÁGS.

a - Cromatografia em coluna 75

b - Cromatografia em camada fina 77

3.2.3 - Cristalização 78

3.3 - Critérios de pureza 78

4 - MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS NA IDENTIFICAÇÃO DE NAFTOQUINONAS 78

4.1 - Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível 80

4.2 - Espectrofotometria na região do infravermelho ... 91

4.2.1 - Vibrações fundamentais 91

4.2.2 - Frequências de grupos 91

4.2.3 - Absorção de grupos característicos das naftoquinonas 92

4.2.3.1 - Vibrações de frequência do grupo carbonilo 93

4.2.3.2 - Vibrações de frequência do grupo hidroxilo 97

4.2.3.3 - Outras zonas de absorção das naftoquinonas 100

4.3 - Espectrometria de massa 100

4.3.1 - Aplicações analíticas 101

4.3.2 - Aplicações na determinação de estruturas. 101

4.3.3 - Espectro de massa 102

4.3.4 - Espectros de massa de naftoquinonas 103

4.3.4.1 - Espectros de massa da 1,4-naftoquinona e de alguns derivados . 103

4.3.4.2 - Espectros de massa da 1,2-naftoquinona 115

4.3.4.3 - Espectros de massa de binaftoquinonas 116

4.4 - Espectrometria de ressonância magnética nuclear (R.M.N.) 125

4.4.1 - Generalidades 125

PÁGS.

4.4.2 - Desvio químico ou deslocamento químico . 127
4.4.3 - Acoplamento de spins 128
4.4.4 - Desacoplamento de spins 129
4.4.5 - Aplicações da R.M.N. 129
4.4.6 - Ressonância magnética nuclear das naftoquinonas 130
4.4.6.1 - 1,4-naftoquinona e derivados de substituição 130
4.4.6.2 - Naftazarina e derivados de substituição 133
4.4.6.3 - Factores que influem nos desvios químicos 137
4.4.6.4 - Espectros de R.M.N. de 1,2-naftoquinonas 143
4.5 - Métodos químicos 144
4.5.1 - Reacções de degradação 144
4.5.2 - Obtenção de derivados 145
4.5.2.1 - Metilação. Obtenção de éteres metílicos 146
4.5.2.2 - Obtenção de éteres trimetilsilílicos 148
4.5.2.3 - Acetilação 149

PÁGS.

P A R T E II - P A R T E E X P E R I M E N T A L

1 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 153

1.1 - Estudo da Quinona 1 (8,8'-diidroxi-4,4'-dimetoxi--6,6'-dimetil-2,2'-bis-naftil-1,1'-quinona) 154
1.2 - Estudo da Quinona 2 (7-metiljuglona) 157
1.3 - Estudo da Quinona 3 (eucleína) 164
1.4 - Estudo da Quinona 4 (mamegaquinona) 174
1.5 - Estudo da Quinona 5 (Quinona A) 181
1.6 - Estudo da Quinona 6 (hidroxidiospirina) (Quinona B) 184
1.7 - Estudo da Quinona 7 (Quinona C) 194

2 - PROTOCOLO DA EXTRACÇÃO E ISOLAMENTO DAS NAFTOQUINONAS .. 201

2.1 - Material vegetal utilizado 201
2.2 - Extracção e isolamento das naftoquinonas 201
2.2.1 - Obtenção do extracto clorofórmico 201
2.2.1.1 - Isolamento da 8,8'-diidroxi-4,4'--dimetoxi-6,6'-dimetil-2,2'-bis--naftil-1,1'-quinona 203
2.2.1.2 - Isolamento da 2-metilnaftazarina 204
2.2.1.3 - Isolamento da 7-metiljuglona ... 205
2.2.1.4 - Isolamento da eucleína 207
2.2.2 - Obtenção do extracto clorofórmico ácido .. 208
2.2.2.1 - Isolamento da 2-metilnaftazarina 209
2.2.2.2 - Isolamento da 7-metiljuglona ... 209
2.2.2.3 - Isolamento da mamegaquinona 209
2.2.2.4 - Isolamento das quinonas A,B e C. 211
2.3 - Notas sobre os métodos de análise utilizados 214
2.4 - Conclusões 216
B I B L I O G R A F I A 217

LISTA DE ABREVIATURAS

C.p.s.	Ciclos por segundo
Et	Etilo
I. V.	Infravermelho
J	Constante de acoplamento (cps)
Me	Metilo
p. f.	Ponto de fusão
p p m	Partes por milhão
R. M. N.	Ressonância magnética nuclear
U. V.	Ultravioleta
ε	Absorbência específica molar
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência
log	Logaritmos decimais
$\sim$	Inflexão

INTRODUÇÃO

A química dos compostos naturais, dado o seu carácter extremamente variado e complexo, parece oferecer possibilidades sem fim.

O conhecimento da origem e das funções desempenhadas nos próprios organismos que os produzam, a determinação das estruturas, a biossíntese e a obtenção sintética, o comportamento químico e mesmo a acção farmacológica destas substâncias são um vasto e fascinante campo aberto à investigação.

Entre os produtos naturais, as quinonas ocupam, hoje, a atenção dos fitoquímicos de várias escolas, interessados não só pela presença destas substâncias em quase todas as formas de vida, mas também pela sua influência nos fenómenos metabólicos.

Após a descoberta da vitamina K (filoquinona) e de outras quinonas, como as ubiquinonas, as plastoquinonas e as α, β e γ tocoferilquinonas, verifica-se que, na realidade, estas substâncias possuem funções que as colocam em lugar proeminente no campo da Bioquímica.

Justificada parece, pois, a escolha de uma investigação sobre naftoquinonas para este trabalho, acrescendo-se, ainda, que, assim, se dá um contributo para o conhecimento químico de uma espécie botânica da flora de uma das nossas províncias ultramarinas.

Dividiu-se este trabalho em três partes.

Numa primeira parte, mais geral, procurou-se indicar, além das características da espécie botânica utilizada, os processos de extracção e de obtenção das quinonas isoladas e puras, assim como os métodos físico-químicos que permitem, hoje, chegar ao conhecimento das respectivas estruturas.

A segunda parte engloba o enunciado das características reveladas pelas várias naftoquinonas isoladas neste trabalho, bem como a discussão do processo através do qual, e mediante os resultados obtidos, se conseguiu identificar esses compostos.

Esta segunda parte, juntamente com a terceira na qual se descrevem os processos de extracção e isolamento das naftoquinonas encontradas na planta em estudo constituem, assim, o contributo original.

Este trabalho não ficaria, porém, completo se nele não manifestasse a minha gratidão a todos quantos contribuiram de algum modo para a sua realização.

Ao Exmo. Senhor Professor Doutor António Correia Alves quero expressar a minha maior gratidão por se ter dignado dirigir este trabalho, concedendo-me constante encorajamento e orientação e ainda porque, na qualidade de Director do Agrupamento Científico de Farmacognosia da Faculdade de Farmácia, permitiu aí a sua realização. Neste agradecimento envolvo também a sua equipa de investigação, especialmente as colegas Doutora Margarida A. Ferreira e Dr.ª Maria Áurea C. Costa pela ajuda permanente e pela compreensão e amizade que sempre me dispensaram.

Aos Ex^{mos}. Senhores Professores Doutores Alberto Carlos de Brito, João Luís Leão de Oliveira Cabral e Fernando Pinto Serrão que, como Directores do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências, me concederam sempre as facilidades necessárias para poder realizar este trabalho quero expressar, também, os meus agradecimentos mais sinceros.

Ao Exmo. Senhor Professor Doutor Joaquim de Barros Polónia estou profundamente reconhecida pela amizade e encorajamento que me dispensou e ainda a gentileza de me ter permitido a utilização da aparelhagem do Laboratório de Química Orgânica.

Ao Exmo. Senhor Professor Doutor Luís Vasco Nogueira Prista o meu reconhecimento por me ter iniciado na investigação fitoquímica.

Aos Senhores Professores Doutor Victor Simões Gil da Faculdade de Ciências de Coimbra, Dr. R. W. Oliver da Universidade de Salford, Inglaterra, e Doutora Margarida A. Ferreira da Faculdade de Farmácia do Porto, reconhecidamente agradeço a realização dos espectros de R.M.N., de massa, de U.V. e de I.V., respectivamente.

P A R T E I

G E N E R A L I D A D E S

1 - CARACTERES BOTÂNICOS DAS EBENACEAE
CARACTERÍSTICAS DO GÉNERO EUCLEA
DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA

1.1 - SISTEMÁTICA E CARACTERES BOTÂNICOS DAS EBENACEAE.

A família das EBENACEAE, pertencente à ordem das DIOSPIRALES,[1] consta de um número reduzido de géneros, mas é composta por mais de 500 espécies largamente distribuídas por muitas zonas do globo. Encontram-se descritos 4 géneros:[2,3] Diospyros, Euclea, Maba e Royena, sendo o género Diospyros o mais difundido, o que maior número de espécies contém e, por tal motivo, o que tem sido objecto de mais intensa investigação fitoquímica.

As EBENAGEAE[4,5,6] são arbustos ou árvores de madeira geralmente dura, muitas vezes de cor negra, que se designa por ébano.

As folhas são alternas, por vezes opostas, simples, inteiras, de pecíolo curto, podendo ser persistentes ou caducas.

A inflorescência é curta, lateral ou axilar, de flores geralmente pequenas, brancas, amarelas ou vermelhas, dióicas, raramente hermafroditas ou poligâmicas. O cálice é inferior, gamossépalo, podendo ser constituído por três a seis lobos. A corola é gamopétala, de forma diversa, tubular, campanulada, e com três a seis lobos, como o cálice.

Os estâmes são indefinidos, inseridos na base da corola e no meio, em algumas espécies, possuindo anteras estreitas, lineares ou lanceoladas, enquanto que os filetes são geralmente curtos, e unidos pela base. O ovário é solitário e séssil.

Os estigmas são emarginados ou puntiformes e os óvulos, em número de 4 a 10, solitários ou aos pares, são pendentes e anátropos.

Têm frutos coriáceos ou carnudos, indeiscentes, por vezes comestíveis.

As sementes,de 1 a 8, são pendentes e globosas, com albúmen cartilaginoso ou duro. O embrião é pequeno, os cotilédones são foliáceos e ovais e a radícula é superior.

1.2 - CARACTERÍSTICAS DO GÉNERO EUCLEA

Este género, pertencente à flora do Continente Africano,[4] é formado por arbustos de folhas persistentes ou por pequenas árvores, com folhas opostas e alternas raramente ternárias e com flores pequenas, dióicas, por vezes polígâmicas.

O cálice é campanulado, com lobos ovais ou deltóides e a corola é igualmente campanulada com lobos ovais ou arredondados.

As flores femininas apresentam um número variável de estâmes geralmente de 10 a 22.

O ovário é simples, os estiletes são glabros e os óvulos em número de 4.

Os frutos são indeiscentes e as sementes globosas têm quase sempre a marcá-las, exteriormente, 3 sulcos longitudinais.

1.3 - ESPÉCIES DE EUCLEA EXISTENTES EM ANGOLA

O género Euclea é constituído por várias espécies, algumas das quais existem em Angola.[7]

Na Agronomia Angolana[7] estão descritas as espécies seguintes:

Euclea pseudebenus	E. Mey
Euclea lanceolata	E. Mey
Euclea multiflora	Hiern
Euclea dekindtii	Guerke
Euclea angolensis	Guerke
Euclea huilensis	Guerke

Recentemente, verificou-se que também existe em Angola a espécie Euclea natalensis A. DC.

Outras espécies há, porém, algumas com aplicações medicinais, mas que não se encontram descritas como existentes em Angola.[8] Tais são:

Euclea coriacea,	A. DC.
Euclea daphnoides,	Hiern
Euclea divinorum,	Hiern
Euclea frutuosa,	Hiern
Euclea natalensis,	A. DC.
Euclea ovata,	Burch.
Euclea schimperi,	Dandy
Euclea undulata,	Thunb.
Euclea bilocularis,	Hiern
Euclea kellau,	Hochst.

1.4 - CARACTERÍSTICAS BOTÂNICAS, NOMES VERNÁCULOS E USOS NA MEDICINA INDÍGENA DA ESPÉCIE EUCLEA LANCEOLATA

Esta espécie[7] apresenta-se como arbusto de pequena envergadura e muito ramificado, ou como árvore que raras vezes atinge 7 metros de altura.

Encontra-se dispersa em terrenos pobres e infrutíferos, principalmente nas matas do planalto de Malanje, no Bié e na Huíla, sendo exactamente desta última região o material que serviu para o nosso trabalho.

Tem folhagem densa, persistente e de um verde carregado, o que a torna notada visto a maior parte das plantas da região terem folhas caducas ou marcescentes.

Estas são alternas ou opostas, coriáceas, lanceoladas ou elípticas, apresentando, por vezes, as margens onduladas.

Tem flores dióicas e os frutos são de cor arroxeada e comestíveis, contendo só uma semente.

Os indígenas angolanos, que a utilizam para fins medicinais, designam-na de várias maneiras conforme as etnias e as regiões.[7] Assim é designada por:

Mboto ou Embot- ou Jimboto (Umbundu) - Benguela a Moçâmedes.
Mumboto (Umbundu) - Benguela e Catengue
Antinum ou Otinu (Ganguela) - Vila da Ponte
OMoKunia ou Omunime (Lunyaneka) - Huíla, Chela
Omonyime ou Otyntiko (Lunyaneka) - Huíla
Omundine ou Otyime ou Mukunhantinu - Moçâmedes, Vila Arriaga, Huíla
Ovingongolo - Huíla

Certas tríbus utilizam infusos e decoctos das cascas das raízes de Euclea lanceolata,[8] como purgativos.

As cascas têm de ser prèviamente torradas, pois que, de contrário, o infuso é de tal modo drástico que pode provocar a morte.

O fruto também tem os mesmos efeitos e deve ser administrado com certos cuidados, visto que já tem originado envenenamentos.

Outras tríbus empregam-na como anti-reumático.

É interessante observar que há notícias de que na Europa a planta é utilizada como remédio para diabetes, se bem que não se conheçam detalhes sobre o assunto.

As aplicações medicinais não são, todavia, as únicas referidas na literatura. Há indicações sobre o uso desta planta na curtimenta de couros e na Tanzânia um corante negro dela extraído é utilizado em tinturaria.

2 - COMPOSTOS NAFTOQUINÓNICOS ISOLADOS DAS EBENACEAE. ESTUDOS PUBLICADOS SOBRE ESPÉCIES DE EUCLEA.

A família das EBENACEAE, se bem que uma das mais pequenas entre as plantas florais, é muito rica em pigmentos naftoquinónicos e outros derivados do naftaleno, especialmente o género Diospyros, do qual já foram isolados mais de vinte naftoquinonas.

Se bem que, até 1966, apenas estivessem descritos o isolamento da plumbagina em D. mespiliformis, D. xanthoclamys e D. maritima[9] (R. Paris e Moyse - Mignon, 1949), da 7 - metiljuglone em D. hebecarpa[10] (Cooke, Dowd e Webb, 1952) e de outra naftoquinona em D. tricolor[11] (R.

Paris e Nogueira Prista), é na realidade a partir dessa data que estes estudos se têm vindo a desenvolver duma maneira notável.

O género Diospyros tem sido objecto de uma investigação intensa, sendo de realçar os importantes trabalhos de THOMSON, na Escócia, de NATORI, no Japão, e de SIDHU e SANKARAM, na India. Estes cientistas e os seus colaboradores têm vindo a contribuir, duma maneira decisiva, para a descoberta e a determinação das estruturas de muitos destes pigmentos.

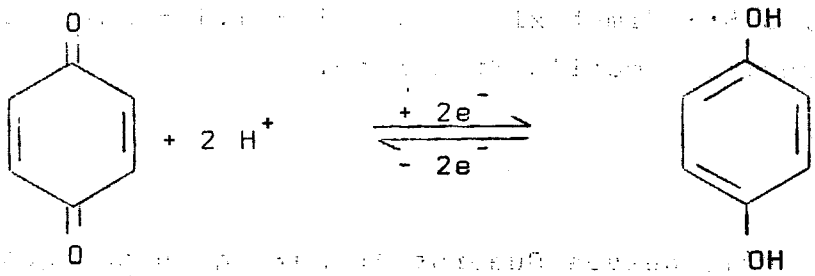
O Agrupamento Científico de Farmacognosia da Faculdade de Farmácia do Porto tem-se dedicado também ao estudo de várias espécies de Diospyros de Angola, nomeadamente, D. lycioides[12,13] e D. heterotricha,[14,15,16] donde foram já isolados 6 e 5 pigmentos naftoquinónicos, respectivamente.

Em 1971 a equipa japonesa do Professor Natori publicou um trabalho sobre o isolamento e identificação de naftoquinonas na espécie Maba buxifolia.[17]

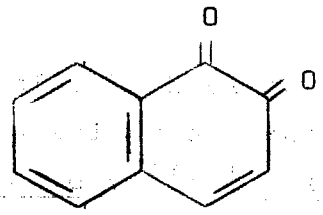
O género Euclea começou a ser estudado no Agrupamento de Farmacognosia, tendo já sido publicado um trabalho[18] por CORREIA ALVES, A. CRUZ COSTA e MARGARIDA A. FERREIRA, em que estes investigadores dão notícias do isolamento e caracterização da 5,8 - diidroxi - 2 - metil - 1,4 - naftoquinona (2 - metilnaftazarina) na Euclea lanceolata.

Além de naftoquinonas, também já foram isolados e caracterizados os produtos da sua redução - naftóis, como o diospirol e outros.

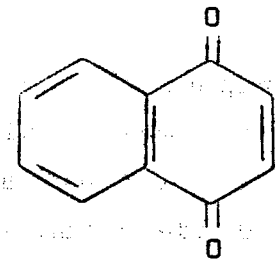
Isto não surpreende, visto que foi observado, anteriormente, em muitas outras espécies, a presença de quinonas e dos respectivos quinóis, sendo até este um factor contribuinte para a validade da hipótese de que, devido à grande facilidade de redução e de re-oxidação destes substâncias, elas desempenhem um papel relevante nos processos vitais de oxidação - redução observados nos organismos vivos.



As naftoquinonas até agora identificadas nesta família são fundamentalmente derivadas da orto-naftoquinona ou 1,2 - naftoquinona (I) e da para-naftoquinona ou 1,4 - naftoquinona (II), cujos núcleos aparecem diferentemente substituídos, contando-se como principais substituintes grupos hidroxilo, metilo, metoxilo e cloro (3 cloro plumbagina).



(I)



(II)

Foram também isolados vários dímeros simétricos e assimétricos, uma triquinona (xillospirina) e um composto tetrâmero (bis-isodiospirina).

Até ao fim do ano de 1971, as naftoquinonas isoladas e identificadas nas EBENACEAE de que temos dados bibliográficos estão agrupadas nos Quadros I e II, onde, além das respectivas fórmulas de estrutura e da indicação da espécie de que foram isoladas, procuramos reunir as características físicas e espectrais mais importantes que levaram ao conhecimento e determinação das respectivas estruturas.(*)

No Quadro III estão reunidos os fenóis, aldeídos e outros derivados do naftaleno também isolados e identificados nessa família botânica.

Indicamos assim: Orto-naftoquinona: 8 - metoxi - 3 - metiljuglona; Para-naftoquinonas: 7-metiljuglona; 3 - metoxi - 7 - metiljuglona; éter metílico da plumbagina; 6 - hidroxi - 5 - metoxi - 2 metil - 1,4 naftoquinona; 5,6 - dimetoxi - 2 metil - 1,4 - naftoquinona; éter metílico da droserona; 2 - metilnaftazarina.

(*) - Incluimos, também, nesses Quadros as naftoquinonas que isolamos e identificamos no presente trabalho.

Dímeros da 7 - metiljuglona: isodiospirina, diospirina, neodiospirina, mamegaquinona e eucleína.

Dímeros da plumbagina: maritinona, eliptinona.

Dímeros da 7 metiljuglona e da 2 - metilnaftazarina: 8'-hidroxiisodiospirina, hidroxidiospirina.

Trímero da 7 - metiljuglona: xilospirina

Tetrâmero da 7-metiljuglona: bis - isodiospirina

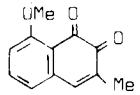
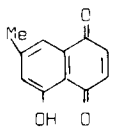
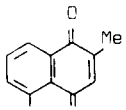
Pigmento azul de MUSGRAVE e SKOYLES: 8,8'-diidroxi - 4,4' - dimetoxi - 6,6' - dimetil - 2,2'-bis-naftil - 1,1' - quinona.

E ainda: um bis-naftol o diospirol, vários outros naftóis, β-- naftaldeídos e outros derivados do naftaleno.

QUADRO I

NAFTOQUINONAS ISOLADAS DE EBENACEAE

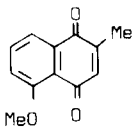
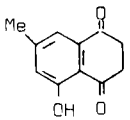
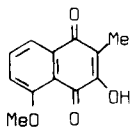
MONÔMEROS

Espécie	Quinona	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	I.V. $\nu_{max.}^{KBr}$: cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N. (valores τ)	Bibli.
Diospyros D.melanoxylon	3-metil-8-metoxi- -1,2-naftoquinona	 $C_{12}H_{10}O_3$	144°	217,241,427	1675,1650, 1580,1565,1465, 910,825,775.		CH_3(C-3) τ = 7,97 H(C-4) τ = 2,86 vinílico H - Ar : ABX 1H(C-5) τ = 3 1H(C-7) τ = 3,13 1H(C-6) τ = 2,47 OCH_3(C-8)	19 20
Diospyros Euclea Maba D.lycicides D.ebenum D.chloroxylon D.lotus D.hebecarpa D.melanoxylon M.buxifolia E.lanceolata	7-metiljuglona (ramentaceona)	 $C_{11}H_8O_3$	125,5 - 126,5	218,253,424 $\lambda_{max.}^{EtOH/OH^-}$:223, 264,292 (∿), 539	1663,1635, 1585.	m/e 190 189 188(M) 187 I % 18 16 100 20 m/e 173 160 135 134 I % 9 25 11 51 m/e 133 132 131 106 105 I % 8 42 36 30 6 m/e 104 103 85 83 78 I % 9 9 6 8 8 m/e 77 63 57 52 51 I % 16 6 6 6 10	1H(C-2)(s)τ = 3,02 1H(C-3)(s)τ = 3,02 1H(C-6)τ=2,86(d,J1,5H_z) 1H(C-8)τ=2,50(d,J1,5H_z) OH(C-5)(s)τ = - 1,91 CH_3(C-7)(s)τ = 7,04	10 20 21 22 23 24 25 59
Diospyros D.hebecarpa D.ebenum D.mespiliformis D.maritima D.siamang(= D. elliptifolia) D.xanthoclamis	2-metiljuglona (plumbagina)	 $C_{11}H_8O_3$	77	220,266, 418	1659,1637, 1602.	m/e 189 188(M) 173 160 I % 14 100 20,5 17 m/e 145 132 131 121 I % 3 9,5 14 8,5 m/e 120 92 77 64 I % 14 13 5 5,5 m/e 63 51 I % 9 5	1H(C-3)τ=3,34(q,J1,5H_z) 1H(C-6)τ=2,93(d) 1H(C-7)τ=2,61(d) 1H(C-8)τ=2,53(d) OH(C-5)(s)τ = - 1,73 CH_3(C-2)τ=7,87(d,J1,5H_z)	9,10 19,20 21, 26,27 28,29 30

QUADRO I

NAFTOQUINONAS ISOLADAS DE EBENACEAE

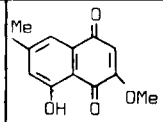
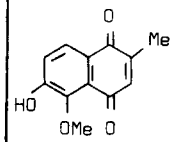
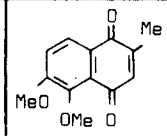
MONÓMEROS

Espécie	Quinona	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda^{EtOH}_{max.}$: nm	I.V. $\nu^{KBr}_{max.}$: cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Diospyros D.melanoxylon	2-metil-5-metoxi-1,4-naftoquinona (Éter metílico da plumbagina)	 $C_{12}H_{10}O_3$	94	209,250, 394.	1650,1620, 1465,895,880 820,795		CH_3(C-2) τ = 7,90(d) H(C-3) (q) 3H - Ar : A,B,X valores de τ ≈ aos da juglona	19,20
Diospyros D.ebenum	Hidrojuglona	 $C_{11}H_{10}O_3$						20 31
Diospyros D.melanoxylon	2-metil-3-hidroxi-5-metoxi-1,4-naftoquinona (Éter metílico da droserona)	 $C_{12}H_{10}O_4$	173 - 174	202,228, 277,376.	$\lambda^{CHCl_3}_{max.}$:3380, 1653(∿),1645, 1582,1470, 820,795.		CH_3(C-2)(s)τ = 7,98 Ausência de H vinílo OCH_3 em peri OH(C-3) τ = 2,31(não em peri) 1H(C-6) τ = 2,80(q,$J_{6,7}$=7c.p.s.) 1H(C-8) τ = 2,24(q,$J_{7,8}$=7,5c.p.s) 1H(C-7) τ = 2,35 (t)	19,20 32,

QUADRO I

NAFTOQUINONAS ISOLADAS DE EBENACEAE

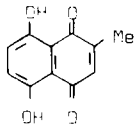
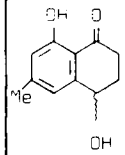
MONÓMEROS

Espécie	Quinona	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	I.V. $\nu_{max.}^{KBr}$: cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N. (valores de τ)	Biblio.
Diospyros D.kaki	3-metoxi- 7-metiljuglona	 $C_{12}H_{10}O_4$	209 - 210	$\lambda_{max.}^{CHCl_3}$:249, 290,420	1655(∿),1638, 1599		1H(C-2) τ = 3,84(s) 1H(C-6) τ = 2,89(d,J 1,5 H_z) 1H(C-8) τ = 2,48(d,J 1,5 H_z) OMe(C-3) τ = 6,07(s) OH(C-5) τ = - 1,80 CH_3(C-7) τ = 7,56(s)	21
Diospyros D.melanoxylon D.discolor	6-hidroxi-5-metoxi- 2-metil-1,4- naftoquinona (Diomelquinona A)	 $C_{12}H_{10}O_4$	152 - 153	216,259,308, 543,5. $\lambda_{max.}^{EtOH/OH^-}$:202 226,256,308, 544.	$\nu_{max.}^{CCl_4}$:3505, 1660,1630,1478, 1430,1375,1350, 1295,1280,1255, 1200,1160,1125, 1045,955,895, 880,650.	218 (M)	$CDCl_3$Varian A 60 TMS 3H(CH_3)(C-2)τ=7,70(d,J2H_z) OCH_3(C-5)τ=5,92(s) 1H(OH)(C-6)τ=3,20(m) 1H-Ar. τ=2,75(d,J8H_z) 1H-Ar. τ=2,00(d,J8H_z)	19,20 33,34 35
Diospyros D.melanoxylon D.discolor	5,6-dimetoxi- 2-metil-1,4- -naftoquinona	 $C_{13}H_{12}O_4$	184 - 185	214,260, 395.	$\nu_{max.}^{CHCl_3}$: 1655,1625		H - vinílico τ= 3,34(q) H-Ar: A,B 1H(C-7)τ=2,90 } o acopl. 1H(C-8)τ=2,11 } $J_{7,8}$=8 c.p.s.	20 33

QUADRO I

NAFTOQUINONAS ISOLADAS DE EBENACEAE

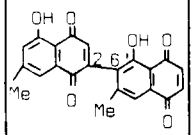
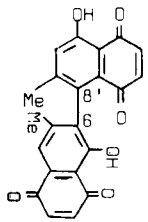
MONÓMEROS

Espécie	Quinona	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	I.V. $\nu_{max.}^{KBr}$: cm^{-1}	Espectro de massa		R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Diospyros Euclea D.lycioides D.heterotricha E.lanceolata	2-metil-naftazarina	 $C_{11}H_8O_4$	174 - 175	214,278,480,512,550. $\lambda_{max.}^{EtOH/OH^-}$:298, 580,618.	1612,1580,1455,1410,1375,1350,1310,1270,1240,1210,1170,1130,1030,1010,940,910,850.	m/e m/e	(M^+) (M-CO) 204 176 (M-2 CO) [M-(2 CO+C H= C-CH_3)] 148 108	CH_3(C-2) τ=7,26(d,J1,5c.p.s.) 1H(C-3) τ = 3,12(s) 1H(C-6) τ = 2,82(s) H (C-7) τ = 2,83(s)	18 36 37
Diospyros D.japonica D.kaki var.Sylvestris	4,8-diidroxi -6-metil-1-tetralona (Shinanolona)	 $C_{11}H_{11}O_3$	110 - 111	218,268,333	3260,3160,2920,1635 (∿),1336,1260,1195,845,820.	m/e m/e m/e	(M^+) (M - CH_3) 192 177 (M - H_2O)(M - CO) 174 164 (M - C_3H_5O) 135	OH(C-8) τ = - 2,18 s CH_3(C-6) τ = 7,64 s OH(C-4) τ = 5,13(d,J5H_z) 2H-Ar (C-5) τ = 3,25; (C-7) τ = 3,12 m-acop. 2H(C-2) τ = 8-7,6(m) 2H(C-3) τ = 7,6-6,7(m)	38
Diospyros D.maritima	isoshinanolona								38

QUADRO II

NAFTOQUINONAS ISOLADAS DE EBENACEAE

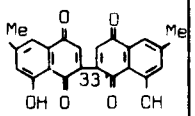
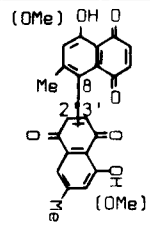
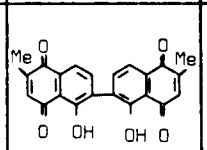
DÍMEROS

Espécie	Quinona	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. EtOH $\lambda_{max.}$: nm	I.V. KBr $\nu_{max.}$: cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Diospyros D.montana D.chloroxylon D.mespilisformis	Diospirina	 $C_{22}H_{14}O_6$	258	223,254, 438	1664,1634, 1590.	m/e 376 375 374(M)361 359 I % 72 44 100 16 32 m/e 357 356 346 345 331 I % 17 19 8 9 15 m/e 329 328 319 318 317 303 I % 14 16 7 7 7 7 m/e 302 301 300 292 275 189 I % 7 7 7 6 6 7 m/e 187 186 185 178 165 163 I % 13 15 10 5 8 9 m/e 153 152 147 135 134 131 115 I % 8 7 10 10 10 11 7 m/e 106 104 103 97 95 91 83 81 I % 12 8 7 6 7 14 8 8 m/e 77 76 69 57 55 50 45 44 I % 13 12 11 14 17 10 12 14 m/e 43 41 39 I % 14 17 12	1H(C-2)(s)τ=3,31 1H(C-2)(s)τ=3,19 1H(C-3)(s)τ=3,19 3H(C-5)(s)τ=6,02 e 6,35 1H(C-6)(d,J=1,5H_z)τ=2,95 3H(C-7)(s)τ=7,53 e 7,74 1H(C-8)(d,J=1,5H_z)τ=2,48 1H(C-8)(s) τ=2,26	20 39 40 41 42 43 44
Diospyros Maba D.mespilisformis D.virginiana D.chloroxylon D.lotus D.japonica D.morrisiana D.lycioides Maba buxifolia	Isodiospirina	 $C_{22}H_{14}O_6$	226 - 228 (dec)	221,254, 436	1662,1640 1585.	m/e 376 375 374(M)361 359 I % 10 28 100 5 60 m/e 357 356 346 345 341 I % 12 6 7 10 6 m/e 339 331 329 328 319 318 I % 5 13 7,5 5 10 2 m/e 303 292 275 189 187 165 I % 4,5 3,5 3 5 7,5 4 m/e 163 152 139 115 89 80 I % 4 4 4 5 4 15 m/e 79 78 77 76 69 63 I % 20 6,5 11 5 3 6 m/e 57 56 55 51 43 I % 10 7 4 6,5 10 m/e 41 39 I % 11 11	1H(C-2) (d,J10)τ=3,23 1H(C-2)(s) τ=3,02 1H(C-3) (d,J10)τ=3,06 1H(C-3)(s) τ= 3,02 OH(C-5)(s) τ=-2,12 OH(C-5)(s) τ=-2,50 1H(C-6)(s) τ= 2,65 3H(C-7)(s) τ= 7,95 3H(C-7)(s) τ= 7,98 1H(C-8)(s) τ= 2,33	12,20 38,41 45 46

QUADRO II

NAFTOQUINONAS ISOLADAS DE EBENACEAE

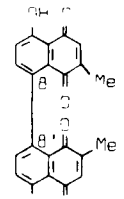
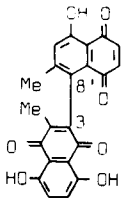
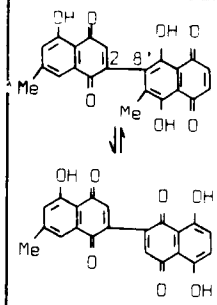
DÍMEROS

Espécie	Quinona	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	I.V. $\nu_{max.}^{KBr}$: cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Diospyros Euclea D.lotus E.lanceolata	**Mamegaquinona**	 $C_{22}H_{14}O_6$	253	$\lambda_{max.}^{dioxano}$: 253, 275,434 $\lambda_{max.}^{CHCl_3}$: 256, 445.	1655,1621 (∿) 1578,1380, 1304(∿),1254, 1217(∿),1178, 1137,863, 740.	m/e 376 375 374(M) 358 I % 10 27 100 9 m/e 357 346 319 318 317 I % 37 9 6 30 25 m/e 303 291 290 289 262 I % 10 7 30 6 11 m/e 261 219 189 187 156 135 I % 9 7 5 12 6 10 m/e 134 133 128 107 106 105 I % 20 6 6 7 43 7 m/e 85 83 78 77 76 71 69 63 I % 7 8 18 23 6 11 7 7 m/e 57 55 53 52 51 I % 20 8 6 20 20	1H(C-2)(s) τ = 2,82 1H(C-6)(d,J=0,8) τ = 2,78 3H(C-7)(s) τ = 7,49 1H(C-8)(d,J=0,8) τ = 2,37 OH(C-5)	20 46 47 59
Diospyros D.kaki	Neodiospirina e Éter dimetílico		245-247	253,404	1660,1621, 1602.		1H(C-2)(d,J=10) τ = 3,43 1H(C-2)(s) τ = 3,55 1H(C-3)(d,J=10) τ = 3,29 3H(C-5)(OCH_3)(s) τ = 6,01 3H(C-5)(OCH_3)(s) τ = 6,09 1H(C-6) (s) τ = 2,82 1H(C-6)(d,J=1,5) τ = 2,94 3H(c-7) (s) τ = 7,70 3H(C-7) (s) τ = 7,51 1H(C-8)(d,J=1,5) τ = 2,44	21
Diospyros D.siamang = D.elliptifolia D.ehretioides= D.mollis	**Elliptinona**	 $C_{22}H_{14}O_6$	subl. >290 dec. >310	$\lambda_{max.}^{MeOH}$: 230, 263,443	1667,1645, 1607,1470,1422, 1370,1358,1263, 1136,1032,990, 908,845,790, 742.	m/e 376 375 374(M) 361 359 I % 21 25 100 6 2,5 m/e 357 356 346 345 331 I % 9 4,5 5 3 7,5 m/e 329 328 318 306 303 278 I % 3 5 3 2,5 3 12 m/e 187 165 153 139 126 97 I % 3,5 7,5 11 5 4 3 m/e 73 71 69 60 57 55 I % 6 7,5 11 9 11 9	1H-Ar(d) τ=1,87(1,93) 1H-Ar(d) o-acop. τ=2,21(2,42) 1H - Vinil. (q) τ = 3,3	20 47

QUADRO II

NAFTOQUINONAS ISOLADAS DE EBENACEAE

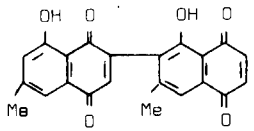
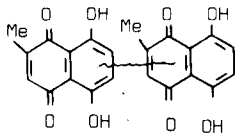
DÍMEROS

Espécie	Quinona	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	I.V. $\nu_{max.}^{KBr}$: cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Diospyros D.kaki D.maritima	Maritinona	 $C_{22}H_{14}O_6$	195	264,436	1656 (ω), 1647,1614	M^+ 374	6H(2CH$_3$)(C-2)(d,J1,5) τ=8,01 2H(C-3)(d,J1,5) τ= 3,24 2(OH)(C-5)(s) τ=-2,36 2H(C-6)(d,J9) τ= 2,90 2H(C-7)(d,J9) τ= 2,81	21
Diospyros Maba D.kaki M.buxifolia	8'-hidroxi- isodiospirina	 $C_{22}H_{14}O_7$	275-277	$\lambda_{max.}^{CHCl_3}$: 253, 300,434,460, 484,514,554	1670 (ω),1640 1600	M^+ 390	1H(C-2)(d,J10) τ= 3,29 3H(C-2)(s) τ= 8,15 1H(C-3)(d,J10) τ= 3,10 1(OH)(C-5)(s) τ=-2,35 1(OH)(C-5)(s) τ=-2,22 3H(C-7) (s) τ= 7,82 1(OH)(C-8)(s) τ=-2,18	21
Diospyros Euclea D.montana E.lanceolata	8'-hidroxi- diospirina	 $C_{22}H_{14}O_7$	261-262	245,291,305, 420,450,488, 520,554.	1670,1645,1622, 1610.	M^+ 390	3H(s) τ = 7,76 3H(s) τ = 7,48 1H(s) τ = 2,93 1H(d,J =1,5H$_z$) τ = 2,73 2H(s) τ = 2,47 1H(d,J =1,5H$_z$) τ = 2,37	48 59

QUADRO II

NAFTOQUINONAS ISOLADAS DE EBENACEAE

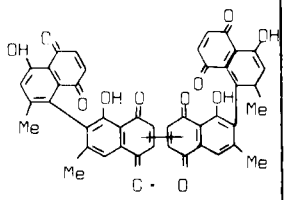
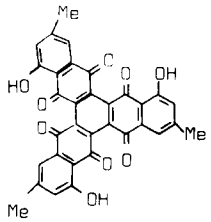
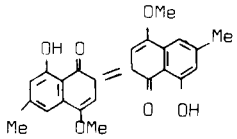
DÍMEROS

Espécie	Quinona	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	I.V. $\nu_{max.}^{KBr}$: cm^{-1}	Espectro de massa		R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Euclea E.lanceolata E.pseudebenus	Eucleína	 $C_{22}H_{14}O_6$	249-251	218,255,432, $\lambda_{max.}^{EtOH/OH^-}$:226, 288,357(∿) 548.	1670,1640 1610,1560,1480, 1440,1385,1355, 1330,1300,1260, 1210,1175,1130, 1090,1040,995, 980,910,875, 852,830,810, 780,755.	m/e I % m/e I % m/e I % m/e I %	106 187 243 9 11 5 328 329 345 7 6 5 346 357 359 4 10 13 374 (M^+) 100	CH_3 - Ar τ=7,56 CH_3 - Ar τ=7,70 2Hvinil. τ=3,08 1Hvinil. τ=3,12 1H - Ar τ=2,90 2H - Ar τ=2,46 τ=2,52	58 59
Euclea E.lanceolata	Quinona A	Indeterminada	215-220	275,281,365, 488-490(∿) 520,558.	1740,1700 1660,1620	m/e I %	480 (M^+) ? 2		59
Euclea E.lanceolata	Quinona C	Provável: 	250	207,218, 276-280,480, 520,528.	1620,1575	m/e I % m/e I % m/e I % m/e I % m/e I %	51 53 108 6 6 9 122 151 179 6 10 6 188 203 360 7 6 11 361 389 390 8 42 21 391 392 408(M) 9 15 100		59

QUADRO II

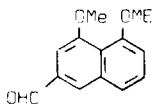
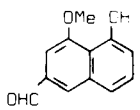
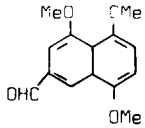
NAFTOQUINONAS ISOLADAS DE EBENACEAE

POLÍMEROS

Espécie	Quinona	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	I.V. $\nu_{max.}^{KBr}$:cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N.(valores de τ)	Bibli.
Diospyros D.lotus D.japonica D.morrisiana	Bis-isodiospirina	 $C_{44}H_{26}O_{12}$	>320	$\lambda_{max.}^{CHCl_3}$: 257, 444	1658,1639, 1601	M^+ 746.142	1H(C-2)(d,J10H$_z$)τ= 3,04 1H(C-3)(d,J10H$_z$)τ= 3,22 1H(C-3)(s) τ= 2,91 1H(C-8)(s) τ= 2,27 3H(C-7)(s) τ= 7,94 3H(C-7)(s) τ= 7,94 1H(C-6)(s) τ= 2,67 1(OH)(C-5)(s) τ=-2,00 1(OH)(C-5)(s) =-2,51	20 49 50
Diospyros D.chloroxylon	Xilospirina		>400	$\lambda_{max.}^{dioxano}$:228, 276,299,421,	1665,1630	(M^+) m/e 558 279	Éter trimetílico 3H (CH_3)(s) τ=7,49 3H(OCH_3)(s) τ=5,94 1H(C-6) (s)meta.-τ=2,86 acop. 1H(C-8) (s)meta.-τ=2,39 acop. Ausência de H vinílico	20 51
Diospyros Euclea D.lycioides D.buxifolia E.lanceolata	8,8'- diidroxi- 4,4'-dimetoxi- 6,6'-dimetil- 2,2'-bis-naftil- 1,1'-quinona (Pigmento Azul)	 $C_{24}H_{20}O_6$	Subl. 253-259	254,289, 689-692.	1575			12, 52, 59

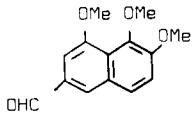
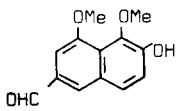
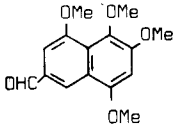
QUADRO III

NAFTALDEÍDOS ISOLADOS DE EBENACEAE

Espécie	Naftaldeído	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	I.V. $\nu_{max.}^{KBr}$: cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Diospyros D.quiloensis	4,5-dimetoxi- 2-naftaldeído	 $C_{13}H_{12}O_3$		217,259,298, 377	1695,1595, 1520	m/e 216(M) 173 I % 100 10 m/e 145 143 127 115 I % 14 11 19 49	CHO(C-2)(s) τ = -0,01 1H(C-1)(d,J1,5c.p.s.) τ = 2,17 1H(C-3)(d,J1,5) τ = 2,75 1H(C-6)(q,J5,7) τ = 2,98 1H(C-7)(m,J5,7) τ = 2,50 1H(C-8)(m,J5,7) τ = 2,50 3H(C-4) (s) τ = 5,98 3H(C-5) (s) τ = 6,03	53
Diospyros D.quiloensis	5-hidroxi- -4-metoxi- -2-naftaldeído	 $C_{12}H_{10}O_3$		217,258, 300,379.	3360,1695, 1619,1590, 1520.	m/e 202(M) 187 159 I % 100 37 16	CHO(C-2) τ = 0,00 1(OH)(C-5) τ = 0,76 1H(C-1)(d,J1,5) τ = 2,19 1H(C-3)(d,J1,5) τ = 2,87 1H(C-6)(q,J4,7) τ = 2,97 1H(C-7)(m,J4,7) τ = 2,57 1H(C-8)(m,J4,7) τ = 2,57 3H(OCH_3)(C-4)(s) τ = 5,94	53
Diospyros D.rollis D.quiloensis	4,5,8-trimetoxi- -2-naftaldeído	 $C_{14}H_{14}O_4$	110-111	260,315, 390.	1690,1600, 1265,1245, 1180.	m/e 246(M) 231 I % 100 69 m/e 203 115 11 21	CHO(C-2) τ = -0,05 H(C-1)(d,J1,5) τ = 1,67 H(C-3)(d,J1,5) τ = 2,71 H(C-6)(d,J9) τ = 3,18 H(C-7)(d,J9) τ = 3,01 3H(OCH_3)(C-4)(s) τ = 5,98 3H(OCH_3)(C-5)(s) τ = 6,09 3H(OCH_3)(C-8)(s) τ = 6,03	47, 53

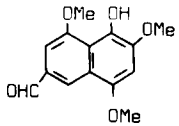
QUADRO III

NAFTALDEÍDOS ISOLADOS DE EBENACEAE

Espécie	Naftaldeído	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. λ EtOH max.: nm	I.V. ν KBr max.: cm^{-1}	Espectro de massa					R.M.N. (valores de τ)	Biblio.
Diospyros D.ebenum D.quiloensis	4,5,6-trimetoxi- -2-naftaldeído	 $C_{14}H_{14}O_4$	125	221,262, 330,367.	1685,1618, 1598,1578, 1520.	m/e I %	246(M) 100	231 21			3H(OMe)(s) τ = 6,08 3H(OMe)(s) τ = 5,98 3H(OMe)(s) τ = 5,94 2H-Ar(d,J1,5) τ = 2,74 meta-acop. τ = 2,19 2H-Ar(d,J11) τ = 2,60 orto-acop. τ = 2,30 1H(CHO)(s) τ = 0,02	34, 53
						m/e I %	217 29	203 22	115 9			
Diospyros D.ebenum D.quiloensis	6-hidroxi- 4,5-dimetoxi- -2-naftaldeído	 $C_{13}H_{12}O_4$	165	255,261, 330,365.	3425,3375, 1663,1610, 1586. $\nu_{max.}^{CHCl_3}$:3510	m/e I %	232(M) 100	217 49			H(OH)(C-6)(s) τ = 3,38	34, 53.
						m/e I %	199 13	189 35	179 21	161 20		
						m/e I %	159 13	145 12	143 26	131 16	115 14	
Diospyros D.quiloensis	4,5,6,8-tetra- metoxi-2- naftaldeíto	 $C_{15}H_{16}O_5$		227,263, 383.	1685,1615, 1605,1520.	m/e I %	276(M) 100	261 66	246 14		CHO(C-2)(s) τ = 0,02 H(C-1)(d,J1,5) τ = 1,75 H(C-3)(d,J1,5) τ = 2,75 H(C-7)(s) τ = 3,28 OCH_3(C-4)(s) τ = 5,98 OCH_3(C-5)(s) τ = 6,17 OCH_3(C-6)(s) τ = 6,00 OCH_3(C-8)(s) τ = 6,00	53
						m/e	233 40	229 12				

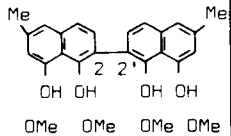
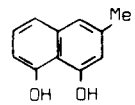
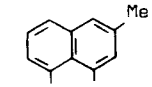
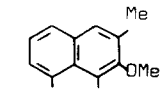
QUADRO III

NAFTALDEÍDOS ISOLADOS DE EBENACEAE

Espécie	Naftaldeído	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda^{EtOH}_{max.}$: nm	I.V. $\nu^{KBr}_{max.}$: cm^{-1}	Espectro de massa				R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Diospyros D.quiloensis	5-hidroxi-4,6,8-trimetoxi--2-naftaldeído	 $C_{14}H_{14}O_5$		226,260, 385.	3300,1675, 1610,1519, 1485.	m/e	262(M)	247		CHO(C-2)(s) τ = 0,00	53
						I %	76	100		OH(C-5) (s) τ = 0,25	
						m/e	219	204	203	H(C-1)(d,J1,5)τ= 1,86	
						I %	90	14	13	H(C-3)(d,J1,5)τ= 2,73	
										H(C-7) (s) τ = 3,34	
										OCH_3 (s) τ = 5,98	
										OCH_3 (s) τ = 5,98	
										OCH_3 (s) τ = 5,98	

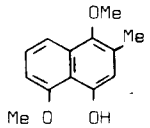
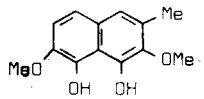
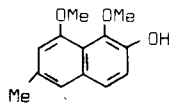
QUADRO III

NAFTÓIS ISOLADOS DE EBENACEAE

Espécie	Naftol	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	$\nu_{max.}^{KBr}$: cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Diospyros D.mollis	Diospirol 2,2'-bis-(6-metil naftaleno-1,8-diol)		243	224,243, 258,312, 326,339.	1625,1105.	m/e 402(M) 388 356 I % 100 10 69 m/e 341 201 178 I % 17 13 12 m/e 170 6	OMe(C-1)(s) τ = 6,42 OMe(C-8)(s) τ = 6,11 1H(C-3)(d,J8) τ = 2,64 H(C-4)(d,J8) τ = 2,46 H(C-5)(s)(broad) τ = 2,76 CH_3(C-6)(s) τ = 7,55 CH_3(C-7)(s)(broad) τ = 3,28	49, 54
Diospyros D.mollis	3-metilnaftaleno -1,8-diol		140-141					54
Diospyros D.melanoxylon	3-metil-8-metoxi 1-naftol	 $C_{12}H_{12}O_2$	91	$\lambda_{max.}^{hexano}$: 233,6;293,3; 305,9;314,5; 320;330; 335,6.	$\nu_{max.}^{CHCl_3}$: 3400,1640, 1615,1580, 1505,1455, 850,835.		OH(C-1)(s) τ = 1,79 H(C-2) (s) τ = 3,28 H(C-4) (s) τ = 2,92	19
Diospyros D.melanoxylon	3-metil- 2,8-dimetoxi- -1-naftol	 $C_{13}H_{14}O_3$	87	233,6;301; 320,5;335,6.	$\nu_{max.}^{CHCl_3}$: 3385,1630, 1605,1575, 1500,1450, 880,860,835, 750,700.		OH(C-1) s τ = 0,72 H(C-4) s τ = 2,86 H(C-7)(q) τ = 3,33 H(C-6)(q) τ = 2,79 H(C-5)(q) τ = 2,70 $J_{6,7}$=6c.p.s. $J_{7,5}$=2,5 $J_{6,5}$=8	19

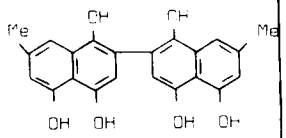
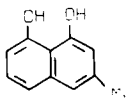
QUADRO III

NAFTÓIS ISOLADOS DE EBENACEAE

Espécie	Naftol	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	I.V. $\nu_{max.}^{KBr}$: cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Diospyros D.melanoxylon	3-metil-4,8-dimetoxi-1-naftol	 $C_{13}H_{14}O_3$	80-81	215,5;229,4; 310,6;326,8; 362,5.	$\nu_{max.}^{CHCl_3}$: 3400,1630, 1610,1575, 1500,1460, 850,835,805		OH(C-1)(s) τ = 0,99 H(C-2) (s) τ = 3,28 H(C-5) (d) τ = 2,34 H(C-6) (t) τ = 2,68 $J_{5,6}$=8,4 c.p.s. H(C-7) (d) τ = 3,27 $J_{6,7}$=7,4 c.p.s. $J_{5,7}$=1,5 c.p.s.	19
Diospyros D.chloroxylon	3-metil-2,7-dimetoxinaftaleno-1,8-diol.	 $C_{13}H_{14}O_4$	109					45 55
Diospyros D.celebica	Macassar II 6-metil-1,8-dimetoxi-2-naftol	 $C_{13}H_{14}O_3$	105-106	230,235, 285,297, 335,347.	$\nu_{max.}^{CHCl_3}$: 3520		OH(C-2) τ = 3,80	56

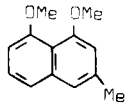
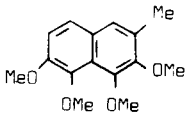
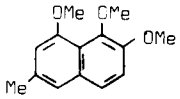
QUADRO III

NAFTÓIS ISOLADOS DE EBENACEAE

Espécie	Naftol	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	KBr $\nu_{max.}$: cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Diospyros *D.ebenum*	Bis-2,2'-(7-metilnaftaleno-1,4,5-triol) (Triol da Biramentaceona)	 $C_{22}H_{18}O_6$						20 57
Diospyros *D.mollis*	3-metilnaftaleno-1,8-diol	 $C_{11}H_{10}O_2$						54

QUADRO III

OUTROS DERIVADOS DO NAFTALENO ISOLADOS DE EBENACEAE

Espécie	Composto	Fórmula	Ponto Fusão °C	U.V. $\lambda_{max.}^{EtOH}$: nm	I.V. $\nu_{max.}^{KBr}$: cm^{-1}	Espectro de massa	R.M.N. (valores de τ)	Bibli.
Diospyros *D.melanoxylon*	3-metil-1,8-dimetoxi-naftaleno	 $C_{13}H_{14}O_2$	87	231;292; 301;314,5; 139,6;329, 334,4.	1625,1600, 1575,1500, 1475,860, 840,820, 745.			19
Diospyros *D.chloroxylon*	3-metil-1,2,7,8-tetrametoxinaftaleno	 $C_{15}H_{18}O_4$	49					45
Diospyros *D.celebica*	Macassar III 8-metil-1,2,8-trimetoxinaftaleno	 $C_{14}H_{16}O_3$	70	235,291, 305,340.	3400(broad)			56

3 - MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO DE NAFTOQUINONAS

3.1 - PESQUISA E EXTRACÇÃO DAS NAFTOQUINONAS

As naftoquinonas existem, geralmente, no estado livre, se bem que algumas possam estar presentes sob a forma de glicosídeos dos correspondentes naftóis, "In vivo", porém, há quinonas hidroxiladas que têm sido detectadas noutras formas de combinação. É o que acontece, por exemplo, com os pigmentos naftoquinónicos, designados, genèricamente, por espinocromos, existentes nos Echinodermatas, que se encontram principalmente sob a forma de sais de Ca e de Mg, obtendo-se, depois, o pigmento por tratamento com ácido clorídrico e éter sulfúrico: a 2,3,6 - - triidroxi - 7 - metoxinaftazarina (namacocromo), também isolada de um espinocromo, que se encontra sob a forma de um complexo proteínado e, ainda, o fusarubinogénio, que é produzido nas culturas de certas espécies de Fusarium, pigmento solúvel em água e que quìmicamente é um O- -sulfato, ou seja, um éster sulfúrico da fusarubina.

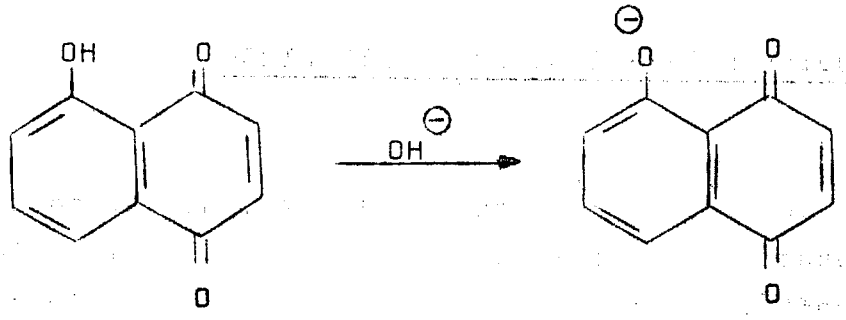
Dum modo geral, porém, encontrando-se as naftoquinonas livres, e contendo a maioria das naftoquinonas naturais grupos hidroxilo, pode detectar-se a presença destas substâncias por meio de reacções baseadas nas suas propriedades de oxidação-redução e na presença de grupos hidroxilo nas respectivas moléculas.

Estas reacções são praticadas, quer em solução, quer sobre placas de cromatografia, por aspersão destas com um reagente apropriado.

a) - Reacção de BORNTRÄGER

Obtido o extracto, por maceração da droga num solvente orgânico, alcaliniza-se com uma solução de hidróxido de sódio, potássio ou amónio.[60] A fase aquosa alcalina aparecerá corada se houver no extracto bidroxiquinonas.

A cor obtida, que dependerá do número e da posição dos grupos hidroxilo, pode ser atribuída a uma maior conjugação no ião fenóxido resultante, por deslocalização dos electrões p do oxigénio, via electrões π do núcleo benzénico.



b) - Exposição aos vapores de amoníaco

A mudança de cor observada pela exposição das placas de cromatografia aos vapores de amoníaco,[20] aparecendo as quinonas com cor vermelha ou violácea, é um indicativo da possível presença de quinonas hidroxiladas.

c) - Reacção com o azul de leucometileno

Para a detecção de benzoquinonas e de naftoquinonas, quer em papel, quer em cromatografia em camada delgada, pode utilizar-se o azul de leucometileno.[61] O indicador é preparado adicionando a 100 mg de azul de metileno, dissolvido em 100 cm^3 de etanol, 1 cm^3 de ácido acético glacial e 1 g de zinco em pó, agitando cuidadosamente até ficar incolor.
Aspergindo o cromatograma com esta solução, as quinonas aparecem como manchas azuis em fundo branco.

d) - Reacção com os sais de zircónio

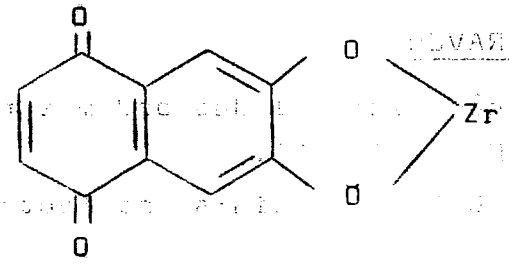
A reacção com o nitrato de zircónio dá indicação de quinonas hidroxiladas contendo grupos hidroxilo em átomos de carbono contíguos.[62]
Este ensaio baseia-se na diferença de comportamento apresentado pelas poliidroxiquinonas quando reagem com uma solução de um sal de zircónio, geralmente nitrato, em meio ácido ou em meio alcalino.
Verifica-se, experimentalmente, que todas as poliidroxiquinonas, com dois grupos hidroxilo em posição orto, originam

coloração ou precipitado vermelho-violáceo quando reagem com uma solução ácida de nitrato de zircónio. Se, porém, as quinonas não contiverem os grupos hidroxilo nessa posição relativa, então não se verifica reacção com uma solução de um sal de zirconio.

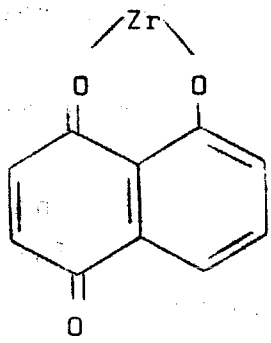
Se a reacção se processar em meio alcalino, os resultados obtidos são diferentes.

Verifica-se que, se as quinonas poliidroxiladas reagem com as soluções de sais de zircónio, em meio alcalino, se obtêm sempre precipitados corados, cuja cor não se altera mesmo lavando-os com água quente. Se, porém, se tratarem esses precipitados com uma solução diluída de um ácido, por exemplo, ácido clorídrico, a cor só se mantém se as poliidroxiquinonas contêm os grupos hidroxilo em posição orto; caso contrário, a cor do precipitado muda para amarela ou desaparece. Consequentemente, esta diferença de comportamento verificado quando o meio é ácido ou alcalino, além de ser um ensaio geral para a detecção destes compostos, também fornece indicações quanto à posição relativa dos grupos hidroxilo na molécula. Os produtos corados obtidos nesta reacção só usando soluções altamente diluídas de sal de zircónio, é que se poderão considerar como sendo fenóxidos estequiométricamente definidos.

Em soluções de sais de zircónio, que não obedeçam à condição referida anteriormente, existem sempre produtos de hidrólise sob a forma de "sol" ou mesmo hidróxido de zircónio sob a forma de "gel" e os produtos corados obtidos são, portanto, "lacas"[62 63] coradas, isto é, são compostos de adsorção bidimensional sendo a cor da laca devida à combinação química entre a quinona e as partículas coloidais. Admite-se que, para as lacas cuja cor é resistente aos ácidos, o esquema de ligação será o seguinte:



Enquanto que, no caso de lacas cuja cor não resiste aos ácidos, a ligação será:

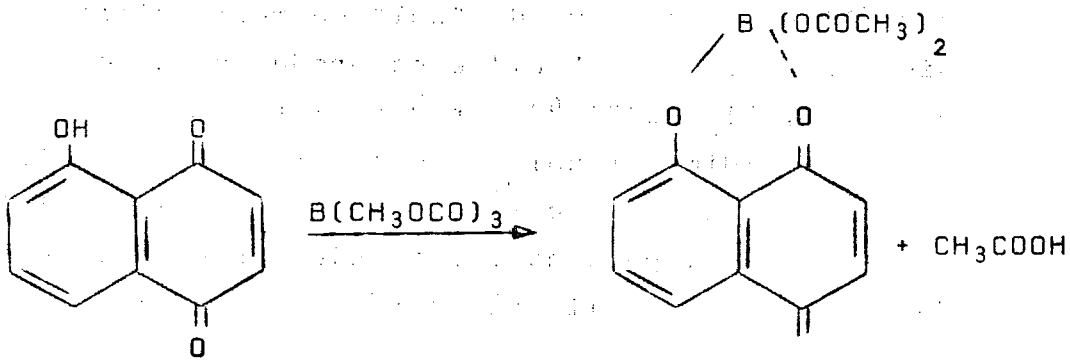


e) - Reacção com o reagente de SHIBATA

As cores obtidas pela utilização do reagente de SHIBATA,[64] solução metanólica a 0,5%, de acetato de magnésio, dão uma boa indicação para a posição dos grupos hidroxilo nas antraquinonas hidroxiladas, sendo, também, válida para todas as hidroxiquinonas.

f) - Reacção com o anidrido boro-acético

As peri-hidroxiquinonas reagindo com o anidrido boroacético, originam boro-acetatos fluorescentes,[65] que podem ser detectados quando submetidos a radiações ultravioleta.

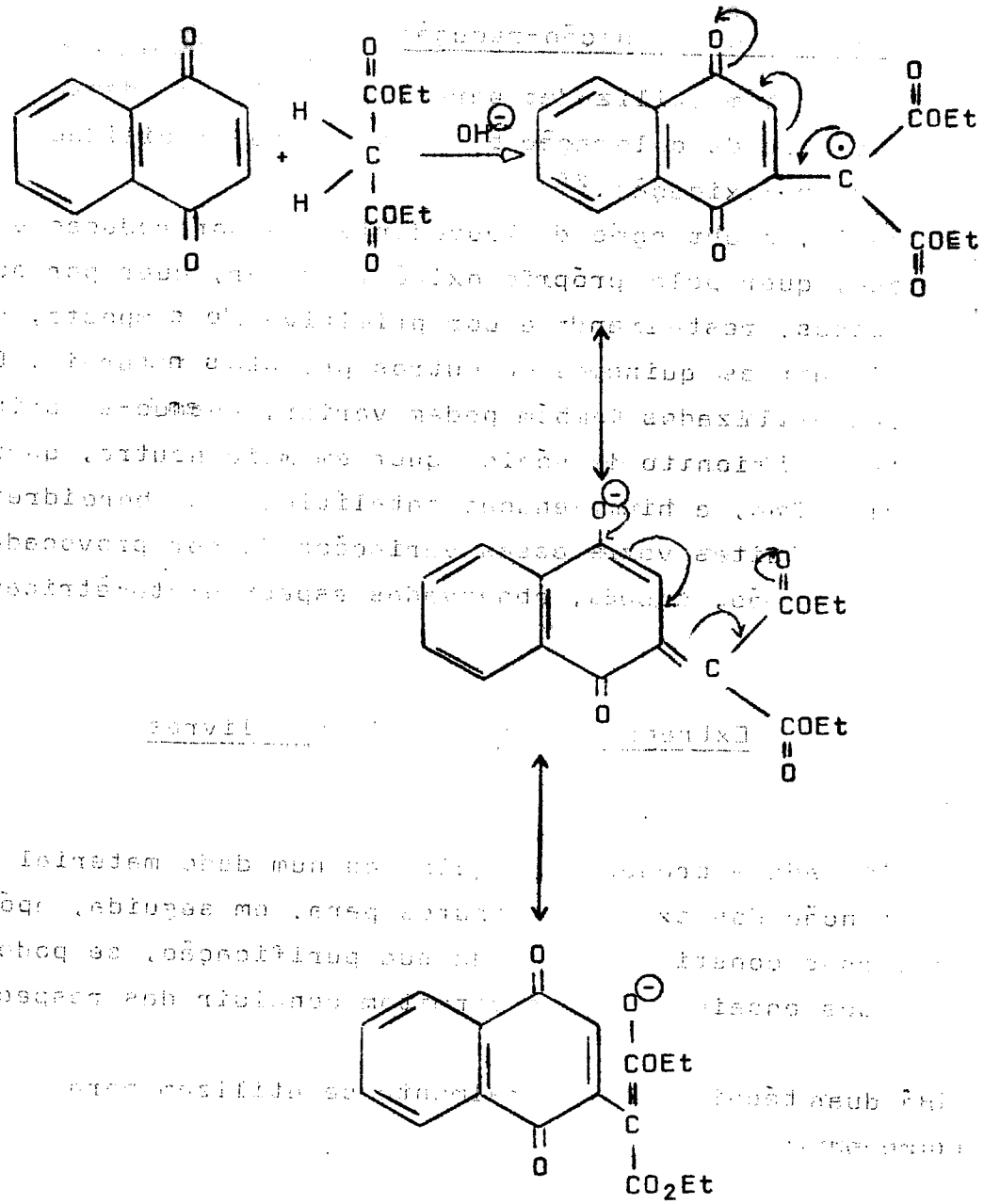


g) - Reacção de CRAVEN

As quinonas não hidroxiladas podem ser detectadas pela reacção de CRAVEN ou KESTING.

A reacção de CRAVEN baseia-se no facto de as quinonas, prin

cipalmente benzo ou naftoquinonas, sofrerem fàcilmente a adição de MICHAEL,[66,67,68] isto é, a adição de reagentes contendo grupos $-CH_2-$ ou $-CH=$, tais como malonato de dimetilo ou de dietilo cianoacetato de etilo, malonodinitrilo, éster acetoacético e mesmo nitrometano, em meio amoniacal. Obtêm-se soluções intensamente azuis (verde azuladas ou violeta azuladas) o que se atribui à formação de um ião mesomérico derivado do produto da adição:



CRAVEN, inicialmente, admitiu que, para que a adição tivesse lugar, seria necessário haver uma posição livre no anel

quinonóide, portanto, em C-2 - ou em C-3. Hoje, no entanto,[69] está verificado que essa não é uma condição necessária pois que, se houver um substituinte nessas posições, ele será removido pelo reagente e, na verdade, já se conseguiu realizar a adição com uma dimetoxibenzoquinona tetra-substituída.
O ensaio CRAVEN - KESTING não dará resultados satisfatórios no caso da quinona ser hidroxilada, porque a presença do grupo hidroxilo mascara a cor azul anteriormente referida.

h) - Reacções de oxidação-redução

São também utilizadas para a investigação destas substâncias reacções de coloração baseadas na sua facilidade de redução e de re-oxidação.[20]
Assim, a obtenção de leucoderivados por redução e a re-oxidação, quer pelo próprio oxigénio do ar, quer por outros processos, restaurando a cor primitiva do composto, permite distinguir as quinonas de outros produtos naturais. Os redutores utilizados também podem variar, usando-se principalmente o ditionito de sódio, quer em meio neutro, quer em meio alcalino, a hidrogenação catalítica e o boroidreto de sódio. Muitas vezes essas variações de cor provocadas pela redução são, depois, observadas espectrofotomètricamente.

- - Extracção de naftoquinonas livres

Verificada a presença de quinonas num dado material procede-se, então, à obtenção dos extractos brutos para, em seguida, após a separação dos diversos constituintes e da sua purificação, se poderem executar os diversos ensaios que nos permitam concluir das respectivas estruturas.

Há duas técnicas que geralmente se utilizam para a extracção destes compostos:

a) - Um processo consiste em submeter o produto vegetal, reduzido a pó, a extracções sucessivas em aparelho de SOXHELET com

solventes de polaridades crescentes.
Obtêm-se, pois, diversos extractos com composição diferente. Teremos, assim, já um primeiro fraccionamento, uma vez que os solventes orgânicos de diversas polaridades dissolverão as substâncias com polaridades afins.

b) - O outro processo, igualmente utilizado, consiste na maceração da droga a estudar, num solvente orgânico. No caso da extracção de naftoquinonas o solvente mais utilizado é o clorofórmio quer em meio neutro quer em meio ácido. A meceração é feita, de preferência, com agitação e fazem-se extracções repetidas com o mesmo solvente, separando-se este por decantação, até que saia incolor ou fracamente corado.
Este processo, se se utilizar o meio ácido tem a vantagem de o extracto obtido ser menos rico em substâncias de natureza diversa que sempre existem nas plantas. Além disso o facto de se operar, à temperatura ambiente, é vantajoso, dado que as quinonas são muito susceptíveis de alteração pelo calor.

c) - Há, porém, investigadores que usam de preferência a extracção pelo clorofórmio à ebulição[46] e mesmo por C D Cl_3 (8 horas).

3.2 - SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE NAFTOQUINONAS

Obtidos os extractos, de composição variável e complexa, o problema que se apresenta seguidamente é o da separação dos compostos e da sua obtenção num estado de pureza conveniente, problema magno de toda a investigação fitoquímica. Os processos que se utilizam com vista a essa separação e purificação, além duma fragmentação prévia do extracto a valores diferentes de pH, são, normalmente, os processos cromatográficos, quer em coluna, quer em camada delgada, e, ainda, em papel, sendo este último relativamente pouco utilizado para as naftoquinonas.

Finalmente, após a separação cromatográfica tenta-se obter a substância cristalina no estado de pureza necessário através de repetidas cristalizações.

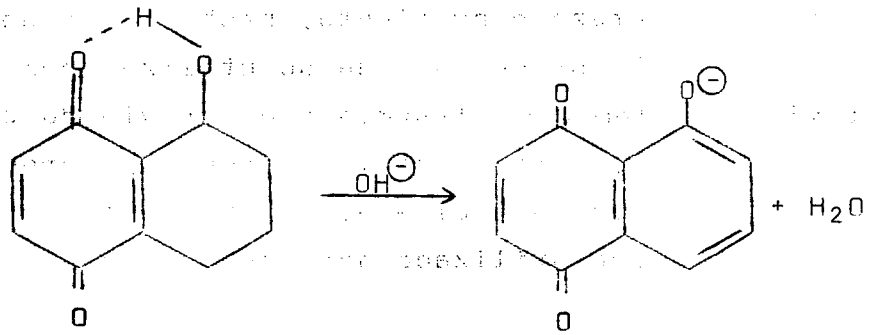
3.2.1 - Separação das quinonas com grupos hidroxilo. Fraccionamento do extracto a valores diferentes de pH.

Esta técnica baseia-se no caracter mais ou menos ácido das naftoquinonas hidroxiladas.[70,71,72]

As 2 (3) hidroxinaftoquinonas, em virtude de se comportarem como ácidos intermédios relativamente fortes, podem ser extraídas por agitação com uma solução de hidrogenocarboneto de sódio.

As naftoquinonas β-hidroxiladas no anel benzenóide, cuja acidez é menor do que a das mencionadas anteriormente, poderão ser extraídas com soluções de carboneto de sódio, portanto com soluções de maior basicidade, enquanto que as naftoquinonas α-hidroxiladas só se podem extraír com soluções aquosas fortemente alcalinas usando-se, para tanto, soluções de hidróxido de sódio.

Este facto explica-se fàcilmente visto que, estando o grupo OH em posição α, o protão estará quelatado por formação de uma ligação de hidrogénio e será necessário um reagente nucleofílico forte (OH^-) para a sua remoção.



Como fàcilmente se compreende, este fraccionamento, à primeira vista de grande utilidade para a separação destas substâncias, tem, no entanto, uma utilidade muito limitada, por duas razões:

1ª - Aparecem, muitas vezes, nos produtos naturais, naftoquinonas hidroxiladas simultâneamente em algumas, ou em todas, as posições indicadas.

2ª - A natureza lábil de muitas destas substâncias que, fàcilmente, sofrem alterações profundas em meio alcalino (por exemplo: as 5-hidroxinaftoquinonas).

3.2.2 - Cromatografia

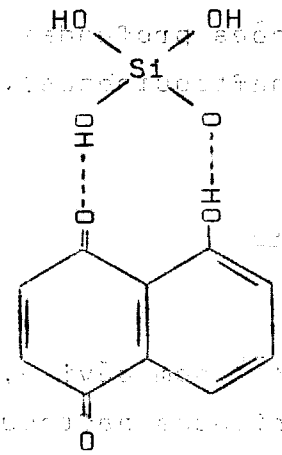
É a cromatografia,[73,74] sem dúvida, a técnica ideal para a separação e purificação dos derivados naftoquinónicos dos produtos naturais.

A maioria dos investigadores utiliza, para esse fim, a cromatografia em coluna e a cromatografia em camada delgada [75,76,77,78] (técnica preparativa) processos analíticos que têm, na verdade, contribuído duma maneira decisiva para que, nos últimos anos, o número destes compostos isolados e identificados seja realmente extraordinário. A cromatografia em papel[79] e, mais modernamente, a cromatografia de gás também têm sido utilizadas para a separação de quinonas.[80,81]

a) - A cromatografia em coluna

Para a separação de naftoquinonas, os adsorventes mais utilizados são o gel de sílica, por vezes desactivado, para o que se submete a um tratamento com HCl 2N, lavando depois com água até pH 6-7 e secando a 40° C no vácuo, óxido de magnésio, silicato de magnésio, Florisil e ácido silícico. No nosso trabalho preferimos usar esta última substância, tendo-se registado bons resultados.

A razão desta preferência é a seguinte: devido à natureza hidroxilada da grande maioria das naftoquinonas naturais elas serão fortemente adsorvidas pelo ácido silícico[82] ($H_4Si\ O_4$) na medida em que se estabelecem ligações de hidrogénio entre a substância adsorvida e o adsorvente:



A vantagem daí resultante é que se dará, no início das eluições, uma eliminação de muitas impurezas, por estas serem menos adsorvidas, obtendo-se, assim, as quinonas livres de muitas substâncias estranhas.

A eluição da coluna pode fazer-se usando diferentes solventes, conforme o tipo de separação utilizada.

Para a separação de adsorção é fundamental que os solventes empregados na eluição sejam muito puros.

O produto a cromatografar é dissolvido no solvente de menor polaridade possível - geralmente, o éter de petróleo - e, depois, leva-se a cabo a eluição da coluna usando dissolventes de polaridade crescente. A passagem de um dissolvente para outro de maior polaridade deve ser feita gradualmente Como as naftoquinonas são produtos corados, observa-se fàcilmente o progresso da separação - vão-se recolhendo um gran-

de número de pequenas fracções de eluato (geralmente usa-se sempre o mesmo volume) que se analisam, posteriormente, por um processo adequado.
Na maioria das vezes, essas fracções contêm ainda vários componentes e é necessário, por isso, recromatografá-las, tantas vezes quantas as precisas para obter os produtos isolados o que se pode comprovar por cromatografia em camada delgada.

b) - Cromatografia em camada fina

Os meios adsorventes mais utilizados para este tipo de cromatografia são a celulose, gel de sílica, poliamida, silicato de magnésio e a alumina (neutra, ácida ou alcalina).
Para a separação de compostos naftoquinónicos o adsorvente que melhores resultados oferece é, o gel de sílica.

A escolha do solvente depende, lògicamente, da natureza dos compostos que se vão separar, atendendo, portanto, às polaridades respectivas. Entre os solventes utilizados para o efeito, os líquidos orgânicos - éter de petróleo, benzeno, clorofórmio e metanol, puros ou em misturas de diversas proporções - são os preferidos.
Preparadas as placas,[73] procede-se a uma cromatografia preparativa e dos cromatogramas, depois de secos à temperatura ambiente, destacam-se as diferentes zonas coradas que são eluidas com um dissolvente apropriado, geralmente o clorofórmio, de modo a retirar a substância retida em cada zona.
Tal como na cromatografia em coluna, é necessário, quase sempre, repetir as cromatografias, até se conseguir obter a substância num estado de pureza suficiente.
Quando se pretende separar substâncias que pertencem a um mesmo grupo químico, portanto, com composição química idêntica e polaridades também semelhantes, este trabalho é muito difícil e delicado e a separação não é, pois, muito fácil.

3.2.3 - Cristalização

As soluções extractivas obtidas quer nas cromatografias em coluna quer em camada delgada são concentradas e procede-se a cristalizações e recristalizações num solvente ou em solventes mistos.

Muitas naftoquinonas cristalizam fàcilmente de benzeno, clorofórmio ou de éter dietílico, obtendo-se, após repetidas cristalizações, as substâncias num estado de pureza conveniente.

3.3 - CRITÉRIOS DE PUREZA

Antes de se pensar nos ensaios que conduzem à identificação dos compostos já isolados e purificados, deve ter-se a confirmação de que eles estão num estado de pureza tal que não permita erros.

Através da cromatografia em camada delgada, desde que se submeta o composto a ensaios com solventes vários e de diversas polaridades, e desde que, em todos eles, nos apareça o composto como uma única mancha de contornos bem definidos, podemos ter desde logo uma ideia de que a substância está suficientemente pura.

Além disso, o ponto de fusão e os espectros de absorção no U.V. e no I.V. são outros critérios utilizados.

Na verdade, desde que o ponto de fusão, o R_F e os espectros se mantenham inalterados, após repetidas cristalizações, pode considerar-se que a substância está suficientemente pura.

4 - MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS NA IDENTIFICAÇÃO DE NAFTOQUINONAS

No capítulo anterior, fizemos referência aos processos utilizados para a extracção e a purificação de compostos naftoquinónicos obtidos a partir de produtos naturais.

As determinações efectuadas com vista a uma avaliação do estado de pureza da substância em estudo, tais como o ponto de fusão e a croma

tografia de camada delgada, utilizando diversos sistemas de solventes, são, geralmente, dados muito úteis para a identificação de um composto.

Actualmente, porém, para o conhecimento das estruturas em Química Orgânica utilizam-se com maior frequência os métodos físico-químicos, isto é, os métodos fundamentados nas relações existentes entre as propriedades físicas e a estrutura das substâncias. Estes métodos têm muitas vantagens sobre as técnicas puramente químicas, principalmente quando se trata de produtos naturais, quase sempre difíceis de obter e, consequentemente, disponíveis apenas em quantidades diminutas.

Na verdade, tais métodos, além de darem informações precisas e rigorosas àcerca das estruturas das moléculas, exigem pequenas quantidades de substância as quais, além disso, são, geralmente, recuperáveis.

As informações são registadas muitas vezes, em gráficos, portanto, numa forma permanente e prática, tanto mais que os métodos são normalmente de grande sensibilidade.

Desde sempre os químicos recorrem a métodos físicos para o estudo das substâncias, destacando-se nomeadamente dois métodos - determinação de massas moleculares e de actividade óptica - pela sua grande importância na confirmação de estruturas.

Nos últimos anos, com o desenvolvimento da Física, pôde dispor-se de métodos analíticos rápidos e rigorosos, que muito têm contribuído para o avanço do conhecimento da estrutura molecular.

E, assim, os métodos espectrofotométricos, a difracção dos raios X, etc., fornecendo dados seguros sobre as posições relativas dos átomos nas moléculas, sobre a natureza das ligações químicas e, ao mesmo tempo, indicando a presença de certos grupos funcionais, permitem obter-se uma ideia precisa da estrutura molecular.

Os métodos instrumentais que vamos referir para a determinação estrutural das naftoquinonas são a espectrofotometria no ultravioleta visível, no infravermelho, a ressonância magnética nuclear e a espectrometria de massa.

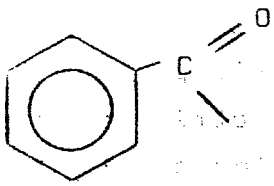
4.1 - ESPECTROFOTOMETRIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Os espectros de absorção no ultravioleta fornecem informações sobre a presença e a natureza de ligações múltiplas, de aneis aromáticos, sobre a estereoquímica de sistemas conjugados, permitindo mesmo detectar certos grupos característicos, como, por exemplo, o grupo carbonilo (cetónico ou aldeídico), sendo, portanto, um elemento imprescindível na análise dos compostos orgânicos.

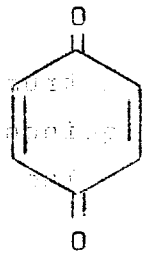
As transições electrónicas que dão lugar a uma absorção nas regiões do ultravioleta e visível são, como se sabe, transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (compostos com ligações duplas e triplas e com aneis aromáticos), transições $n \rightarrow \pi^*$ (compostos com ligações duplas em que intervêm heteroátomos) e ainda transições $n \rightarrow \sigma^*$ (que se verificam em compostos saturados contendo heteroátomos).

As naftoquinonas - ortoquinonas ou paraquinonas - são consideradas como sistemas mesómeros com 6 ligações duplas conjugadas, absorvendo radiação ultravioleta devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.[84]

Podem ser consideradas, também, como estruturalmente constituídas por um núcleo benzénico (aromático) e um sistema quinonóide (dicetona α,β-insaturada) e, consequentemente, a sua absorção resultará das absorções dos dois sistemas. MORTON e EARLAM[85] admitem, com efeito, que os espectros das naftoquinonas e dos derivados alquilados correspondentes são resultantes do somatório dos efeitos devidos a dois grupos cromóforos-benzenóide e quinonóide-(III) e (IV), respectivamente:



(III) benzenóide



(IV) quinonóide

O cromóforo (III) será o responsável pelo aparecimento de bandas de absorção localizadas a λ 330 nm e 250 nm, resultantes de transições $\pi \rightarrow \pi^*$, e o cromóforo (IV) origina bandas quinonóides a 262-272 nm (tran

sições $\pi \rightarrow \pi^*$) e uma banda a 400 nm, aproximadamente, correspondente a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ (devida ao grupo carbonilo).

SPRUIT,[86,87] observando os espectros de absorção de um grande número destes compostos, verificou que as respectivas bandas de absorção no ultravioleta se podem dividir em três grupos.

Dois desses grupos - bandas de absorção com comprimento de onda à volta de 250-260 nm, um, e de 330-340 nm, o outro - mostram-se independentes da natureza dos substituintes e serão designados por "bandas de oscilação parcial", segundo a teoria de LEWIS e CALVIN, sendo o 3.º grupo designado por "bandas fundamentais", constituído, portanto, pelas bandas cuja posição é dependente da estrutura global da molécula, resultante da natureza dos grupos substituintes.

4.1.1 - Análise de espectros

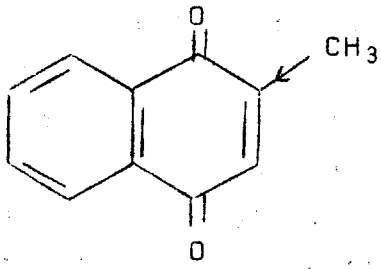
Consideremos, então, o espectro de absorção da 1.4 - naftoquinona e observemos os efeitos originados pela introdução de substituintes com efeitos + I e + M, quer no núcleo quinónico quer na parte aromática da molécula.[84,88,89]

O espectro de absorção da 1,4 - naftoquinona caracteriza-se por uma intensa absorção benzenóide em 245 e 251 nm, uma banda resultante de transição electrónica no núcleo quinonoide em 257 nm (∿) e uma banda de absorção benzenóide, de intensidade média, em 335 nm.

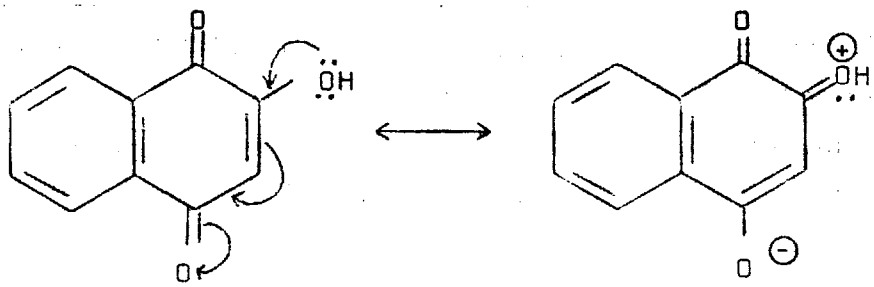
A banda fundamental a 400-420 nm é, geralmente, muito fraca, quer na 1,4 - naftoquinona quer mesmo nos derivados de alquilo correspondentes. Assim, na 1,4 - naftoquinona aparece uma banda de absorção larga e fraca se o solvente é, por exemplo, o iso-octano e que não se observa quando se usam solventes de maior polaridade.[90]

A presença de grupos substituintes no anel quinonóide, grupos com efeito + I como, por exemplo, os grupos alquilo (V) e grupos com efeito +M como o OH(VI), provocam um desvio batocrómico na banda quinonóide enquanto que as bandas (245 e 251 nm) são pouco afectadas.

(V)



(VI)



Isso mesmo se pode verificar comparando a localização dos valores das bandas de algumas naftoquinonas substituídas, conforme se pode ver no quadro IV.

QUADRO IV

Absorção no ultravioleta - visível da 1,4-naftoquinona e de alguns derivados de substituição no anel quinonóide (*)

QUINONA	λ^{CHCl_3} max. nm e (log ε)
1,4-naftoquinona	245(4,34) ; 257(∿)(4,12) ; 335(3,48) 251(4,37)
2-metil-1,4-naftoquinona	245,5(4,27) ; 258,5(4,22) ; 335,5(3,43) 251(4,30)
2,3-dimetil-1,4-naftoquinona	243(4,26) ; 260(4,28) ; 330(3,80) 249(4,26) ; 269(4,28)
2-hidroxi-1,4-naftoquinona	249(4,20) ; 275 (4,23) ; 339(3,53) 282(4,24)
2,3-diidroxi-1,4-naftoquinona	262(4,25) ; 274(∿)(4,23) ; 335(3,36) ; 439(3,17) 288(∿)(4,16)

(*) - Valores indicados em "Naturally Occurring Quinones", THOMSON.

Verifica-se, observando estes valores, que, no espectro da 2,3-diidroxi-1,4-naftoquinona, aparece já a banda de absorção que se atribue a uma transição electrónica quinonóide situada a 439 nm. Esta banda, como referimos anteriormente, nos espectros da 1,4-naftoquinona e seus alquilderivados, fica normalmente obscurecida pela banda larga do cromóforo benzenóide a 335 nm; todavia, ela torna-se aparente quando a substituição é feita por dois grupos fortemente dadores de electrões. Na verdade, aumentando a carga negativa sobre o núcleo, a banda fundamental deslocar-se-à para a região do vermelho.

Se os grupos substituintes + I se situam no anel benzénico da 1,4 - naftoquinona, verificam-se, também, algumas alterações no espectro de absorção da quinona.

Assim, as bandas correspondentes às transições electrónicas benzenóides e quinonóides da região 240-290 nm muitas vezes sobrepõem-se, enquanto que a banda de absorção benzenóide a 335 nm se desloca para maiores comprimentos de onda.

O efeito + I dos grupos substituintes provoca, portanto, efeito batocrómico, devido a aumentar a polarização do grupo $>C^{+\delta} = {}^{-\delta}O$

Esse efeito é exemplificado no QUADRO V

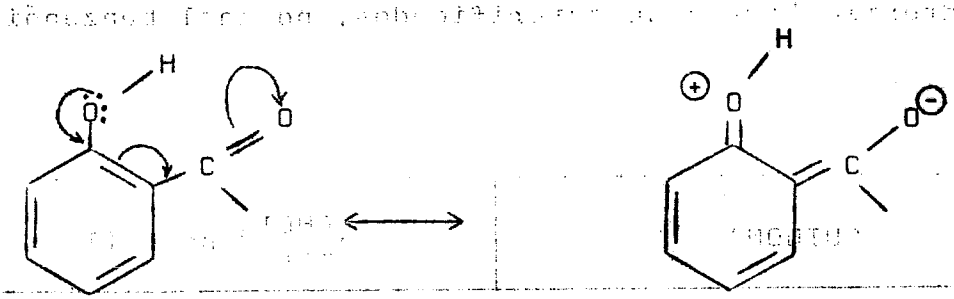
QUADRO V

Absorção no ultravioleta - visível da 1,4 - naftoquinona e de derivados de substituição no anel benzenóide(*)

QUINONA	$\lambda_{max.}^{CHCl_3}$ nm e (log ε)
1,4 - naftoquinona	245 (4,34); 257(∿)(4,12); 335 (3,48)
	251 (4,37)
5 - metil - 1,4 - naftoquinona	252 (4,29); 260(∿)(4,07); 355 (3,59)

(*) - Valores indicados em "Naturally Occurring Quinones", THOMSON.

A introdução de grupos OH provoca efeito batocrómico e hipercrómico por aumento da conjugação e consequente deslocalização dos electrões p do oxigénio, via electrões π do núcleo benzénico(efeito + M):



Observando os espectros de absorção destas naftoquinonas substituídas com grupos hidroxilo podemos tirar as seguintes conclusões:

1 - A introdução de um grupo OH em posição peri - (5 - hidroxi - 1,4 - naftoquinona), conduz a modificações do espectro da 1,4 - naftoquinona: a banda de absorção benzenóide aparece deslocada quase 100 nm para o visível vendo-se um pico característico a 429 nm e a banda de absorção quinonóide da região 260-270 nm aparece deslocada para 337 nm.

Se o grupo OH estiver no átomo C-6, o desvio da banda de absorção benzenóide já é menor.

Se o grupo OH em posição peri for metilado, esse efeito torna-se, também, menos intenso - é o que acontece no espectro da 5 - metoxi - 1,4 - naftoquinona.

Se for acetilado, o efeito mesomérico + M do grupo hidroxilo desaparece.[86,87] Na verdade a presença do grupo éster impede a deslocalização entre os electrões p do oxigénio e os electrões π do núcleo benzénico.

Isto parece estar de acordo com o espectro da 5-acetoxi-1,4-naftoquinona, que é idêntico ao da própria 1,4-naftoquinona.

QUADRO VI

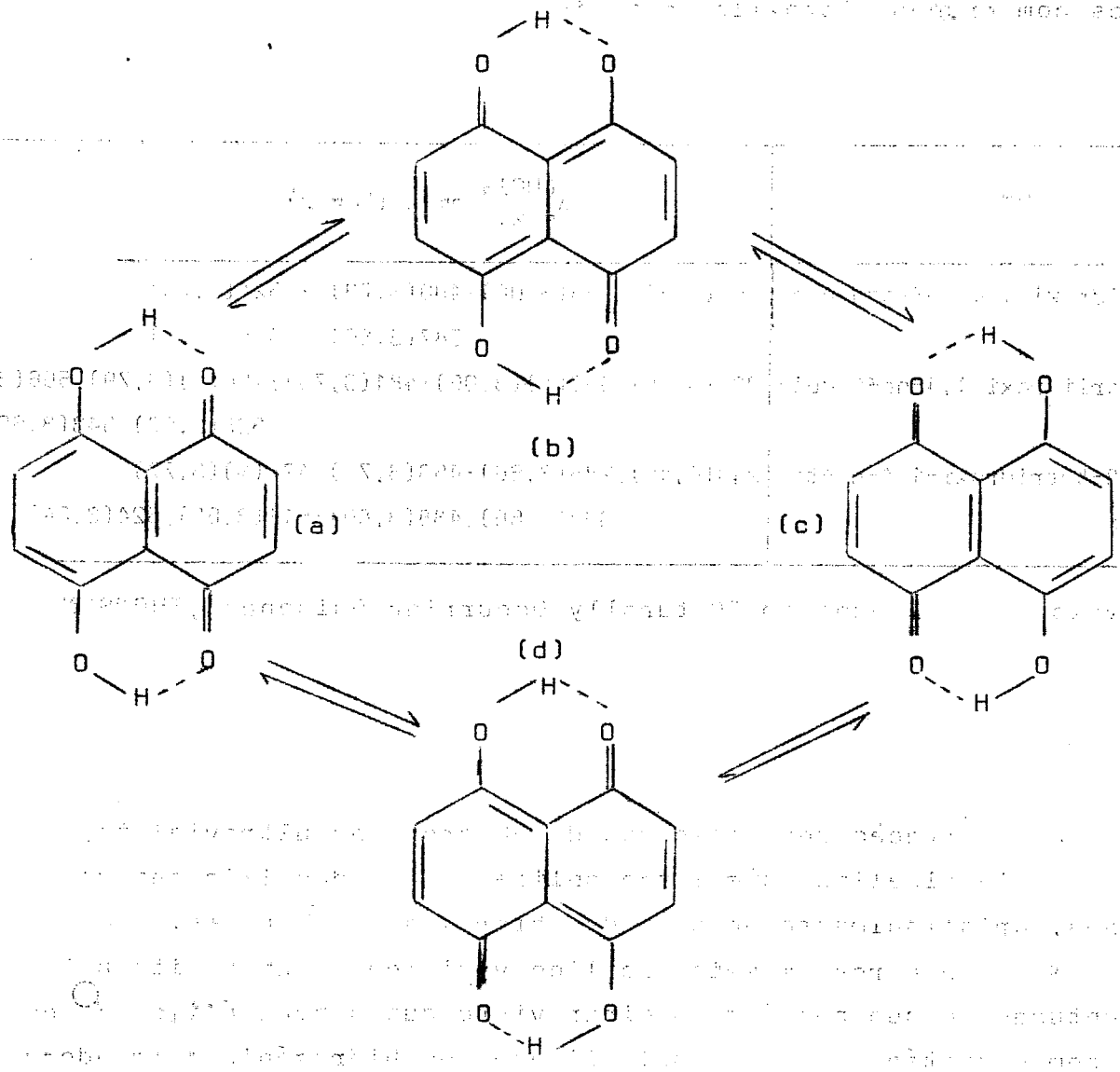
Absorção no ultravioleta - visível de 1,4-naftoquinonas com grupos hidroxilo livres ou esterificados, no anel benzenóide (*)

QUINONA	$\lambda_{max.}^{CHCl_3}$ nm e (log ε)
5-hidroxi-1,4-naftoquinona	253,5(4,19);337(3,15);429(3,64)
6-hidroxi-1,4-naftoquinona	254(4,30);344(∿)(3,24);388(3,38)
5-metoxi-1,4-naftoquinona	247(4,24);324(∿)(3,10);396(3,52)
5-acetoxi-1,4-naftoquinona**	247; 280(∿); 335

(*) - Valores indicados em "Naturally Occurring Quinones", THOMSON.

(**)- Valores calculados a partir do espectro indicado em "Naturally Occurring Quinones", THOMSON.

É interessante, também, observar o que se passa pela introdução de dois grupos hidroxilo no anel benzenóide. A naftazarina -(5,8 - - diidroxi - 1,4 - naftoquinona)- com dois grupos OH em posição peri, apresenta um espectro de absorção com bandas resultantes da combinação de transições electrónicas benzenóides e quinónoides na região de 270--350 nm o que se explica pelo elevado grau de tautomerismo da molécula, e bandas múltiplas centradas na região à volta de 525 nm devidas a absorção benzenóide:



A introdução de substituintes em posição β na molécula da naftazarina provoca modificações no espectro de absorção que se tornam mais acentuadas quando esses substituintes são grupos hidroxilo, verificando-se, principalmente, um desvio batocrómico nas bandas de absorção resultantes da combinação de transições electrónicas benzenóides e quinonóides como se pode observar no QUADRO VII.

QUADRO VII

Absorção no ultravioleta-visível da naftazarina e de alguns derivados com grupos hidroxilo em posição β (*)

QUINONA	$\lambda_{max.}^{CHCl_3}$ nm e (log ε)
5,8-diidroxi-1,4-naftoquinona	269(3,87);338(3,00);490(3,73) ; 524(3,78) 547(3,56) ; 564(3,57)
2,5,8-triidroxi-1,4-naftoquinona	292(3,91);390(∿)(3,06);481(3,74);496(∿)(3,79);506(3,80) 528(3,67);543(3,60)
2,3,5,8-tetridroxi-1,4-naftoquinona	249(4,19);288(3,66);463(3,74);478(∿)(3,77) 302(3,66);488(3,80);511(3,65);524(3,64)

(*) - Valores indicados em "Naturally Occurring Quinones", THOMSON

A observação dos espectros de absorção no ultravioleta, realizados em meio alcalino, têm larga aplicação na identificação de naftoquinones, principalmente no caso das hidroxinaftoquinonas.

Nos espectros em meio alcalino verifica-se um efeito batocrómico acentuado, o que não é de admirar visto que o nucleófilo $OH^{\ominus}$ combina-se com o protão quelatado pela ligação de hidrogénio formando-se um anião estabilizado por mesomerismo.

O efeito verificado nos espectros de absorção de hidroxinaftoquinonas pela alcalinização é, assim, idêntico ao que resulta da introdução de maior número de grupos dadores de electrões, por exemplo, de grupos hidroxilo.

Assim, uma solução alcalina de 5 - hidroxi - 1,4 - naftoquinona tem uma cor idêntica à de uma solução neutra de 5,8 - diidroxi - 1,4 - - naftoquinona.

Interessa, ainda, referir alguns resultados obtidos a partir dos espectros de absorção de binaftoquinonas isoladas de produtos naturais. Estas binaftoquinonas são dímeros de 7 - metiljuglona, de plumbagina e ainda, dímeros mistos de 7 - metiljuglona e 2 - metilnaftazarina. (QUADRO II)

Verifica-se que os espectros no ultravioleta dos dímeros têm características que não se afastam muito das dos monómeros de que derivam. É exactamente o que se pode observar comparando os valores dos máximos de absorção das naftoquinonas indicadas no QUADRO VIII.

QUADRO VIII

Absorção no ultravioleta - visível de algumas binaftoquinonas isoladas de produtos naturais e dos respectivos monómeros.

QUINONA	$\lambda_{max.}^{Et\ OH}$ nm e (log ε)	(*)
7-metiljuglona	218(4,19);253(4,13);	424(3,60)
Isodiospirina (dímero de 7-metiljuglona)	221(4,57);254(4,39);	436(3,98)
Plumbagina	220(3,87);266(4,12);	418(3,61)
Elliptinona (dímero de plumbagina)	230(4,45);263(4,29);	443(3,96)
2-metilnaftazarina	214(4,53);278(3,95);480(3,75);512(3,78);550(3,55)	
Hidroxiisodiospirina (**) (dímero de 7-metiljuglona e de 2-metilnaftazarina)	253(4,24);300(3,93);434(3,84);460(3,92);484(3,91);514(3,90);	554(3,66);

(*) - Valores indicados em "Naturally Occurring Quinones", THOMSON

(**) - Valores indicados em Chem. Pharm. Bull., 1971, 19(4), 852.

As características principais observadas nos espectros de absorção no ultravioleta da 1,2 - naftoquinona[84] e de alguns dos seus derivados são referidas por GOLDSCHMIDT e GRAEF e, posteriormente, por MACBETH, PRICE e WINZOR.[91]

As referidas quinonas apresentam bandas originadas pelo cromóforo (III), situadas a 250-260 nm (log ε = 4,35 - 4,5) e 330-340nm (log ε= = 3,2). Observa-se, ainda, uma inflexão a 270-286 nm (log ε = 3,8-4,0) que é, geralmente, menos intensa do que a das 1,4 - naftoquinonas nessa região. Pelo contrário, uma absorção selectiva a 400-420 nm (log ε= = 3,3 - 3,4) é mais intensa do que a das p-naftoquinonas.

Por vezes, quando em solventes não polares, observa-se uma absorção fraca, devida ao grupo carbonilo, à volta de 500 nm (log ε≈2,0).

Devido à posição orto dos grupos carbonilo, a absorção devida ao cromóforo (IV), portanto na região 270-280 nm, apresenta-se mal resolvida.

A introdução de substituintes no anel quinonóide produz efeitos relativamente insignificantes no espectro, enquanto que a introdução de substituintes no anel benzenóide provocará efeitos mais ou menos acentuados, conforme a posição desses substituintes.

QUADRO IX

Absorção no ultravioleta - visível da 1,2 - naftoquinona e de alguns dos seus derivados de substituição(*)

QUINONA	$\lambda_{max.}$ nm e (log ε)
1,2-naftoquinona	255(4,36) ; 343(3,37); 406(3,33) (em clorofórmio)
3-metil-1,2-naftoquinona	253(4,40) ; 340(3,30); (em etanol)
5-hidroxi-1,2-naftoquinona	250(4,26) ; 350(3,23); 430(3,67) (em dioxano)
6-hidroxi-1,2-naftoquinona	276(4,18) ; 375(3,79); 425(3,20) (em clorofórmio)
7-hidroxi-1,2-naftoquinona	265(4,47) ; 335(3,11); 455(3,36) (em clorofórmio)

(*) - Valores indicados em "Naturally Occurring Quinones", THOMSON

4.2 - ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO

4.2.1 - Vibrações fundamentais

As vibrações das moléculas[92,93,94] - vibrações fundamentais ou normais - são de dois tipos: vibrações de estiramento (ν) e vibrações de deformação (δ,γ, etc.) requerendo, geralmente, estas últimas menos energia do que as primeiras pelo que aparecem, pois, em maiores comprimentos de onda (ou menores números de onda).

As vibrações de estiramento ou de valência dependem das forças das ligações químicas sendo a frequência de estiramento proporcional à força da ligação.

As vibrações fundamentais correspondem, segundo o tratamento quântico, à primeira transição vibratória desde o nível zero (nível a que se encontra a maioria das moléculas, à temperatura ambiente) para o nível 1 (de energia imediatamente superior), isto é, $\nu_0 \rightarrow \nu_1$. As transições $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$ originam bandas de absorção adicionais (designadas por harmónicas) que já requerem radiações com frequência dupla e tripla e que são, em geral, muito mais fracas do que a vibração fundamental.

Para toda a molécula com n átomos há, geralmente, 3n - 6 graus de liberdade originando 3n - 6 vibrações fundamentais, excepto para as moléculas lineares em que o número de graus de liberdade e, portanto, o número de vibrações independentes, é de 3n - 5.

Algumas dessas vibrações fundamentais podem, porém, não absorver radiação infravermelha, bastando para tal que não haja modificações no momento dipolar da molécula e denominam-se, por isso, vibrações inactivas ou proibidas.

4.2.2 - Frequências de grupos

A experiência mostra que as frequências de vibração de um certo número de grupos são, em parte, independentes do resto da molécula, isto é, o movimento de vibração estará, portanto, pràticamente locali-

zado nesses grupos e essas vibrações são designadas por "frequências específicas" ou "frequências de grupos" e para os seus valores concorrem não só as massas dos respectivos átomos mas também a sua geometria e as forças que unem os átomos entre si.

Deste modo, através da posição exacta, da intensidade e da forma das bandas de absorção no infravermelho podem obter-se informações úteis àcerca dos grupos característicos de uma molécula orgânica.

Muitos estudos têm sido feitos no sentido de relacionar as frequências de grupo com propriedades já conhecidas para esses mesmos grupos, como, por exemplo, com as constantes de dissociação, potenciais de oxidação-redução, etc., permitindo mesmo estabelecer relações quantitativas.

Há, todavia, muitos factores que podem afectar quer a frequência quer a intensidade das absorções de grupo. Esses factores são não só o estado físico da substância mas também factores intramoleculares como a conjugação, ligações de hidrogénio e outros.

4.2.3 - Absorções de grupos característicos das naftoquinonas

Os espectros no infravermelho são, pois, de grande utilidade na identificação dos compostos orgânicos, em geral.

Para as observações dos grupos característicos mais importantes e mais frequentes interessa, sobretudo, o exame da região 3650 - - 1500 cm^{-1}.

Dado que a interpretação dos espectros é, por vezes, difícil se se trata de uma substância desconhecida, as informações por eles fornecidas terão de ser completadas com outras técnicas analíticas.

Se pudermos dispor de uma amostra de substância para comparação ou se já estiver publicado o respectivo espectro, desde que haja igualdade na posição e na forma das bandas de absorção poderemos garantir também a identidade da substância com o padrão. Compreende-se que havendo 3n - 6 possibilidades de vibração para cada molécula de n átomos, não linear, seria difícil encontrar duas subatâncias diferentes que pudessem apresentar iguais modos de vibração.

A zona do espectro para frequências entre 1430 - 910 cm^{-1} é uma

zona muito rica em bandas de absorção e inflexões contendo muitas absorções provocadas pelas vibrações de deformação e, também, por vibrações de estiramento C - C, C - O e C - N. Daí que esta zona, denominada "região de impressão digital", seja altamente selectiva e se a impressão digital apresentar diferenças, ainda que a zona do espectro de 4 000 a 1 500 cm^{-1} seja idêntica para duas substâncias, elas serão necessàriamente diferentes.

No estudo dos espectros de absorção no infravermelho das naftoquinonas há duas zonas, cuja observação é indispensável, para permitir estabelecer uma hipótese sobre a estrutura do composto: são as zonas correspondentes às vibrações de estiramento do grupo carbonilo e do grupo hidroxilo: ν CO e ν OH.

4.2.3.1 - Vibrações de estiramento C = O nas naftoquinonas

Muitas quinonas apresentam duas frequências características do grupo carbonilo, quando em solução.

Assim as p - benzoquinonas mostram absorções correspondentes a este grupo a 1669 cm^{-1} e 1656 cm^{-1}, sendo esta última bastante mais fraca que a primeira.

A absorção ν CO, 1669 cm^{-1} é a absorção normal para uma cetona α β, - α' β' diinsaturada.

Outras quinonas, em que o núcleo quinonóide está fundido com outro anel benzenóide, como acontece com as naftoquinonas, podem comportar-se de modo idêntico se bem que para a 1,4 - naftoquinona apareça apenas uma banda de frequência do carbonilo a 1675 cm^{-1} [95,96] e essa frequência aumente à medida que aumenta o número de aneis ligados ao núcleo quinonóide.

Todavia para a 1,2 - naftoquinona nota-se a presença de duas bandas ν CO, uma em 1678 cm^{-1} e outra em 1661 cm^{-1} (inflexão).[97]

O aparecimento destas duas bandas não está ainda completamente explicado e parece admitir-se que a banda de menor frequência deve ser devida a uma absorção C = C do anel quinonóide em conjugação com o carbonilo (Bellamy, Morton).[84,98] Por vezes, também, algumas o-naftoquinonas apresentam uma inflexão a 1700-1800 cm^{-1}.

A introdução de grupos substituintes, quer no núcleo quinonóide quer no núcleo benzenóide de uma 1,4 - naftoquinona, e a existência de grupos OH em posição tal que possam originar pontes de hidrogénio intramoleculares, provocam alterações na frequência de absorção do grupo carbonilo.[99,100]

Normalmente, a presença de grupos com efeitos + I e + M nas naftoquinonas faz diminuir essa frequência, o mesmo se verificando pela existência de pontes de hidrogénio.

Assim, os grupos alquilo, alcoxilo e hidroxilo fazem baixar o valor de ν CO e esse valor será tanto mais baixo quanto maior o número de grupos substituintes e quanto maior a possibilidade de quelatação, como se pode verificar pelos valores referidos para algumas naftoquinonas no QUADRO X.

QUADRO X

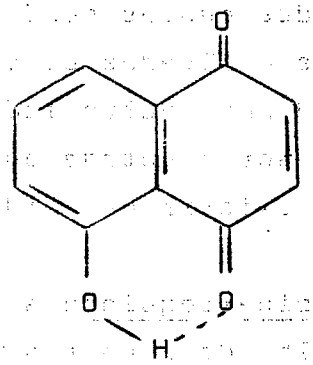
Frequências do grupo carbonilo da 1,4 - naftoquinona e de alguns dos seus derivados com substituintes alquilo e hidroxilo(*)

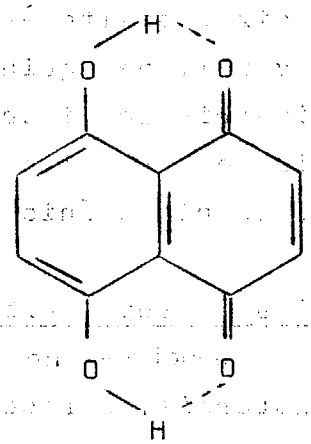
QUINONA	ν CO cm^{-1}			
1,4 - naftoquinona	1675	(CCl_4)		
2 - metil - 1,4 - naftoquinona	1670	(CCl_4)		
5 - metil - 1,4 - naftoquinona	1669		1662	(KBr)
2,3 - dimetil - 1,4 - naftoquinona	1600			(KBr)
2 - hidroxi - 1,4 - naftoquinona	1674		1640	(KBr)
5 - hidroxi - 1,4 - naftoquinona	1666		1645	(KBr)
2,5 - diidroxi - 1,4 - naftoquinona	1658		1614	(KBr)
5,8 - diidroxi - 1,4 - naftoquinona	1623	(CCl_4)		

(*) - Valores indicados em "Naturally Occurring Quinones", THOMSON

Outras naftoquinonas derivadas da 5 - hidroxi - 1,4 - naftoquinona (juglona) (VII) apresentam dois picos correspondentes à absorção ν CO nas regiões entre 1675-1650 cm^{-1} e 1645-1620 cm^{-1}, mas nas naftoquinonas derivadas da naftazarina (5,8 - diidroxi - 1,4 - naftoquinona) (VIII) já essa absorção é na região 1620-1590 visto que a possibilidade de quelatação aumentou.

(VII)





(VIII)

A influência dos substituintes na posição da banda de frequência ν CO é muito importante até porque, por vezes, há diferenças tão significativas que permitem distinguir os isómeros de posição como acontece com a 2,3 - dimetil - 1,4 - naftoquinona e a 2,6 - dimetil - 1,4 - naftoquinona (1660 e 1666 cm^{-1} respectivamente).

A presença de substituintes com efeito - I (Cl, CN, NO_2, COOH, CH_3COO^-, etc.) deslocam a banda de frequência do carbonilo para valores mais altos.

Admitindo que o carácter polar da ligação C=O é um estado intermediário entre uma ligação covalente dupla normal C=O e uma ligação iónica C^+----^-O e, se a frequência para a ligação C=O é à volta de 1700 cm^{-1} e a frequência da ligação C^+—— ^-O é 1200 cm^{-1}, parece poder-se concluir que a introdução de grupos - I aumenta o carácter da dupla ligação enquanto que a introdução de grupos + I, aumenta o carácter iónico da ligação, devido ao deslocamento electrónico que provocam.[96]

Daqui poder-se concluir que a frequência do grupo carbonilo nas naftoquinonas substituídas permite apreciar os deslocamentos electrónicos através do sistema cíclico.

O estado físico da amostra também tem influência na frequência ν CO. Na verdade, podem verificar-se diferenças razoáveis nas frequências quando se emprega a amostra no estado sólido ou em solução, diferenças essas que podem ir desde 0 a 30 cm^{-1}. As determinações em solução, ainda que ideais, apresentam a dificuldade da escolha do solvente pois que muitas das naftoquinonas naturais são pouco solúveis nos solventes apropriados e o número destes fica muito limitado, dado que deve ser inerte para que as forças intermoleculares sejam insignificantes.[96]

Pelo que diz respeito às intensidades destas bandas, verifica-se que, dum modo geral, nas quinonas e seus derivados elas estão relacionadas com a simetria do sistema quinonóide. Por outro lado, a intensidade da frequência do carbonilo parece não ser afectada ou influenciada pelas ligações de hidrogénio que possam existir nas hidroxinaftoquinonas.[100,101]

Frequências do grupo carbonilo nas binaftoquinonas.

Observando os espectros no infravermelho de binaftoquinonas isoladas de produtos naturais, parece poder-se concluir que a frequência νCO se localiza nas zonas correspondentes aos monómeros que as constituem. Assim, podemos comparar os valores encontrados para os monómeros e para os dímeros no quadro a seguir:

QUADRO XI

Frequências do grupo carbonilo de algumas binaftoquinonas e dos respectivos monómeros.(*)

QUINONA	ν_{CO}^{KBr} cm^{-1}
7 - metiljuglona	1663 1635 1585
2 - metilnaftazarina	1612
Diospirina (bis - 7 - metiljuglona)	1664 1634 1590
8' - hidroxiisodiospirina(**)	
(7 - metiljuglona + 2 - metilnaftazarina)	1670(∿)1640 1600

(*) - Valores indicados em "Naturally Occurring Quinones", THOMSON

(**) - Valores indicados em Chem. Pharm. Bull. 1971, 19 (4), 852.

Consideremos, finalmente, a frequência do carbonilo em quinonas policíclicas.

É um facto que νCO apresenta um valor mais baixo do que o normal no caso de se tratar de quinonas polinucleares.

Verifica-se que as p-quinonas em que os dois grupos carbonilo estão situados no mesmo anel absorvem na região 1660-1680 $^{-1}$, enquanto que nas quinonas polinucleares mas contendo os dois grupos C=O em aneis diferentes geralmente a sua zona de absorção é 1635-1655 cm^{-1}.[102] (QUADRO XII)

QUADRO XII

Frequências do grupo carbonilo de quinonas policíclicas(*)

QUINONA	ν_{CO}^{KBr} cm^{-1}
Pyrantrona	1655 cm^{-1}
Heliantrona	1646 cm^{-1}
Benzantrona	1644 cm^{-1}
Dibenzantrona	1638 cm^{-1}
Pigmento azul (8,8'-diidroxi-4,4'-dimetoxi-6,6'-dimetil-2,2'-bis-naftil-1,1'-quinona)(**)	1575 cm^{-1}

(*) - Valores indicados em J. Amer. Chem. Soc., 1951,73,5460
(**)- Valor indicado em (52) e (59)

4.2.3.2 - Vibrações de frequência do hidroxilo νOH.

A zona de absorção de frequência do grupo OH livre situa-se, geralmente, entre 3650 - 3500 cm^{-1}.[98,103] Há uma certa dificuldade em definir o limite inferior desta zona na medida em que é difícil distinguir as absorções de grupos hidroxilo livres das que se observam quando se formam pontes de hidrogénio muito fracas com os próprios solventes.

Inúmeras determinações foram feitas sobre as vibrações de fre-

quência de hidroxilos livres quer em álcoois quer em fenóis, principalmente por FOX, MARTIN[98] e por KUHN.[104] INGRAHAM et. al[105] determinaram os valores de ν OH em vários fenóis substituídos e catecóis substituídos, encontrando estarem situadas entre 3616-3588 cm^{-1} nos primeiros e entre 3615-3592 cm^{-1} nos últimos.

Verificaram, também, que a polaridade dos solventes utilizados pouca influência tem nessa absorção, notando-se igualmente pequenas variações na frequência de absorção pela influência da pressão e da temperatura.[98]

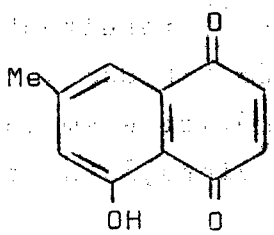
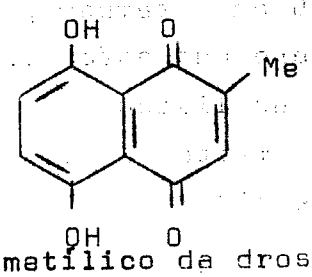
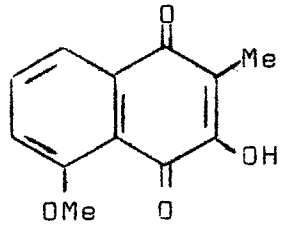
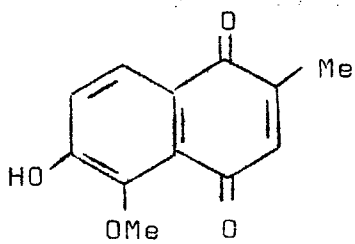
A influência, porém, da presença de um grupo carbonilo adjacente já é consideràvelmente grande, devido à formação de ligações de hidrogénio intramoleculares.[98,106]

Assim, verifica-se que nas quinonas com grupos OH em posição orto (o-hidroxiquinonas) a banda de frequência ν OH sofre um desvio para valores mais baixos, podendo mesmo haver um desaparecimento completo da absorção do grupo hidroxilo (peri hidroxiquinonas) desde que não haja, como é evidente, grupos OH livres noutras posições.

Os valores indicados a seguir confirmam estas afirmações:

QUADRO XIII

Frequências do grupo carbonilo e do grupo hidroxilo em algumas hidroxiquinonas.

QUINONA	ν_{CO}^{KBr} (cm^{-1}) e ν_{OH}^{KBr} (cm^{-1})
7 - metiljuglona 	1663 1635 1585
2 - metilnaftazarina 	1612
éter metílico da droserona 	3380 1653 1645 1582
6 - hidroxi - 5 - metoxi - 2 - metil - - 1,4 - naftoquinona (diomelquinona A) 	3505 1660 1630

4.2.3.3 - Outras zonas de absorção das naftoquinonas

Além das referências feitas às bandas de absorção de frequência do grupo carbonilo e do grupo hidroxilo, sem dúvida muito importantes para o estudo das quinonas, outras zonas de absorção merecem também ser consideradas.

Em 1610-1620 cm^{-1} muitas quinonas apresentam uma banda adicional que pode ser devida a uma absorção C = C do anel quinónico.

As naftoquinonas apresentam uma banda em 714 cm^{-1} resultante de vibrações de deformação, para fora do plano, da ligação C-H correspondentes aos 4 átomos de hidrogénio adjacentes no anel aromático e, em 1590 cm^{-1} absorção de frequência aromática, (provàvelmente vibração no plano, C=C do anel aromático conjugado).[98]

As frequências de absorção entre 1300-1330 cm^{-1} também parecem ser características das quinonas. NOLL (1958) sugere que estas bandas podem ser devidas a uma interacção do carbonilo com as ligações C=C aromáticas. BELLAMY porém, admite que serão devidas a efeitos de activação dos grupos carbonilo nas vibrações C - C adjacentes.[84]

4.3 - ESPECTROMETRIA DE MASSA

Se bem que já em 1898 WIEN tivesse observado que um feixe de iões positivos podia ser desviado por acção de campos eléctricos e magnéticos, esse facto só teve aplicação concreta em 1918-1919 quando DEMPSTER e ASTON idealizaram um aparelho que permitia determinar a abundância relativa dos isótopos de um dado elemento.

O protótipo dos modernos espectrómetros de massa foi construído em 1940 por NIER e, apesar de haver vários tipos de espectrómetros, as bases do seu funcionamento são sempre as seguintes:[107,108,109]

1 - Produção de iões positivos a partir da substância em análise;
2 - Separação dos iões formados de acordo com a relação massa/carga;
3 - Reunião e registo dos iões, medindo-se assim as abundâncias relativas dos iões formados.

Nesta base, os diversos aparelhos variam, pois, nos métodos de produção, de separação e de reunião dos iões positivos.

A produção dos iões posítivos é, geralmente, o resultado do choque da substância a analisar, no estado de vapor, com electrões cuja energia varia de 50-70 eV, e desse choque resulta a ionização da substância:

$$X\,Y + e \longrightarrow X\,Y^{+} + 2\,e$$

Uma das grandes vantagens da espectrometria de massa, tanto do ponto de vista analítico como na investigação da estrutura de compostos orgânicos, é a quantidade pequena de substância que exige, bastando muitas vezes, 0,1 mg de substância ou ainda quantidades inferiores.

4.3.1 - Aplicações analíticas

A espectrometria de massa pode aplicar-se para vários fins analíticos como sejam:

1 - Medição da abundância relativa de espécies isotópicas diferentes numa dada substância.

2 - Estudos com átomos marcados (isótopos) que permitem não só revelar se uma dada reacção teve lugar, mas, também, investigar mecanismos de reacções.

3 - Determinação da quantidade de um dado elemento ou composto existente numa amostra.

4.3.2 - Aplicações na determinação de estruturas

Além das aplicações analíticas referidas anteriormente, a utilização da espectrometria de massa para a determinação de estruturas é uma das mais importantes, se não a mais importante. É uma aplicação recente pois data apenas de 1953, aproximadamente, mas tem hoje uma larga utilização na determinação de massas moleculares, na dedução de formulas moleculares,na detecção da presença de certos grupos funcionais,etc.,permi-

tindo assim, deduzir a estrutura molecular dum composto.

4.3.3 - Espectros de massa. Espectros de fragmentação

Para a produção de iões positivos é necessário, como já referimos, bombardear as moléculas com electrões.

Utilizando electrões com uma energia de 50-70 eV a energia comunicada à molécula é suficiente para romper qualquer ligação. Então, nestas condições, as moléculas orgânicas fragmentam-se de diversas maneiras, dando origem a variadíssimos iões, conforme a sua complexidade e que se formam em quantidades também diversas, obtendo-se, pois, o espectro de massa da substância.

Os espectros de massa têm muito interesse no campo analítico principalmente no estudo de estruturas moleculares, pois que, se as condições de obtenção se mantêm constantes, o espectro de fraccionamento de uma dada espécie permanece também inalterado.

Moléculas diferentes apresentarão também espectros diferentes, se não nos valores de massa/carga, pelo menos nas intensidades relativas dos picos; excepcionalmente poderá haver espectros de fragmentação tão semelhantes (correspondentes a duas substâncias também muito idênticas) que não seja possível fazer uma diferenciação. Normalmente, a intensidade dos picos correspondentes aos iões com o mesmo valor m/e, costuma indicar-se em percentagem da intensidade do pico mais alto que é designado de pico base, e cuja intensidade é considerada como 100%.

Os espectros de massa têm também outras aplicações analíticas muito importantes. Uma delas é fornecerem um método de análise quantitativa de misturas que tem muito interesse na análise de petróleos, pois permite analisar quantitativamente misturas com mais de 25 componentes.

4.3.4 - Espectros de massa das naftoquinonas

4.3.4.1 - Espectros de massa da 1,4 - naftoquinona e de alguns derivados.

As naftoquinonas, sob o impacto electrónico, sofrem uma fragmentação em que se verifica, geralmente, que o pico base corresponde ao ião molecular ou ião progenitor.[110]

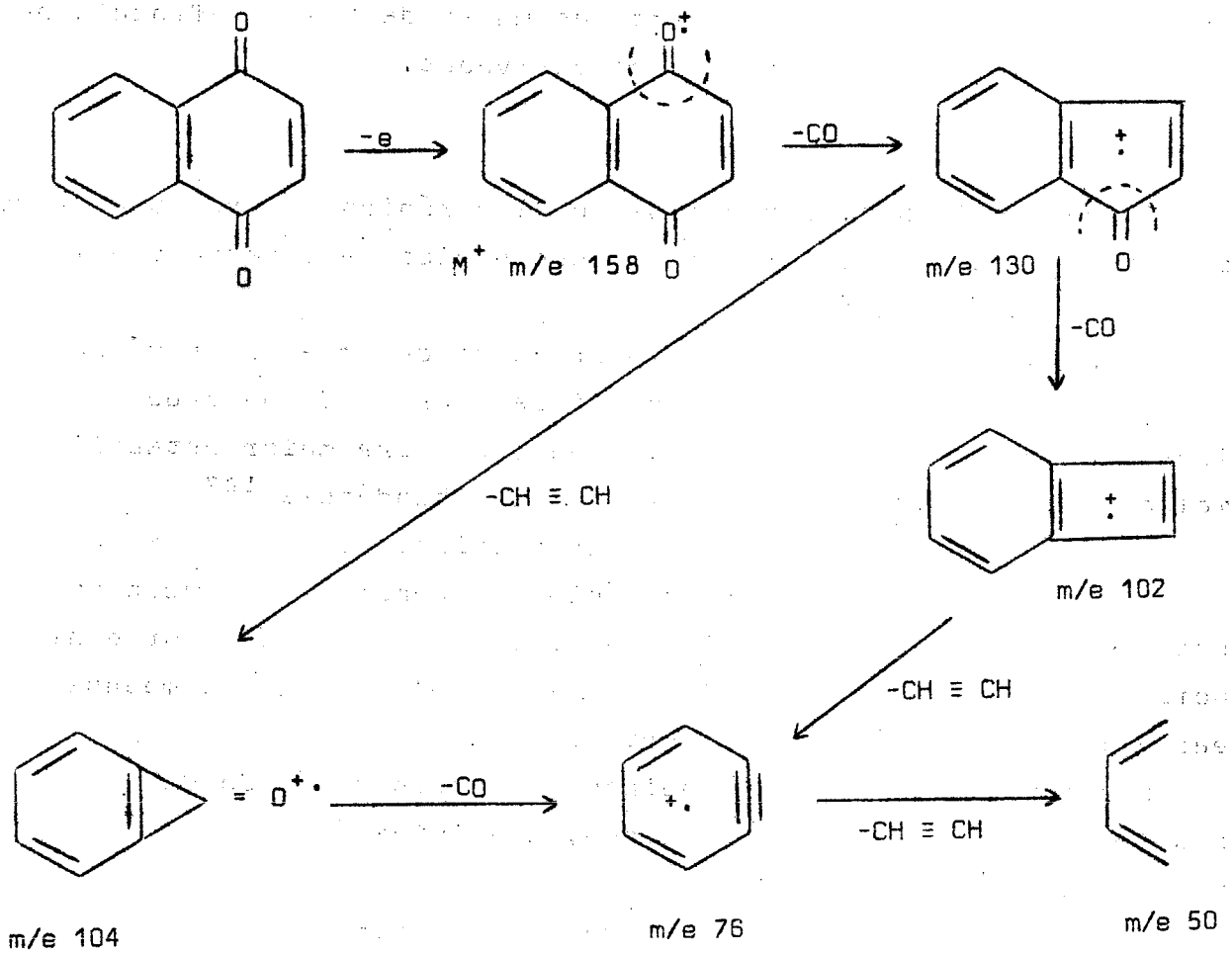
Para isso contribue não só a presença de um anel aromático (devido à presença de electrões π) como ainda o facto de os grupos característicos (C = O) serem insaturados, o que, confere maior estabilidade ao ião molecular, concorrendo assim para a sua abundância.[107]

O esquema de fragmentação é característico,[111] se bem que a introdução de substituintes, quer no núcleo benzenóide quer quinonóide, conduza a certas alterações, principalmente se esse grupo for o hidroxilo, pois que, nas hidroxinaftoquinonas a fragmentação é acompanhada de um rearranjo de hidrogénio característico.[111]

É comum a todas as naftoquinonas a perda de óxido de carbono segundo um esquema bem definido e, ainda, a eliminação de um fragmento acetilénico do anel quinona.

O esquema de fragmentação para a 1,4 - naftoquinona é o seguinte:

ESQUEMA I



Verifica-se que este esquema de fragmentação da 1,4 - naftoquinona, conduzindo à formação dos seus iões mais abundantes, se mantém, nas suas características fundamentais, nos espectros de massa dos respectivos derivados de substituição.

Derivados alquilados

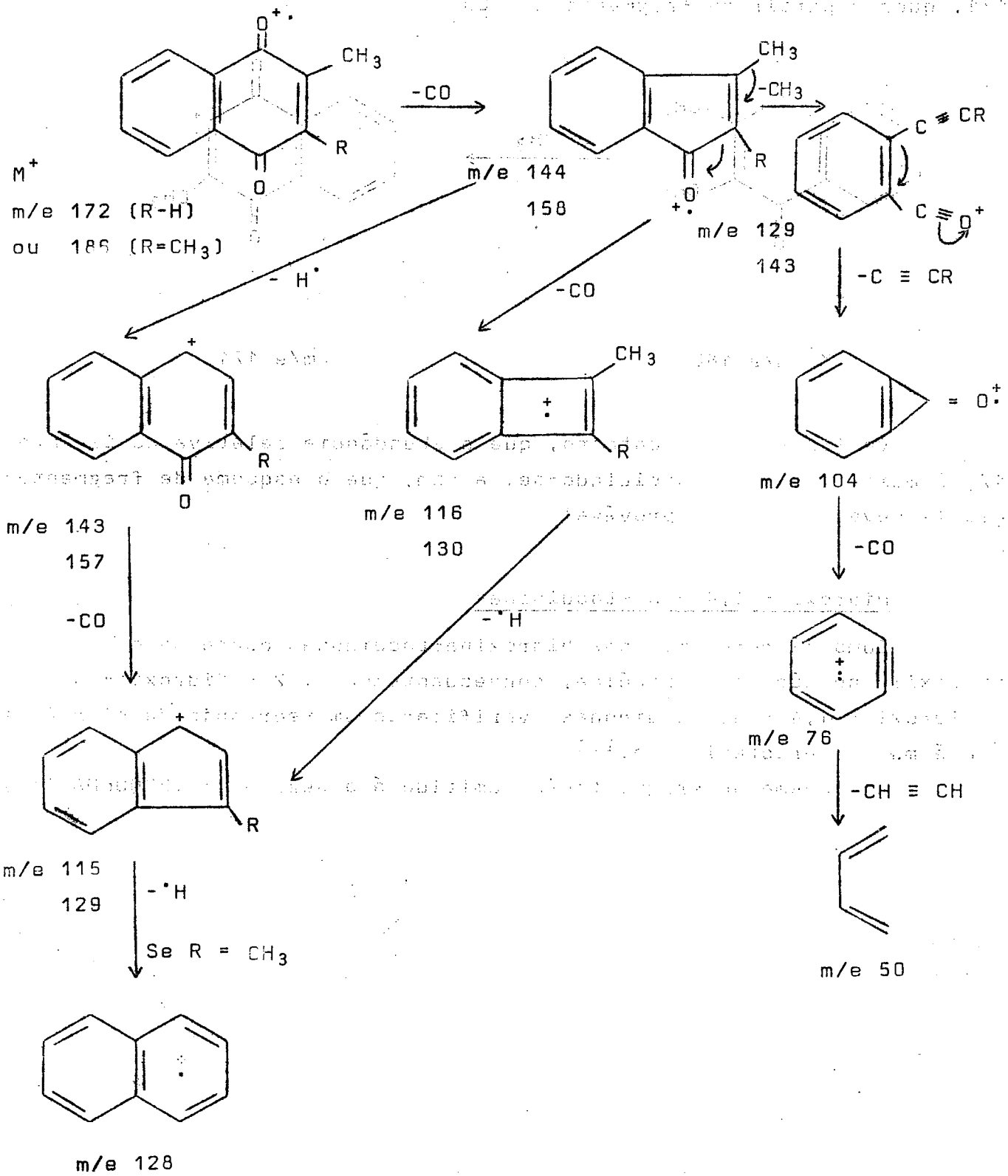
Nos espectros de fragmentação destes derivados da 1,4 - naftoquinona encontramos certas diferenças elucidativas da presença de substituintes no núcleo quinonóide ou no núcleo benzenóide.

Na verdade, se não há substituição no núcleo benzénico aparecerão picos relativos aos iões de m/e 104, 76, e 50 que correspondem ao esquema de fragmentação I e são, geralmente, muito abundantes.

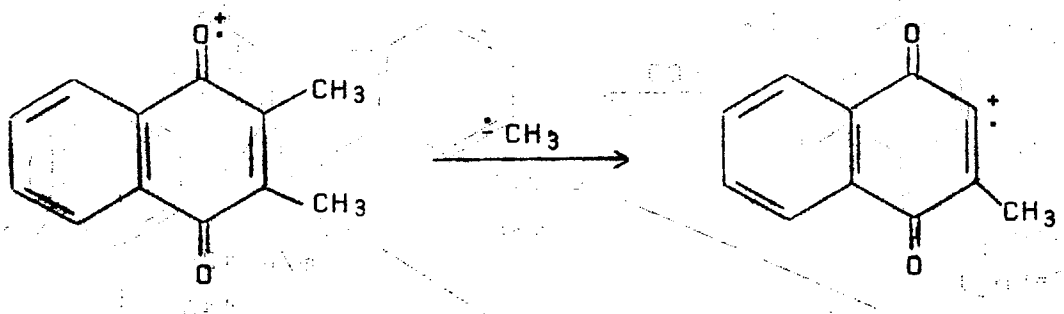
Se houver substituição neste núcleo, então haverá desvios destes picos para valores mais elevados de m/e, como é óbvio.

O espectro de massa de uma naftoquinona metil substituída ou dimetil substituída no núcleo quinonóide[111, 112] obedecerá, portanto, ao esquema indicado a seguir:

ESQUEMA II



A observação deste esquema de fragmentação permite-nos concluir que a perda de um radical metilo se faz a partir do fragmento M - CO e não a partir do M^+; no caso da p - naftoquinona dissubstituída, a perda do segundo radical $^{\bullet}CH_3$ só tem lugar numa fase posterior da fragmentação. Todavia J. H. BOWIE, D. W. CAMERON e D. H. WILLIAMS[111] indicam para a 2,3 - dimetil -1,4- naftoquinona que a perda do radical $^{\bullet}CH_3$ se pode fazer, quer a partir do ião molecular M^+ para dar um ião de m/e 171, quer a partir do fragmento M - CO.



M^+ m/e 186 m/e 171

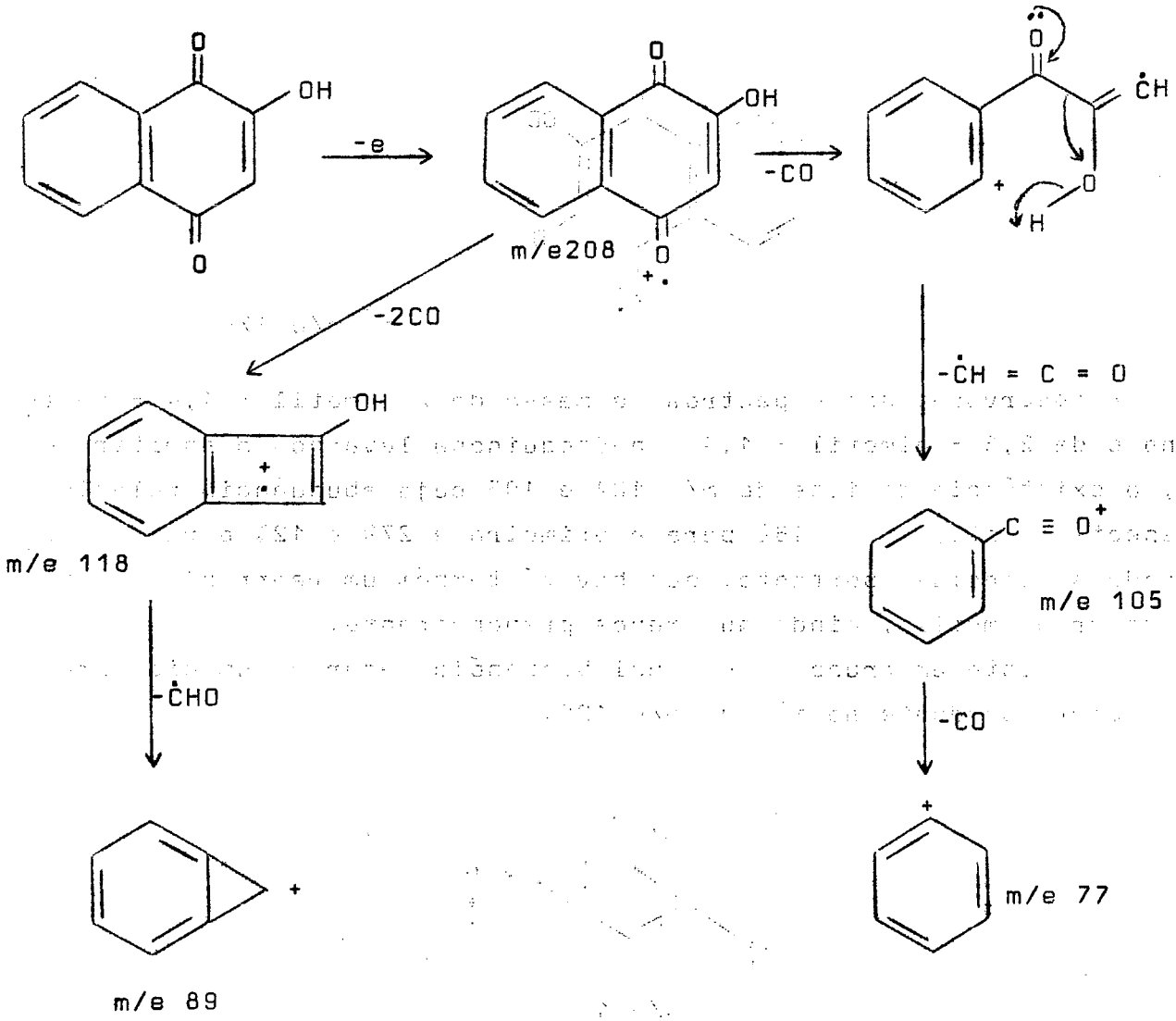
Verifica-se, no entanto, que a abundância relativa do ião m/e 171 é muito pequena, concluindo-se, assim, que o esquema de fragmentação II deve ser o mais provável.

Hidroxi - 1,4 - naftoquinonas

Como já referimos, nas hidroxinaftoquinonas contendo os grupos hidroxilo no núcleo quinonóide, consequentemente, 2 - hidroxi - ou 3 - - hidroxi - 1,4 - naftoquinonas, verifica-se um rearranjo de hidrogénio que é muito característico.[111]

O esquema de fragmentação admitido é o seguinte: (ESQUEMA III)

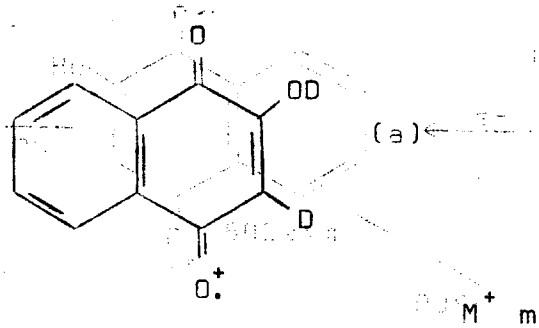
ESQUEMA III



Podemos concluir pela observação dos espectros de massa desta naftoquinona que, devido ao rearranjo de hidrogénio, o ião de m/e 104 desaparece quase totalmente, sendo substituído pelo ião benzoílo de m/e 105 que é característico das naftoquinonas hidroxiladas no núcleo quinonóide.

Experiências levadas a cabo substituindo os átomos de hidrogénio no núcleo quinonóide por deutério sendo, por exemplo, o ião molecu-

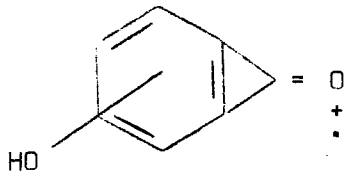
lar(a)permitem concluir que, em várias naftoquinonas hidroxiladas nos átomos de C,2 e 3, o ião benzoílo(m/e 105) aparece como consequência do rearranjo de hidrogénio do grupo hidroxilo.



M^+ m/e 176

A observação dos espectros de massa da 2 - metil - 1,4 - naftoquinona e da 2,3 - dimetil - 1,4 - naftoquinona leva-nos a admitir, em ambos, a existência de iões de m/e 104 e 105 cuja abundância relativa é, respectivamente, 60% e 16% para a primeira e 27% e 12% para a segunda, donde se conclue, portanto, que haverá também um rearranjo do hidrogénio do grupo metilo, ainda que menos preponderante.

Se existe um grupo OH no anel benzenóide aparece um pico proeminente correspondente ao ião de m/e 120.



m/e 120

Este ião fragmentar-se-á, perdendo óxido de carbono e dando o ião hidroxibenzino m/e 92, que se decompõe fàcilmente, perdendo um radical formilo, e dando um ião de m/e 63 ($C_5H_3^+$).

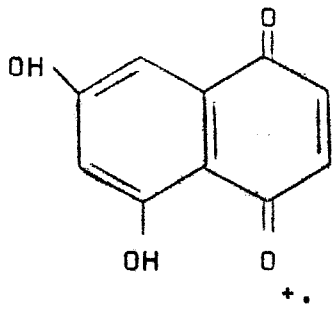
De qualquer modo, porém, o esquema de fraccionamento, por exemplo, da 5 - hidroxi - 1,4 - naftoquinona e da 6 - hidroxi - 1,4 - naftoquinona é idêntico ao da quinona não substituída, se bem que, como é óbvio, não se forme o ião de m/e 63 na fragmentação da 1,4 - naftoquinona.

A naftazarina (5,8 - diidroxi - 1,4 - naftoquinona) é muito estável e o seu espectro de massa é característico,[111] apresentando um ião molecular muito abundante e uma fragmentação reduzida, o que não

surpreende visto que, como já referimos anteriormente, a naftazarina é estabilizada por ligações de hidrogénio e por mesomerismo. O ião de m/e 108 é muito abundante e indicativo da presença de dois grupos OH no anel benzenóide, correspondendo à formação do ião diidroxibenzino.

Os espectros da 5,7 - diidroxi - 1,4 - naftoquinona e da 2,5 - - diidroxi - 1,4 - naftoquinona, permitem-nos tirar algumas conclusões sobre a influência de substituintes iguais mas em aneis diferentes.

Na fragmentação da primeira, (IX), em que os dois grupos OH se encontram no anel benzénico, os iões mais abundantes têm os seguintes valores:

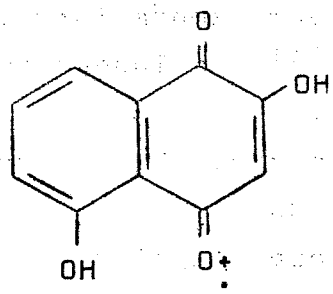


(IX)

M+

(M^+)	m/e	190
(M - CO)	m/e	162
[M-(HC ≡ CH + CO)]	m/e	136
(M - 2CO)	m/e	134
Diidroxibenzino	m/e	108
$C_3HO_2^+$	m/e	69

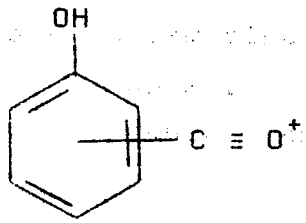
No espectro da segunda (X) encontramos como iões mais abundantes:



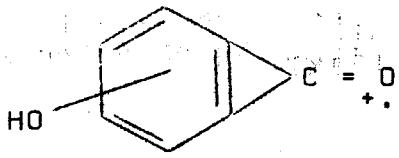
(X)

M^+

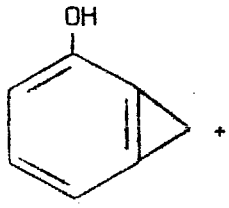
(M^+)	m/e	190
(M - CO)	m/e	162
(M - 2CO)	m/e	134



m/e 121



m/e 120



m/e 105

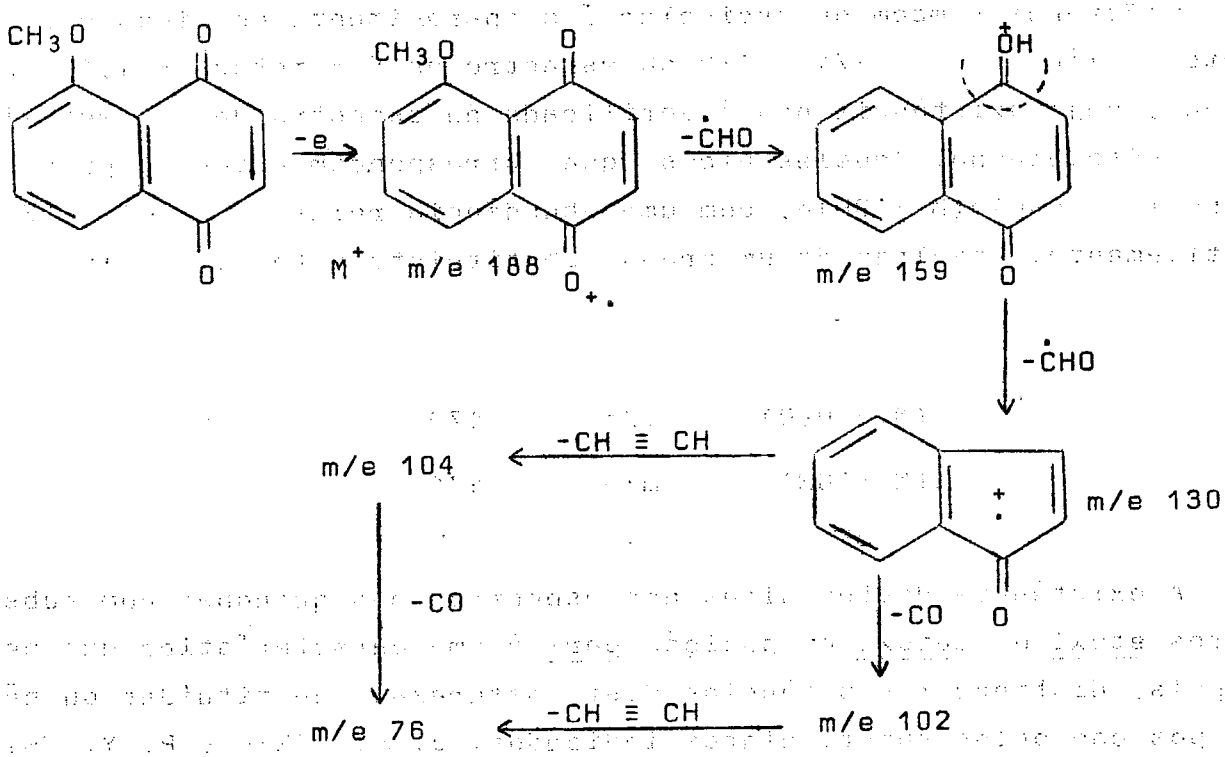
Hidroxibenzino	m/e	92
$C_3\ HO_2^+$	m/e	69

Um conhecimento muito útil que podemos adquirir pela análise destes dois espectros é que, a presença de um "dupleto" em M - 54 e M - - 56 (m/e 136 e 134) indica que a naftoquinona não tem substituintes nos átomos de C 2 e 3, isto é, não tem, portanto, substituintes quinonóides.

Algumas conclusões se podem também formular observando o comportamento das metoxinaftoquinonas,[111] conclusões que podem ser úteis para a diagnose destas substâncias.

Na fragmentação inicial o grupo MeO parece estar envolvido e só depois terá lugar a fragmentação do esqueleto naftoquinónico da maneira habitual. O esquema proposto, e que é apoiado pela presença de iões metaestáveis apropriados, é o seguinte: (ESQUEMA IV)

ESQUEMA IV



Este esquema, válido para a 5 - metoxi - 1,4 - naftoquinona, é diferente do indicado para uma naftoquinona com o substituinte localizado no núcleo quinonóide como, por exemplo, a 2 - metoxi - 1,4 - naftoquinona.

Nesta, verifica-se um ião abundante de m/e 173 que corresponde à libertação de um radical $^{\bullet}CH_3$, como se indica a seguir:

(M^+)	m/e	188
$(M - {}^{\bullet}CH_3)$	m/e	173
$(M - {}^{\bullet}CHO)$	m/e	159
$[-({}^{\bullet}CHO + {}^{\bullet}H)]$	m/e	158
$(M - 2\,{}^{\bullet}CHO)$	m/e	130

Este ião de m/e 130 fragmentar-se-á, depois, da maneira indicada no esquema anterior e, assim, se explica o aparecimento de picos correspondentes aos iões de m/e 104, 102, 76 que são comuns nos dois espectros.

Ainda, como característica da fragmentação desta naftoquinona, deve assinalar-se o ião de m/e 69, que não existe no espectro da 5 - metoxi - 1,4 - naftoquinona.

Este valor de m/e corresponde ao íão ($C_3HO_2^+$), para o qual foi proposta a estrutura O = C = CH - C ≡ O^+.[111]

Diferença também de assinalar é o aparecimento de picos correspondentes a iões de m/e 171 e 170 no espectro da 5 - metoxi - 1,4 - naftoquinona, cuja existência não é verificada no espectro da 2 - metoxi - - 1,4 - naftoquinona. Aqueles picos, que correspondem a iões representados por($M - H_2O$)e($M - {}^{\bullet}OH$)e, com uma abundância relativa de 11% e 7%, respectivamente, resultam de um grupo substituinte estar em posição peri.

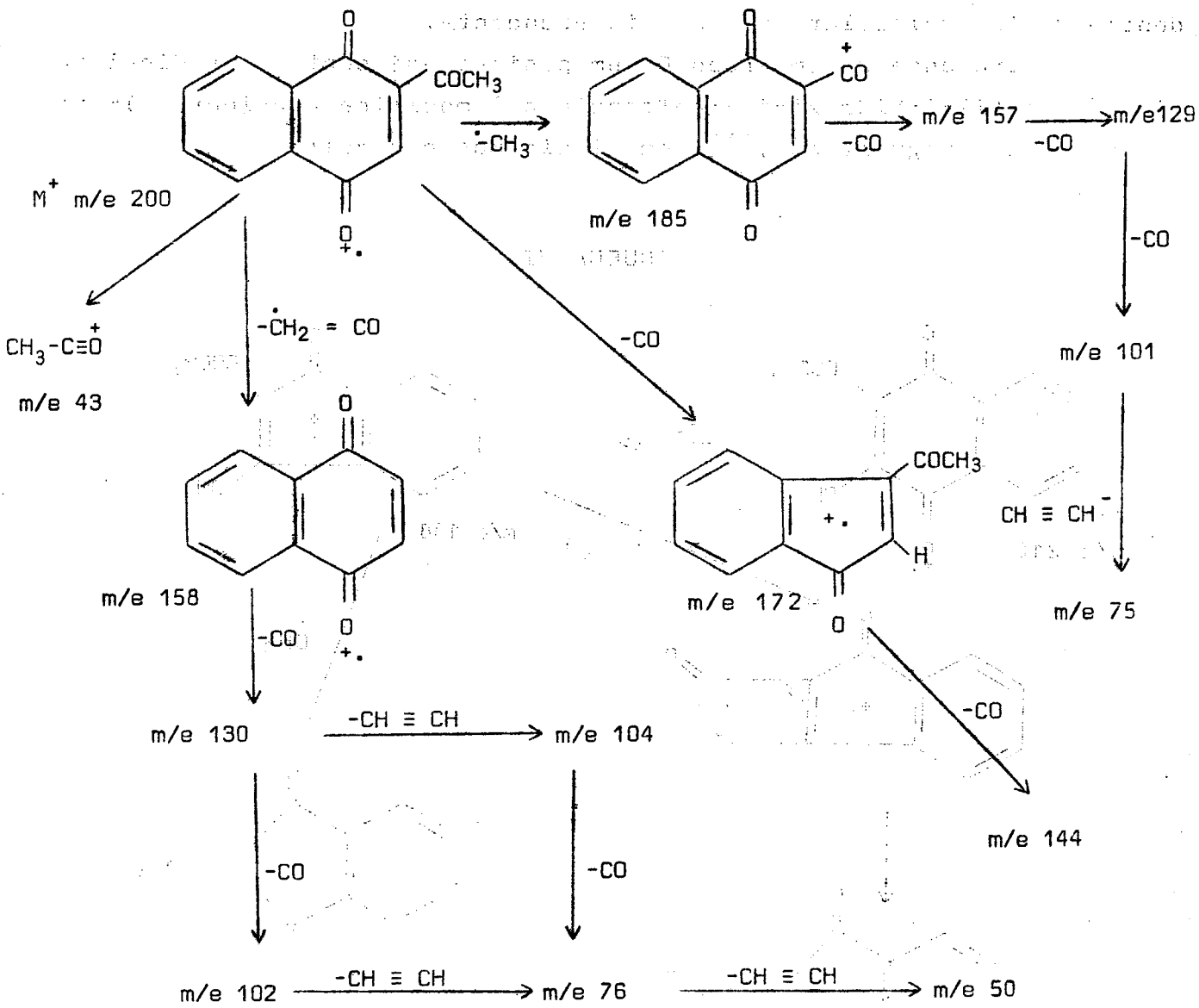
($M - H_2O$)	m/e	170
($M - {}^{\bullet}OH$)	m/e	171

A existência destes picos nos espectros das quinonas com substituintes etoxi ou metoxi em posição peri é uma característica que permite, pois, distinguir substâncias desta natureza, substituídas ou não nessa posição pelos substituintes indicados. J. H. BOWIE e P. Y. WHITE[113,114] em estudos sobre o assunto, utilizando átomos marcados, verificaram que o íão(M - 18)pode ser produzido de duas maneiras ($M - H_2O$) e $[M - (OH^{\bullet} + H^{\bullet})]$ e que os átomos de hidrogênio envolvidos neste processo pertencem ao grupo substituinte.

Finalmente, vejamos a fragmentação de acetilnaftoquinonas, cujo esquema é bem definido, apresentando um conjunto de "dupletos" muito característico.[111,115]

O esquema a seguir indica os principais passos na fragmentação da 2 - acetil - 1,4 - naftoquinona. (ESQUEMA V)

ESQUEMA V



A fragmentação pode, como se vê no esquema, desenvolver-se por caminhos diferentes.

Assim, pode haver perda inicial do radical metilo, -, por sucessivas eliminações de óxido de carbono e finalmente de acetileno, obtêm-se iões com m/e 157, 129, 101 e 75.

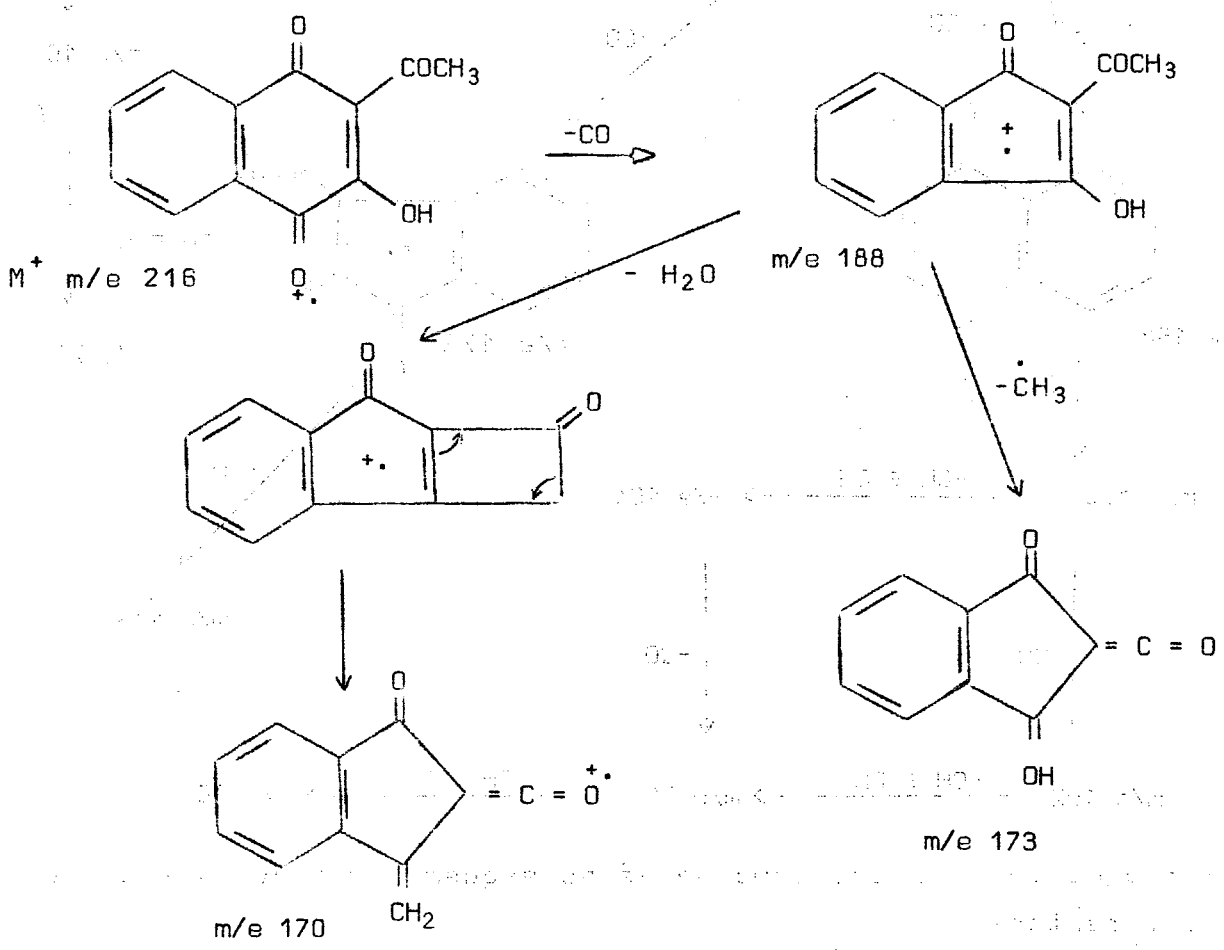
Se o ião molecular perde CO então a extensão da fragmentação é pequena: ($M^+ \xrightarrow{-CO}$ m/e 172 $\xrightarrow{-CO}$ m/e 144).

Uma fragmentação em maior extensão tem lugar quando o ião molecular elimina ceteno ($-CH_2 = CO$). Forma-se um ião de m/e158 que corresponde ao ião molecular da própria p - naftoquinona, que depois se fragmenta pelo processo já indicado no esquema 1.[110]

Observa-se também a presença de um ião de m/e 43 que corresponde ao próprio grupo característico acetilo com carga positiva e que é, depois do ião molecular, o ião mais abundante.

A presença de um grupo OH em posição adjacente ao radical acetilo (3-acetil-2-hidroxi-1,4-naftoquinona) modifica consideràvelmente o esquema de fragmentação,[115] como indicamos a seguir:

ESQUEMA VI



O pico base é, agora, o pico correspondente ao ião de m/e 173, o que indica não só haver uma grande decomposição do ião molecular que perde óxido de carbono e, em seguida, radical metilo, mas também a grande estabilidade do ião de m/e 173.

A perda de ceteno pelo ião molecular é muito menor, o que se explica pelo facto de haver ligações de hidrogénio entre o grupo hidroxilo e o grupo carbonilo do radical acetilo, adjacentes.

A mesma razão justifica também a insignificante contribuição do ião de m/e 43.

A presença de um ião relativamente abundante de m/e 170 resultante da fragmentação (m/e 188 - H_2O → m/e 170), já esquematizada anteriormente, (ESQUEMA VI) é um indicativo útil da existência dos grupos acetilo e hidroxílo em átomos de C vizinhos.

Além destes iões mais abundantes, outros aparecem tais, como os de m/e 146, 118, 105, 90, 89, 77, 76, iões que igualmente se formam na fragmentação da 2- hidroxi - 1,4 - naftoquinona.[115]

4.3.4.2 - Espectro de massa da 1,2 - naftoquinona.

As informações àcerca do comportamento da 1,2 - naftoquinona e dos respectivos derivados sob o impacto electrónico não são muito abundantes.

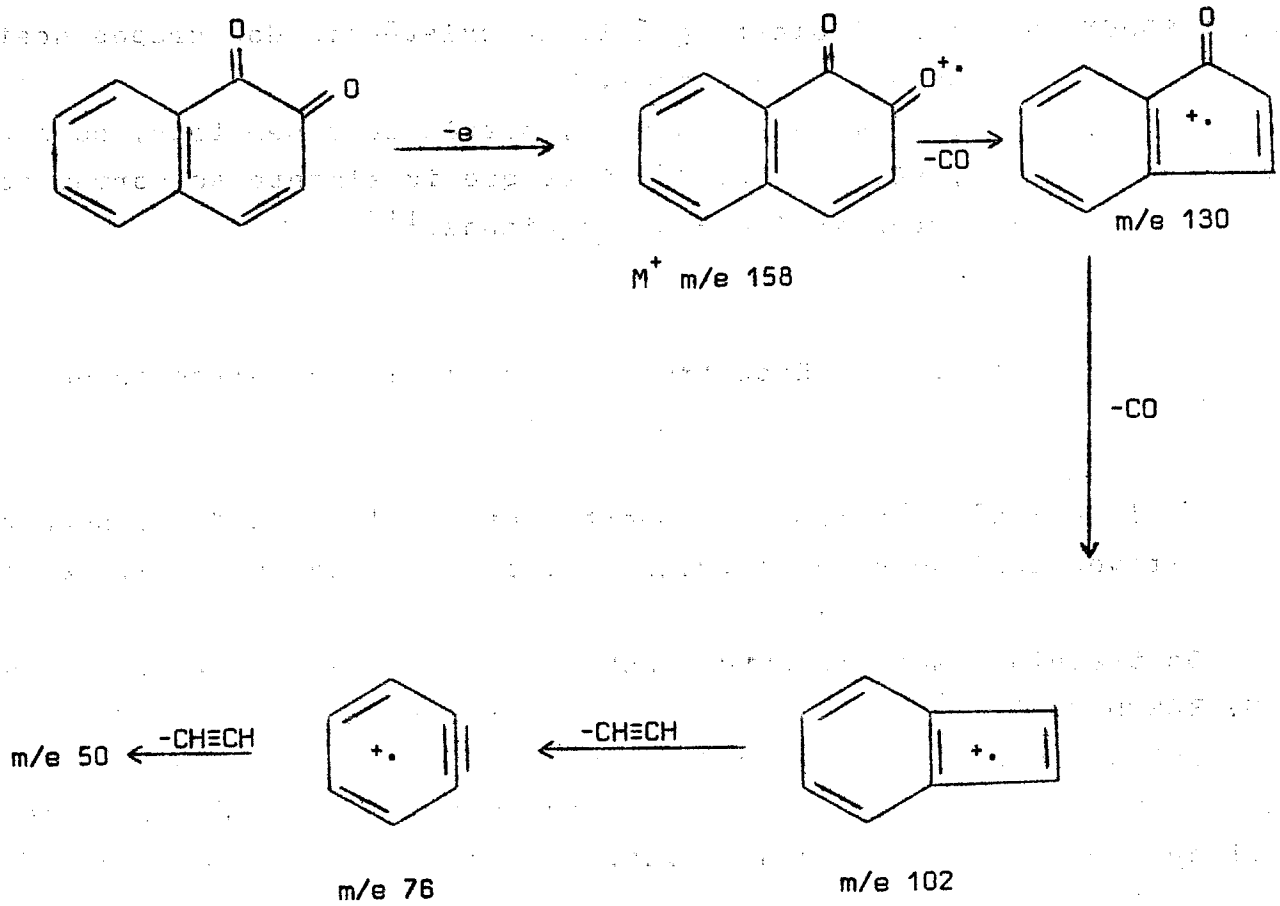
Os trabalhos mais recentes sobre o assunto são de R. W. OLIVER e R. M. RASHMAN.[116] [117]

Estes investigadores verificaram que estas substâncias são reduzidas fàcilmente pelo vapor de água existente no espectrómetro podendo aproveitar-se este facto como um factor de distinção entre as o - e as p - naftoquinonas.

Uma diferença fundamental que se verifica no comportamento das 1,2 - e 1,4 - naftoquinonas é que, enquanto que nas últimas o pico base é quase sempre o ião molecular, nas primeiras o ião molecular é sempre muito fraco e está associado com um ião $(M + 2)^{\cdot +}$ de intensidade igual ou superior à do ião $M^{\cdot +}$.

O esquema de fragmentação da 1,2 - naftoquinona, indica-se a seguir:

ESQUEMA VII



O esquema ainda que semelhante, nos aspectos fundamentais, ao da 1,4 - naftoquinona, apresenta uma diferença nítida na fragmentação do ião de m/e 130.

Enquanto que o esquema na 1,4 - naftoquinona pode processar-se de duas maneiras, na 1,2 - naftoquinona a fragmentação é somente: (m/e 130 - CO → m/e 102), o que elimina a possibilidade de formação do ião de m/e 104. A razão deste comportamento do ião de m/e 130 é ainda desconhecida.

4.3.4.3 - Espectros de massa de binaftoquinonas

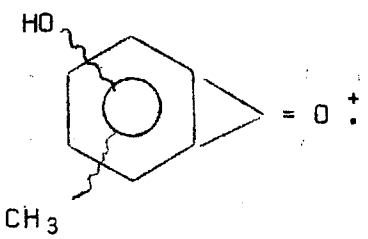
Estudando os espectros de massa das várias binaftoquinonas isómeras, dímeros da 7 - metiljuglona, F. W. OLIVER[118] propõe uma divisão em 3 classes, atendendo ao modo de ligação dos monómeros.

Assim, indicando por Ar o fragmento aromático e por Q o fragmento 1,4 - benzoquinona, podemos representar uma naftoquinona por Ar - Q.

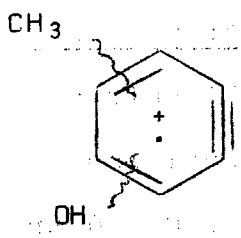
De acordo com a ligação dos monómeros as binaftoquinonas podem ser:

1 - Q Ar - Ar Q
2 - Q Ar - Q Ar ou Ar Q - Ar Q
3 - Ar Q - Q Ar

Observando os espectros de massa dos diferentes isómeros, OLIVER conclue que em todos eles aparecem iões de m/e = M + 2, de intensidades relativamente elevadas. São, porém, os iões de m/e 134 e m/e 106 aqueles



m/e 134



m/e 106

que podem fornecer indicações úteis para a distinção entre os diferentes tipos de binaftoquinonas.

A ausência destes iões é indicativo de binaftoquinonas pertencentes ao primeiro tipo, tais como a elliptinona e a isodiospirina. (QUADRO II)

As binaftoquinonas das classes 2 e 3 apresentam, na sua fragmentação, estes iões; todavia, para as do tipo 3 (Ar Q - Q Ar) a abundância relativa é de 20% ou superior enquanto que para as do tipo 2 a abundância relativa é muito menor.

QUADRO XIV

Fragmentação dos Três tipos de binaftoquinonas

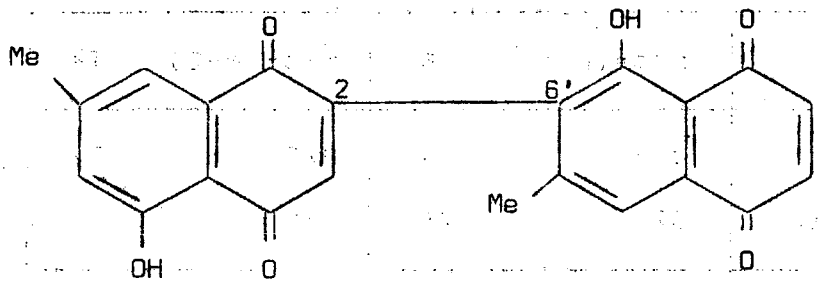
CLASSE	Iões de m/e 134 e 106 e respectivas abundâncias	
1 - Q Ar - Ar Q	m/e 134	m/e 106
Elliptinona	-	-
Isodiospirina	-	-
2 - Ar Q - Ar Q		
Diospirina	10 %	12 %
Eucleína	7 %	9 %
3 - Ar Q - Q Ar		
Biramentaceona	18 %	20 %
Mamegaquinona	20 %	43 %

Os espectros de massa das binaftoquinonas,[119] ainda que relacionados com os dos respectivos monómeros, apresentam, contudo, maior complexidade, principalmente pelo que respeita aos picos de baixa intensidade.

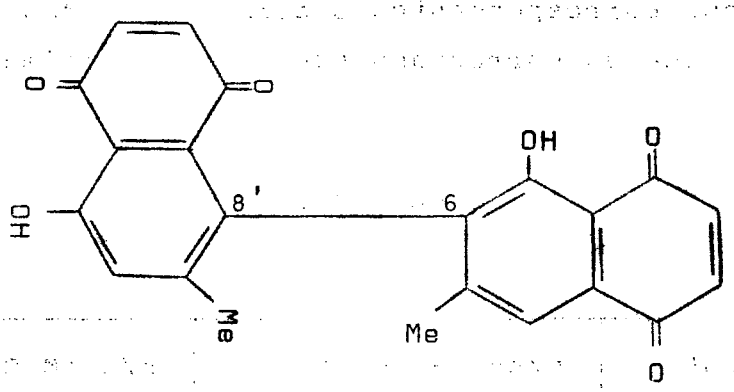
Observemos os espectros de massa de dímeros de 7 - metiljuglona (diospirina e isodiospirina), da plumbagina (elliptinona) e da 7 - metiljuglona com a 2-metil naftazarina (8' - hidroxiisodiospirina), pois que algumas diferenças nos comportamentos destas naftoquinonas diméricas, sob o impacto electrónico, são significativas. (QUADRO II)

a) Espectros de massa de dímeros de 7 - metiljuglona.

Diospirina



Isodiospirina



Na diospirina a ligação entre os monómeros é 2 - 6', sendo certo que um anel benzenóide de um dos monómeros está ligado ao anel quinonóide da outra molécula de 7 - metiljuglona, enquanto que na isodiospirina, sendo a ligação entre os monómeros 6 - 8', as duas moléculas de 7 - metiljuglona estão ligadas pelos aneis aromáticos.

Nos espectros das binaftoquinonas indicadas, dímeros de 7 - metiljuglona, observa-se a presença de picos proeminentes correspondentes a iões de m/e = M + 1 e m/e = M + 2 especialmente abundantes na diospirina.

QUADRO XV

QUINONA	m/e=(M+1)	I%	m/e=(M+2)	I%
Diospirina	375	44	376	72
Isodiospirina	375	28	376	10

A fragmentação inicial destas substâncias parece seguir, preferencialmente, a via de eliminação de um radical metilo, em vez de eliminação de óxido de carbono, como é habitual nos respectivos monómeros, visto que os picos correspondentes à primeira dessas eliminações são muito mais altos do que os correspondentes aos da última.

QUADRO XVI

QUINONA	m/e=(M-$^{\cdot}CH_3$)	I%	m/e=(M-CO)	I%
Diospirina	359	32	346	8
Isodiospirina	359	60	346	7

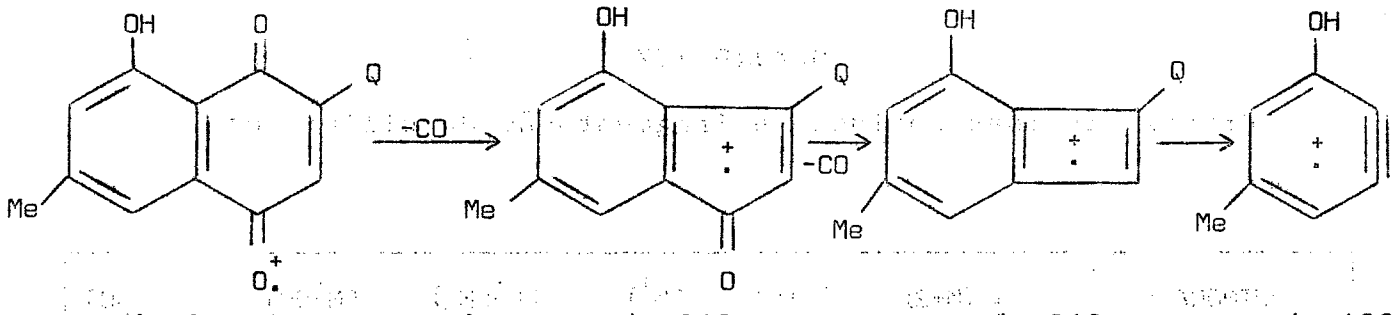
Observam-se também picos relativamente elevados correspondentes à eliminação de um radical hidroxilo, seguida da perda de um radical hidrogénio.

QUADRO XVII

QUINONA	m/e=(M-·OH)	I%	m/e=(M-H_2O)	I%
Diospirina	357	17	356	19
Isodiospirina	357	12	356	6

Porém, enquanto que no espectro de massa da diospirina se observam picos que correspondem a iões de m/e =(M - CO) = 346 e m/e =(M - - 2CO) = 318, fragmentando-se este para originar o ião de m/e = 106, no espectro da isodiospirina não aparece este último.

Podemos esquematizar a fragmentação para a diospirina segundo o esquema:



(Q=7 metiljuglona) m/e 346 m/e 318 m/e 106

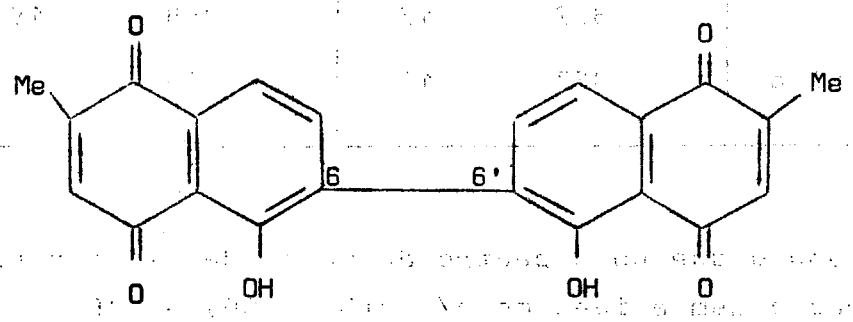
QUADRO XVIII

QUINONA	m/e=(M-2CO)	I%	m/e = 106	I%
Diospirina	318	7	106	12
Isodiospirina	318	2	-	-

b) - Espectro de massa da Elliptinona

A elliptinona é um dímero simétrico da plumbagina sendo a ligação dos monómeros feita através das posições 6-6'.

Corresponde, portanto, à estrutura seguinte:



As principais características do espectro de fragmentação desta quinona estão indicadas no QUADRO XIX

QUADRO XIX

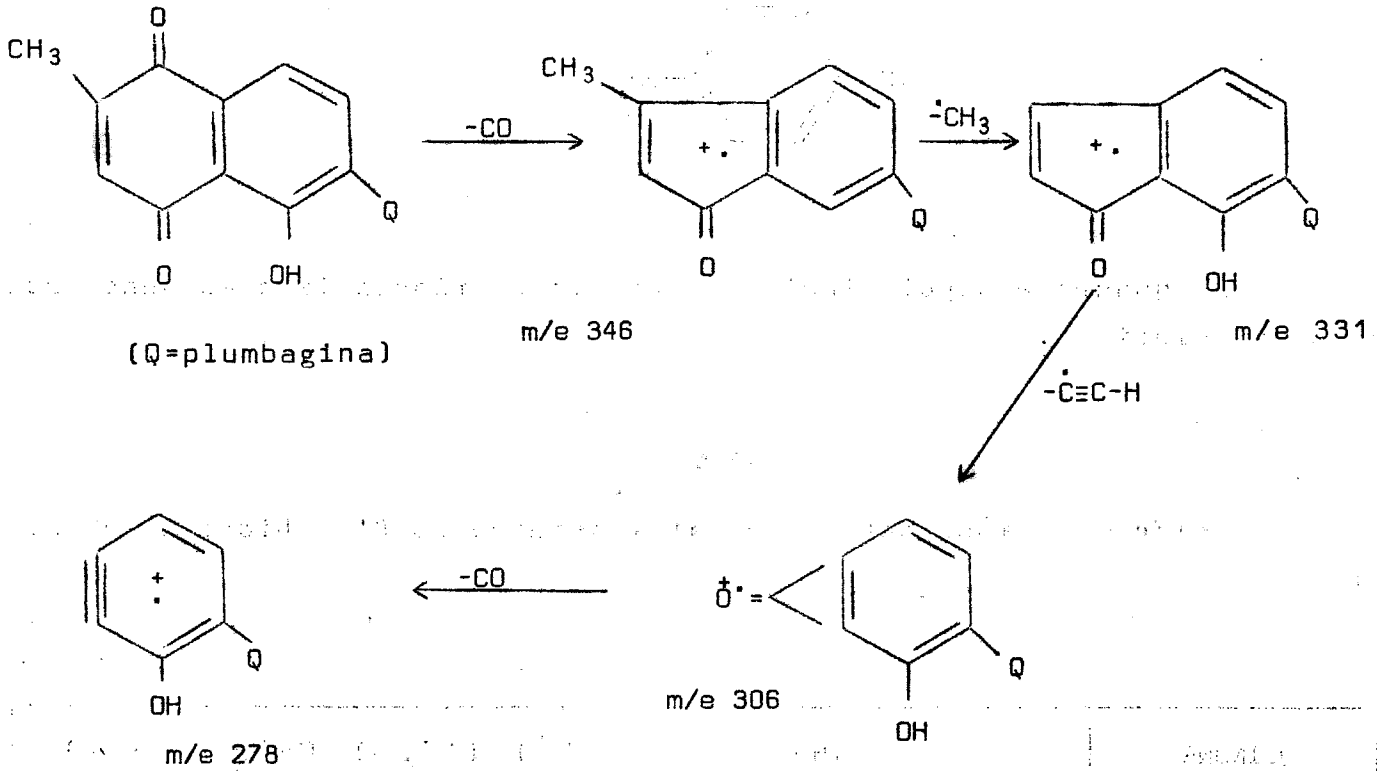
Principais iões obtidos na fragmentação da elliptinona

QUINONA		(M+2)	(M+1)	(M^+)	($M^{\cdot}-CH_3$)	($M^{\cdot}-OH$)	($M-H_2O$)
Elliptinona	m/e	376	375	374	359	357	356
	I%	21	25	100	2,5	9	4,5
		(M-CO)	(M-2CO)		[M-(CO+$^{\cdot}CH_3$)]		
	m/e	346	318		331		
	I%	5	3		7,5		
		[M-(CO+$^{\cdot}CH_3$+C≡CH)]			[M-(2CO+$^{\cdot}CH_3$+C≡CH)]		(M/2e)
	m/e		306		278		187
	I%		2,5		12		3,5

Dos valores indicados podemos concluir que a fragmentação inicial por perda de óxido de carbono é levemente mais importante do que a perda inicial de radical metilo, ao contrário do que se verifica para os dímeros da 7 - metiljuglona.

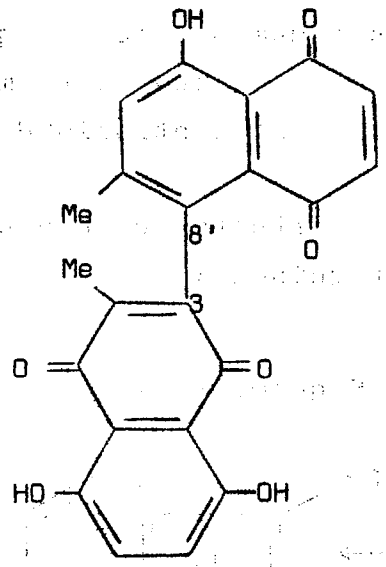
A fragmentação segue, portanto, um esquema idêntico ao observado para uma 2 - metil - 1,4 naftoquinona:

Esquema VIII



c) - Espectro de massa da 8' - Hidroxiisodiospirina

Esta quinona é, como já referimos, um dímero, em que uma molécula de 7 - metiljuglona se liga pela posição 8' ao C em posição 3 de uma molécula de 2 - metil naftazarina. A sua fórmula de estrutura é, pois, a seguinte:



No quadro a seguir indicamos os picos principais e as suas abundâncias relativas.

QUADRO XX

Principais iões obtidos na fragmentação da 8' - hidroxiisodiospirina

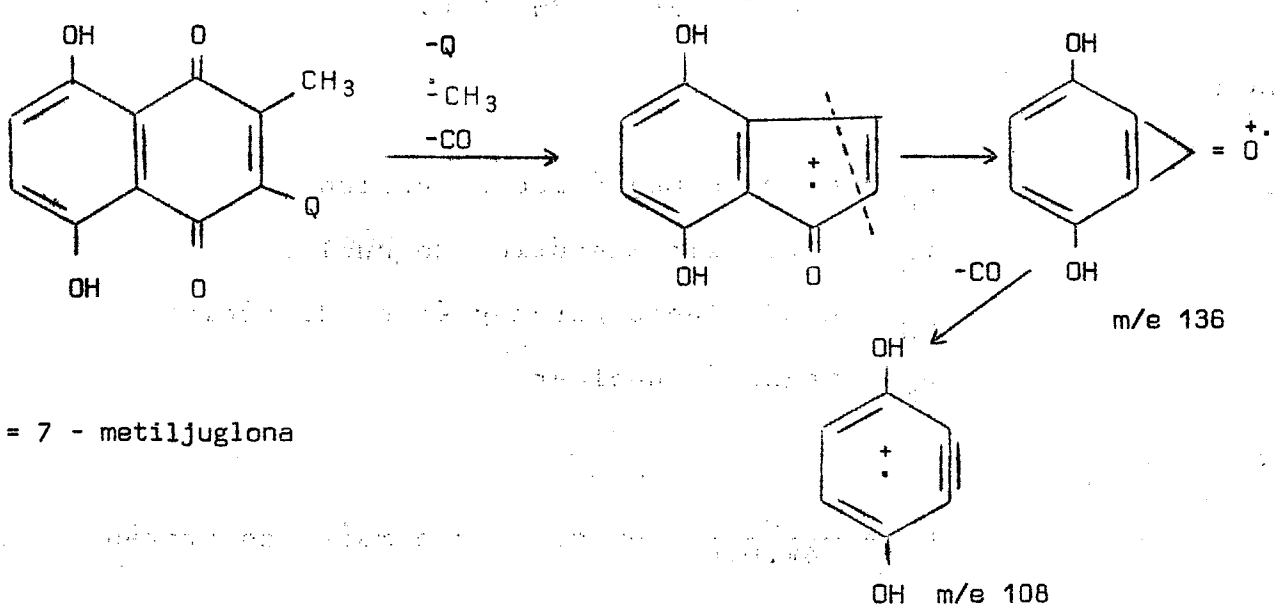
QUINONA		(M+2)	(M+1)	(M^+)	(M-$^{\bullet}CH_3$)	(M-$^{\bullet}OH$)	(M-H_2O)
8' - hidroxi - isodiospirina	m/e	392	391	390	375	373	372
	I%	**10**	20	100	**50**	**7**	10
		(M-CO)	[M - ($\dot{C}H_3$ + CO)]			[M - (2CO + $^{\bullet}CH_3$)]	
	m/e	362	347			319	
	I%	**5**	15			10	
		[M-(Q-$^{\bullet}CH_3$+CO+$^{\bullet}$C≡CH)]			[M-(Q+$^{\bullet}CH_3$+2CO+C≡CH)]		
	m/e	136				108	
	I%	6				**15**	

Desses valores observados no espectro da 8' - hidroxiisodiospirina podemos tirar várias conclusões.

Tal como nas quinonas anteriores aparecem picos relativos a iões de m/e igual a M+2 e M+1.

O ião correspondente a $(M-{}^{\cdot}CH_3)$ tem uma abundância relativa 10 vezes maior do que o ião correspondente a (M-CO). Poderemos, então, prever que o fraccionamento inicial deve corresponder à perda do radical metilo e, só depois, se processará a fragmentação com libertação de óxido de carbono. A presença dos iões de m/e = 136 e 108 pode explicar-se seguindo o esquema de fraccionamento que indicamos a seguir:

Esquema IX



Q = 7 - metiljuglona

O aparecimento dos picos relativos a iões de m/e = 136 e m/e = = 108 confirma a existência do núcleo naftazarínico.

4.4 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR[83,120,121]

4.4.1 - Submetendo uma substância à acção simultânea de dois campos magnéticos, um estacionário H e outro a variar com uma radiofrequência ν (5 MHz ou superior), verifica-se que, para uma dada combinação de valores de H e de ν a substância absorve energia. Esta absorção de energia que pode ser observada como uma variação do sinal captado por um

detector de radiofrequência e um amplificador, tem a sua origem no spin nuclear. De facto, os núcleos são caracterizados por um número quântico de spin, I, cujos valores possíveis são números semi-inteiros ou inteiros 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{2}$, $\frac{3}{2}$,... (em unidades $\frac{h}{2\pi}$).

Se I = 0, isto é, se o núcleo não tem spin, não se pode verificar a absorção de energia, o que sucede com os núcleos que têm um número par de protões e de neutrões, como ^{12}C, ^{16}O, ^{32}S. Quando o número de massa é ímpar, I é semi-inteiro; quando o número de massa é par mas o número de protões é ímpar, I é inteiro. Assim, têm I = $\frac{1}{2}$, entre outros, os seguintes isótopos: ^{1}H, ^{19}F, ^{31}P, ^{13}C, ^{15}N, etc.. Um núcleo, pelo facto de ser dotado de carga e de ter spin, possue um certo momento magnético que é directamente proporcional à grandeza do spin:

$$\mu_N = \gamma_N . I . \frac{h}{2\pi} = g_N . \beta_N . I$$

em que:

μ_N - momento magnético do núcleo

γ_N - razão giromagnética do núcleo

g_N - coeficiente giromagnético do núcleo

β_N - magnetão nuclear

sendo

$$\beta_N = \frac{e}{4\pi . M . C}$$ em que M é a massa do protão

Os estados de spin nuclear são quantificados, quer dizer, a composição do vector spin nuclear numa dada direcção só pode ter um dos seguintes valores:

+ I, + (I-1)..... - (I-1), -I, num total de (2 I + 1) valores.

Então, para o ^{1}H, em que I = $\frac{1}{2}$, só pode haver dois valores possíveis: + $\frac{1}{2}$ e - $\frac{1}{2}$.

Suponhamos um protão submetido à acção de um campo magnético estacionário H. Nesta circunstância surgirá uma interacção entre esse campo e o momento magnético do núcleo de tal modo que, devido a essa inte-

racção, a degenerescência dupla de spin desaparece e surgem dois estados de energia diferente. A diferença de energia entre esses dois estados é de $h\nu$.

O estado α, ou de spin $+\frac{1}{2}$, é o de menor energia e corresponde a H e μ_N serem paralelos; o estado β, ou $-\frac{1}{2}$, corresponde a H e μ_N serem antiparalelos. Num conjunto macroscópico de protões, submetidos à acção de um campo magnético externo, H, os protões com spin α e os protões com spin β distribuir-se-ão pelos dois estados de acordo com a lei de distribuição de Boltzmann, mas o número de protões com spin α é maior do que o número de protões com spin β.

Para que haja uma transição entre os dois estados aplica-se ao sistema um campo magnético oscilante. Para haver absorção é necessário:

1 - que a componente magnética do campo oscilante seja perpendicular a H.
2 - que a frequência desse campo oscilante obedeça à condição de ressonância: $h\nu = g_N . \beta_N . H$

É evidente que o campo oscilante tanto pode originar transições $\alpha \rightarrow \beta$ como $\beta \rightarrow \alpha$, mas só no primeiro caso é que se verifica absorção de energia sendo, pois, necessário que haja mais spins α do que β.

Pode observar-se absorção de ressonância nuclear quer por variação de H quer por variação de ν, como se pode verificar a partir da condição de ressonância. Nos aparelhos mais utilizados ν é fixo e varia H, e no espectro obtido a absorção de energia é registada em função de H.

Um espectro de R. M. N. apresenta certas características devido a três tipos de interacções:

1 - Desvio químico
2 - Acoplamento de spins
3 - Desacoplamento de spins.

4.4.2 - Desvio químico ou deslocamento químico

Quando se aplica um campo magnético externo, gera-se um campo magnético electrónico induzido oposto ao campo aplicado, isto devido ao facto de os núcleos estarem rodeados por uma núvem de electrões em movi

mento constante. Este campo induzido protege, em parte, o núcleo da acção do campo magnético externo; os valores de H ou de ν necessários para a ressonância ficam, assim, alterados.

Daqui resulta que a absorção observável no espectro sofre um desvio a que se chama desvio químico (deslocamento químico) visto que depende da vizinhança química do núcleo.

O desvio químico é uma grandeza sem dimensões, habitualmente simbolizada por δ e expressa em partes por milhões (p. p. m.).

Em geral, o núcleo que mais interessa é o ^1H, protão, e adoptam-se padrões arbitrários para a comparação dos desvios químicos visto ser impossível observar a ressonância de protões não acompanhados de electrões protectores o que torna, portanto, impossível a existência de um padrão absoluto para essa comparação.

Para as substâncias orgânicas usa-se geralmente CCl_4, $CDCl_3$, CF_3COOD como solventes e junta-se uma pequena quantidade de tetrametilsilano ($Si(CH_3)_4$), como padrão interno. À posição do TMS, na escala de desvio químico, atribui-se arbitràriamente o valor $\delta = 0$.

Alguns autores preferem indicar os desvios em valores de τ, sendo $\tau = 10 - \delta$, visto que assim, obtêm-se valores positivos pequenos para quase todas as amostras.

4.4.3 - Acoplamento de spins

Outra característica dos espectros de R. M. N. é devida à interacção do spin dum protão com o de outro ou outros protões ligados, geralmente, a um carbono adjacente.

Se os protões estiverem em vizinhanças químicas equivalentes, não se manifestará essa interacção; caso contrário, o máximo de cada posição de desvio químico desdobrar-se-á num multipleto. O espaçamento entre os componentes de cada multipleto é igual e designa-se por constante de acoplamento, J, que tem as unidades de uma frequência; geralmente, J situa-se entre 1 e 20 H_z.

4.4.4 - Desacoplamento de spins.

O acoplamento de spins presta relevantes serviços na identificação de ressonância mas se as moléculas são complexas o espectro pode ficar de tal modo complicado que a interpretação do mesmo se torna impossível. Pode nestes casos, recorrer-se ao desacoplamento de spins.

Isto consegue-se usando um oscilador auxiliar que produz uma corrente alterna com uma frequência seleccionável e que impõe, à substância, o correspondente campo, com intensidade considerável.

Se este campo adicional for sintonizado para a frequência de ressonância de um conjunto de protões enquanto se estiver a observar a contribuição de outro conjunto de protões para o espectro, verificar-se-á o desaparecimento do multipleto proveniente do acoplamento e a sua substituição por uma só banda.

4.4.5 - Aplicação da R. M. N.

A R. M. N. é um método de grande utilidade na identificação de substâncias puras.

Existem atlas de espectros de R. M. N. que permitem comparar amostras desconhecidas com amostras autênticas. Para substâncias de estrutura desconhecida a R. M. N. constitui um valioso processo de diagnóstico em que as observações do desvio químico, acoplamento e desacoplamento de spin tem a maior utilidade.

A análise quantitativa depende da área de cada banda, o que se obtém com um integrador. A informação que se obtém imediatamente é a dos números relativos de protões, nas diferentes vizinhanças químicas da molécula, visto que as áreas das bandas são proporcionais aos números de protões.

4.4.6 - Ressonância magnética nuclear das naftoquinonas

4.4.6.1 - 1,4-naftoquinona e derivados de substituição

a) - A 1,4 - naftoquinona origina um espectro de ressonância do tipo A_2 B_2 para os 4 protões aromáticos.[122,123]

Os sinais destes protões aparecem como multipletos centrados a valores de τ = 1,93 (δ = 8,07) para os protões situados em posição α e a τ = 2,23 (δ = 7,77) para os dois protões β.

A razão de aparecerem valores mais baixos para os protões α é não só o forte carácter electrófilo dos grupos carbonilo do nucleo quinonóide mas também um efeito de anisotropia.

Os protões quinonóides constituem um simpleto a τ = 3,05 (δ = = 6,97).

QUADRO XXI

Espectro de R.M.N. da 1,4-naftoquinona

QUINONA	Desvio químico (τ)
1,4 - naftoquinona	H (C-2) ; H (C-3) ; H (C-5) ; H (C-6) ; H (C-7) ; H (C-8) 3,05 ; 3,05 ; 1,93(m) ; 2,23(m) ; 2,23(m) ; 1,93(m)

As substituições, quer no núcleo quinonóide quer no núcleo benzenóide, provocam alterações nos desvios químicos e na multiplicidade dos sinais, como se indica a seguir.[122,124]

b) - Derivados de substituição no núcleo quinonóide.

No espectro da 2 - metil - 1,4 - naftoquinona observa-se, apenas, um quadrupleto que corresponde ao protão localizado em C-3 e um dupleto correspondente aos protões do grupo metilo situado em C-2.

QUADRO XXII

Espectro de R. M. N. da 1,4 - naftoquinona com um substituinte alquilo no núcleo quinonóide.

QUINONA	Desvio químico (τ)
2 - metil - 1,4 - naftoquinona	H (C-3) ; H (Me) (C-2) 3,21(q) ; 7,87 (d)

Nas naftoquinonas com substituintes alquilo observa-se, pois, uma redução na multiplicidade. A constante de acoplamento para o quadrupleto do protão quinonóide do carbono 3 é J = 1,5 c.p.s..

Para a 2 - metoxi - 1,4 - naftoquinona o espectro da R. M. N. é idêntico, observando-se o sinal de protões em C-3 a τ = 3,83 e o sinal dos protões do grupo metoxilo é um simpleto a τ = 6,11.

QUADRO XXIII

Espectro de R. M. N. da 1,4 - naftoquinona com um substituinte alcoxilo no núcleo quinonóide.

QUINONA	Desvio químico (τ)
2 - metoxi - 1,4 - naftoquinona	H (C-3) ; H (Me O) (C-2) 3,83 ; 6,11

c) - Hidroxinaftoquinonas

Referiremos, em primeiro lugar, o espectro de R. M. N. da juglona, uma 1,4 - naftoquinona com um grupo substituinte hidroxilo em C-5, portanto, no anel aromático.

Além do protão do grupo hidroxilo, há 3 protões aromáticos formando um espectro do tipo A B X.[122]

Os protões localizados em C-8 e C-7 formam a posição A B (τ=2,3 e 2,4 respectivamente) e o protão localizado em C-6 fornece a parte X (τ = 2,75).

Os protões do núcleo quinonóide mostram um desvio químico idêntico aos da 1,4-naftoquinona.

Além destes sinais, o sinal do grupo hidroxilo localiza-se a um valor negativo de τ(τ = - 1,93).

QUADRO XXIV

Espectro de R.M.N. da 1,4-naftoquinona com um subtituinte hidroxilo.

QUINONA	Desvio químico (τ)
5-hidroxi-1,4-naftoquinona	H (C-2);H (C-3);H (C-6);H (C-7);H (C-8);H (OH) (C-5) 3,03 ; 3,03 ; 2,75(m) ; 2,40(m);2,30(m);-1,93

Comportamento idêntico se verifica quanto aos protões quinonóides e benzenóides da 7-metiljuglona em que, além do grupo hidroxilo, há também um grupo metilo no anel aromático.

O sinal do protão do grupo hidroxilo em C-5 localiza-se a τ= - - 1,91 e os protões do grupo metilo em C-7 aparecem como simpleto a τ= = 7,64.

As constantes de acoplamento para os dupletos dos protões aromáticos têm o valor de J = 1,5 c.p.s..

QUADRO XXV

Espectro de R. M. N. da 7 - metiljuglona

QUINONA	Desvio químico (τ)
7-metiljuglona	H (C-2);H (C-3);H (C-6);H (C-8);H (OH) (C-5) ; H (Me) (C-7) 3,02 ; 3,02 ; 2,86(d);2,50(d);-1,91 ; 7,64

4.4.6.2 - Naftazarina e derivados de substituição

a - Os espectros de R. M. N. da naftazarina e de um grande número de derivados mono e polissubtituídos foram objecto de estudo intenso por MOORE e SCHEUER.[122]

O espectro da naftazarina (5,8 - diidroxi - 1,4 - naftoquinona) consiste, apenas, em 2 simpletos, um a $\tau = -2,43$, que corresponde aos protões dos grupos hidroxilo, ambos em posição peri, e o sinal dos protões, quer aromáticos quer quinonóides é o mesmo, e está localizado a $\tau = 2,87$.

Na verdade, dado o elevado tautomerismo do sistema naftazarínico (ver pag.87) e devido à rápida interconversão dos tautómeros, existem características benzenóides e quinonóides, simultâneamente, nos dois núcleos.

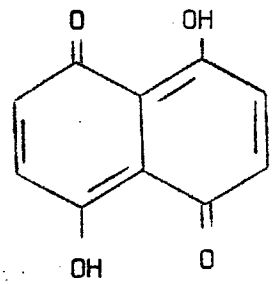
QUADRO XXVI

Espectro de R. M. N. de naftazarina

QUINONA	Desvio químico (τ)
Naftazarina (5,8 - diidroxi - - 1,4 - naftoquinona)	H (C-2) ; H (C-3); H (C-6) ; H (C-7); H (OH) (C-5 e C-8) 2,87 ; 2,87 ; 2,87 ; 2,87 ; - 2,43

Observe-se que o sinal protónico $\tau = 2,87$ é intermédio entre os sinais protónicos benzenóides e quinonóides da juglona, por exemplo.

A naftazarina no estado cristalino parece ser predominantemente constituída pela forma tautómera (XI):[125]

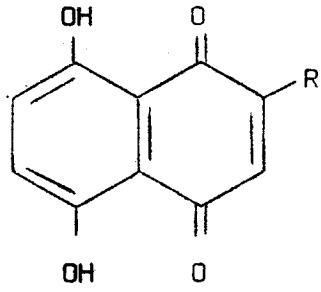


(XI)

Todavia, esta forma não predomina em solução e, entre os derivados da naftazarina, outras formas tautómeras serão mais ou menos predominantes, conforme a natureza e a posição dos grupos substituintes.

b - Os efeitos observados nos espectros de R. M. N. de vários derivados da naftazarina (MOORE e SCHEUER)[122] permitiram chegar a conclusões de muito interêsse sobre o tautomerismo do sistema.

Assim, se a naftazarina está substituída por um só grupo (R = = OH, OCH_3 $OCOCH_3$, CH_2CH_3) e esse grupo se encontra em posição β, verifica-se, pelo espectro de R. M. N., que o tautómero principal em solução é (XII):



(XII)

Na verdade, os espectros em clorofórmiodeuterado desses derivados monossubstituídos mostram um sinal protónico correspondente ao protão localizado em C-3, que é idêntico ao que aparece para o protão, igualmente localizado, nos espectros de naftoquinonas substituídas em C-2, o que leva a admitir que o substituinte R está localizado no anel quinonóide.

QUADRO XXVII

Desvios químicos do protão em C-3 em derivados da naftazarina e da 1,4-naftoquinona.

QUINONA	Desvio químico (τ) H (C-3)
2 - hidroxinaftazarina	3,63
2 - metoxinaftazarina	3,83
2 - acetoxinaftazarina	3,15
2 - etilnaftazarina	3,16 (t) J = 1,5 c. p. s.
2 - hidroxi - 1,4 - naftoquinona	3,63

Por outro lado, o facto de os sinais protónicos em C-6 e C-7 terem desvios paramagnéticos em relação aos da naftazarina, permite concluir que o anel benzenóide não está substituido.

QUADRO XXVIII

Desvios químicos dos protões em C-6 e C-7 na naftazarina e em alguns derivados com substituintes em C-2.

QUINONA	Desvio químico (τ)	
	H (C-6)	H(C-7)
Naftazarina	2,87	2,87
2 - hidroxinaftazarina	2,68	2,74
2 - metoxinaftazarina	2,77	2,77
2 - acetoxinaftazarina	2,75	2,75
2 - etilnaftazarina	2,80	2,80

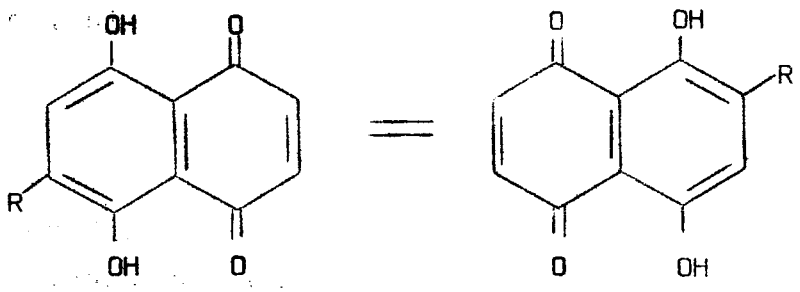
Ainda, e finalmente, justifica-se a existência de uma dupla ligação, não deslocalizada, entre o C-2 e o C-3 devido ao aparecimento de

um tripleto para o protão em C-3 quando o substituinte em C-2 é o grupo etilo.

O aparecimento desse tripleto indica acoplamento de spins com os protões metilénicos do substituinte. Todavia, no espectro do 2 - etil naftaleno aparece só um simpleto para o protão em C-3 e isso significa que a interacção com os protões metilénicos é, apenas, muito leve, o que é francamente justificado pelo carácter nìtidamente aromático das ligações e, portanto, possibilidade de deslocalização dos electrões dessas ligações.

Essa diferença observada permite admitir a existência duma dupla ligação, não deslocalizada, entre o C-2 e o C-3 da 2 - etilnaftazarina.

Se, porém, o substituinte R for um radical acetilo (CO CH_3), então, em solução clorofórmica, o tautómero predominante é XIII:



(XIII)

o que se pode deduzir do facto de os sinais protónicos em C - 2 e C -3, tendo desvios paramagnéticos em relação aos da naftazarina, indicarem que o anel quinonóide não está substituído e, por outro lado, o desvio químico observado para o protão em C -7 é muito diferente daquele que se observa para o protão em C -3 na 2 - acetil - 1,4 naftoquinona, o que indica que o grupo acetilo está ligado ao núcleo aromático.

A observação dos dados espectroscópicos de R. M. N. nos derivados dissubstituidos da naftazarina permitem concluir que, se os substituintes estão um em cada anel, eles promoverão propriedades quinonóides no anel a que estão ligados pela seguinte ordem:

$$OH > OCH_3 >> OCOCH_3 > CH_2CH_3 >> H >> COCH_3$$

Se os dois substituintes são adjacentes, estando, portanto, no mesmo anel essa ordem será:

$OH;COCH_3 > OH,OCH_3 > OCH_3,OCH_3 > OCH_3,CH_2CH_3 > OCH_3,COCH_3$

4.4.6.3 - Factores que influem nos desvios químicos

Há vários factores que afectam os desvios químicos dos substituintes.[121,122]

Vamos considerar em primeiro lugar os desvios químicos de grupos hidroxilo em posição peri e quais os factores que os poderão alterar.

Os protões de grupos hidroxilo quer fenólicos quer quinónicos que não estejam ligados intramolecularmente por ligações de hidrogénio, apresentam sinais na região de τ 4,5 - 3,5, se a velocidade de troca de protões intermoleculares for relativamente pequena.

No espectro da 2 - hidroxi - 3,6,7 - trimetoxinaftazarina e no da 2 - hidroxi - 3 - metilnaftoquinona podem aparecer sinais de β - hidroxilo (respectivamente a valores de τ = 3,10 e τ = 2,65).

Os protões de grupos hidroxilo fortemente ligados por ligações de hidrogénio são observados na região de τ = - 1 a - 7 e, em consequência dessas ligações, os protões dos grupos hidroxilo, em posição peri, da juglona e da naftazarina apresentam sinais a τ = - 1,93 e τ = - 2,43, respectivamente.

Um substituinte ligado ao anel quinonóide pode afectar os desvios químicos desses protões, como se pode concluir dos valores indicados no quadro XIX.

QUADRO XIX

Desvios químicos dos protões dos grupos hidroxilo em posição peri em derivados da juglona e da naftazarina com substituintes no anel quinonóide.

QUINONA	Desvio químico (τ) H (OH) (C-5);	H (OH) (C-8)	Diferenças (p. p. m.) H (OH) (C-5)	(C-8)
Juglona	- 1,93		0	
Naftazarina	- 2,43	- 2,43	0	0
2 - hidroxijuglona	- 2,31		+ 0,38	
3 - hidroxijuglona	- 1,06		- 0,87	
2 - metoxijuglona	- 2,23		+ 0,30	
3 - metoxijuglona	- 1,70		- 0,23	
2 - metoxinaftazarina	- 2,63	- 2,17	+ 0,20	- 0,26
2 - acetoxinaftazarina	- 2,33	- 2,07	- 0,10	- 0,36
2 - etilnaftazarina	- 2,45	- 2,60	+ 0,02	+ 0,17
2 - hidroxinaftazarina	- 2,76	- 1,49	+ 0,33	- 0,94

Se o anel quinonóide for dissubstituído também se verificam diferenças nos desvios químicos dos grupos hidroxilo em C-5 e C-8, como se indica no QUADRO XXX.

QUADRO XXX

Desvios químicos dos protões dos grupos hidroxilo em posição peri em derivados da naftazarina dissubstituidos no anel quinonóide

QUINONA	Desvio químico (τ) H(OH)C-5	H(OH)C-8	Diferenças p. p. m. (atribuídas ao substituinte em C-3) (C-5)	(C-8)
2-hidroxi-3 etilnaftazarina	- 2,87	- 1,48	+ 0,11	- 0,01
2-metoxi-3-etilnaftazarina	- 2,78	- 2,33	+ 0,15	+ 0,16
2-hidroxi-3-metoxinaftazarina	- 2,40	- 1,55	- 0,36	+ 0,06
2,3-dimetoxinaftazarina	- 2,32	- 2,32	- 0,31	+ 0,15
2,3-diacetoxinaftazarina	- 2,08	- 2,08	- 0,25	+ 0,01

O efeito exercido pela substituição no anel predominantemente aromático sobre o desvio químico dos grupos peri-hidroxilo também pode ser observado a partir dos espectros dos derivados 2,6 - e 2,7 - dissubstituídos:

QUADRO XXXI

Desvios químicos dos protões dos grupos hidroxilo em posição peri em derivados da naftazarina com substituintes no anel aromático.

QUINONA	Desvio químico (τ) H(OH) (C-5);	H(OH) (C-8)	Diferenças p. p. m (atribuídas ao substituinte em C-6) (C-5)	(C-8)
6-acetilnaftazarina	- 3,08	- 2,15	+ 0,65	- 0,28
2-hidroxi-6-etilnaftazarina	- 3,27	- 1,58	+ 0,51	+ 0,09
2-hidroxi-6-metoxinaftazarina	- 3,29	- 2,33	+ 0,53	+ 0,84
2-metoxi-6-acetoxinaftazarina	- 2,82	- 2,25	+ 0,19	+ 0,08

QUADRO XXXII

Desvios químicos dos protões dos grupos hidroxilo em posição peri em derivados da naftazarina com substituintes no anel aromático.

QUINONA	Desvio químico (τ) H(OH) C-5 ;	H(OH)C-8	Diferenças p. p. m. atribuídas ao substituinte em C-7	
			(C-5)	(C-8)
2-hidroxi-7-etilnaftazarina	- 2,77	- 1,98	+ 0,01	+ 0,49
2-hidroxi-7-metoxinaftazarina	- 3,13	- 2,07	+ 0,37	- 0,56
2-metoxi-7-acetoxinaftazarina	- 2,65	- 2,23	+ 0,02	+ 0,06

Um factor que influi consideràvelmente nos desvios químicos dos protões de vários grupos característicos é a natureza do solvente.

Várias investigações têm sido feitas sobre o assunto, em que se tem procurado estudar as causas das diferenças nos desvios químicos de quinonas substituídas, utilizando diversos solventes.[122,125,126]

Verifica-se que se na naftaquinona houver grupos metoxilo, quer no núcleo aromático quer no quinonóide, esses grupos apresentam desvios paramagnéticos, por vezes superiores a 0,1 p p m , se em vez do solvente ser clorofórmiodeuterado $CDCl_3$ for acetonadeuterada $(CD_3)_2CO$.

Também se observa uma variação no desvio químico correspondente ao protão em C - 3, para a 2 - hidroxi - ou 2 - metoxi - 1,4 naftoquinona, conforme o solvente utilizado.

QUADRO XXXIII

Desvio químico do protão em C-3 de 1,4-naftoquinonas substituidas, em diversos solventes.

QUINONA	Desvio químico (τ) H (C-3) $CDCl_3$	$(CD_3)_2CO$	$(CD_3)_2SO$
2-hidroxi-1,4-naftoquinona	3,65	3,73	3,82
2-metoxi-1,4-naftoquinona	3,63	3,70	3,68

Da observação destes resultados conclui-se que o desvio químico do protão em C-3 na 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, quando o solvente é o dimetilsulfóxido, é idêntico ao que se observa para a 2-metoxi-1,4-naftoquinona se o solvente é o clorofórmiodeuterado.

Por outro lado, a variação provocada no desvio químico para o protão na mesma posição, da 2-metoxi-1,4-naftoquinona em dimetilsulfóxido, é também idêntica à que tem lugar na 2-hidroxi-1,4-naftoquinona sendo o solvente o clorofórmiodeuterado.

Ainda que este comportamento seja verificado em outras quinonas substituídas, como por exemplo, na série das naftazarinas, o fenómeno carece de explicação adequada.

Muitas vezes a possibilidade de formação de ligações de hidrogénio intramoleculares, entre as moléculas do solvente e os grupos hidroxilo da quinona, origina variações diamagnéticas nos sinais.

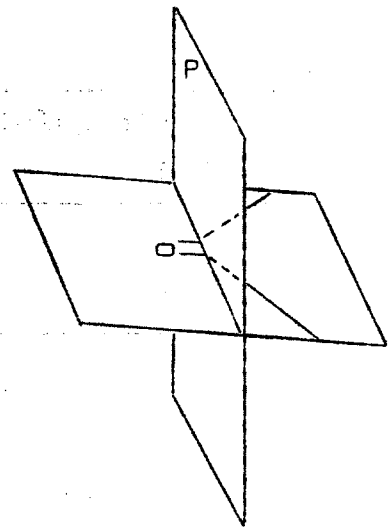
Também foram medidas as variações verificadas nos desvios químicos de várias quinonas metil e metoxi substituídas utilizando como solvente clorofórmiodeuterado e benzeno.[126]

Concluíu-se que os desvios químicos dos protões, induzidos pelo benzeno em relação ao clorofórmiodeuterado($\Delta^{CDCl_3}_{C_6H_6} = \delta\ CDCl_3 - \delta\ C_6H_6$) podem fornecer indicações muito úteis quer no campo da análise estrutural quer estereoquímica.

As investigações levadas a efeito [126] sobre este assunto conduziram à seguinte conclusão:

Admitindo que o plano de referência P divide o efeito do solvente em duas zonas, os protões situados para a esquerda desse plano, isto é, protões situados em frente do grupo carbonilo, apresentarão valores de Δ negativos enquanto que os protões para a direita do plano, consequentemente, protões situados para trás do grupo carbonilo, terão valo

res de Δ positivos



Para a 2-metil-1,4-naftoquinona, por exemplo, directamente substituída no anel quinonóide o valor de $\Delta \frac{CDCl_3}{C_6H_6}$ é positivo e varia conforme o número de substituintes adicionais.

$$\delta\ CDCl_3 = 2{,}19 \qquad \Delta = +\ 0{,}51$$
$$\delta\ C_6H_6 = 1{,}68$$

ou

$$\tau\ CDCl_3 = 7{,}81 \qquad \Delta = +\ 0{,}51$$
$$\tau\ C_6H_6 = 8{,}32$$

Para a 2-metoxi-1,4-naftoquinona e 5-metoxi-1,4 naftoquinona, as diferenças encontradas são as seguintes:

QUADRO XXXIV

Deslocamentos químicos dos protões de grupos metoxi situados no anel quinonóide e no anel aromático da 1,4-naftoquinona, em solventes diferentes.

QUINONA	Desvios químicos (τ) $CDCl_3$	C_6H_6	Δ $\frac{CDCl_3}{C_6H_6}$
2-metoxi-1,4-naftoquinona	6,08	7,12	+ 1,04
5-metoxi-1,4-naftoquinona	6,00	6,74	+ 0,74

A ressonância dos grupos metoxi, quer no anel quinonóide quer no anel aromático,[126] sofre desvios para campo alto se o solvente é o benzeno, sendo a diferença dos desvios verificados, para os dois solventes acima indicados, aproximadamente de 1 p p m se o grupo metoxi está ligado directamente ao anel quinonóide.

Determinações feitas com várias naftoquinonas e antraquinonas demonstraram que, se o grupo metoxi está em posição peri, as diferenças $\Delta \frac{CDCl_3}{C_6H_6}$ são aproximadamente iguais para todas as quinonas ensaiadas, o que não admira visto que, nessa posição, os grupos metoxi têm vizinhanças estéricas e polares idênticas.

4.4.6.4 - Espectros de R. M. N. de 1,2-naftoquinonas

As 1,2 - naftoquinonas que não possuam substituintes no núcleo quinonóide apresentam um espectro do tipo A B para os protões desse núcleo.[20]

Assim o espectro da 1,2 - naftoquinona em C D Cl_3 é o seguinte:

QUADRO XXXV

Desvios químicos dos protões quinonóides da 1,2 - naftoquinona*

QUINONA	Desvios químicos (τ) H (C-3)	H (C-4)
1,2 - naftoquinona	2,60	3,49
	2,71	3,65

(*) - Valores referidos em "Naturally Occurring Quinones", Thomson

O mesmo esquema se verifica para o espectro de R. M. N. da 8 - - metoxi - 6 - metil - 1,2 - naftoquinona.

QUADRO XXXVI

Desvios químicos dos protões quinonóides e aromáticos da 1,2-naftoquinona com substituintes no anel aromático.*

QUINONA	Desvio químico (τ) H (C-3)	H (C-4)	H (C-5)	H (C-7)
8 - metoxi - 6 - metil - - 1,2 - naftoquinona	2,62 2,78	3,56 3,73	3,14(d)	3,27(d)

(*) - Valores referidos em "Naturally Ocurring Quinones", Thomson

4.5 - MÉTODOS QUÍMICOS

Além dos métodos físico-químicos referidos, outros métodos, puramente químicos, têm também grande utilidade para a resolução dos problemas relacionados com a determinação das estruturas das naftoquinonas.

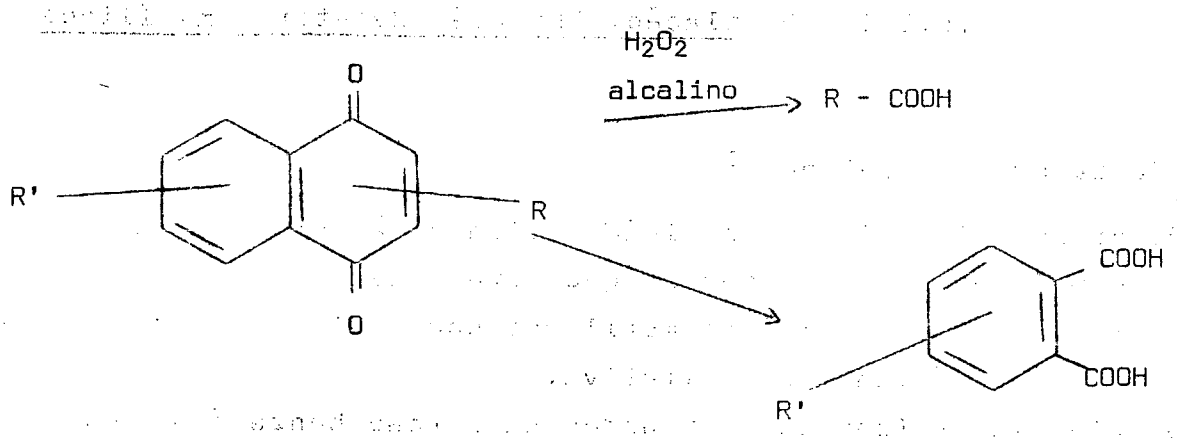
Tais são a preparação de derivados e a obtenção de produtos de degradação que a seguir referiremos.

4.5.1 - Reacções de degradação

As reacções de degradação executadas sobre estas substâncias são geralmente, de dois tipos: de oxidação e de redução.

A degradação por oxidação é usada sempre que se pretende esclarecer a estrutura de cadeias laterais ligadas à estrutura cíclica, o que se consegue utilizando peróxido de hidrogénio em meio alcalino.

Obtêm-se ácidos correspondentes às cadeias laterais e, também, no caso das naftoquinonas, se podem obter ácidos ftálicos - ácidos, aromáticos que podem, depois, ser fàcilmente identificáveis.



A degradação por redução é realizada por destilação ou por fusão com zinco em pó, obtendo-se os hidrocarbonetos naftalénicos respectivos.[129]

Podem ainda ser utilizados processos redutivos mais suaves que, eliminando o oxigénio das quinonas, todavia não intervêm nos respectivos substituintes.

4.5.2 - Obtenção de derivados

Os derivados mais utilizados com vista ao esclarecimento da estrutura das quinonas são os acetatos e os éteres metílicos.

A preparação de derivados tem por finalidade a obtenção de compostos mais solúveis nos solventes apropriados para o estudo espectroscópico, ou mais voláteis, além de os compostos resultantes poderem ser, por vezes, mais fàcilmente separáveis por cromatografia.

No caso de quinonas polihidroxiladas esta técnica permite, também, obter compostos menos polares, consequentemente menos sensíveis ao ar, preparando-se, então, os respectivos éteres metílicos, que têm ainda a vantagem de se poderem desmetilar fàcilmente, regenerando, a quinona inicial.

A metilação e a desmetilação[131] são, pois, reacções muito utili

zadas para uma mais fácil separação e identificação destes pigmentos.

4.5.2.1 - Metilação. Obtenção de éteres metílicos

a) Derivados da juglona[131]

Os grupos hidroxilo em posição β ligados à porção quinonóide das juglonas são mais acídicos do que os que estão ligados à parte benzenóide e, por isso, são fàcilmente metilados com o diazometano (CH_2N_2) sendo essa reacção rápida e quantitativa.

Os hidroxilos fenólicos situados na porção benzenóide ainda se conseguem metilar com o reagente indicado, todavia, já é necessário um grande excesso de diazometano e a reacção é lenta.

Se os grupos hidroxilo estão, porém, em posição peri, portanto quelatados por ligações de hidrogénio, a metilação não é conseguida por este processo.

Podem, porém, metilar-se estes grupos hidroxilo utilizando iodeto de metilo em presença de óxido de prata e clorofórmio ou com sulfato de metilo, carbonato de potássio e acetona. Os trabalhos de MOORE, SINGH, CHANG e SCHEUER,[131] sobre a metilação e a hidrólise de pigmentos naftoquinónicos derivados da juglona e da naftazarina, permitem tirar conclusões com interesse para a previsão do curso destas reacções.

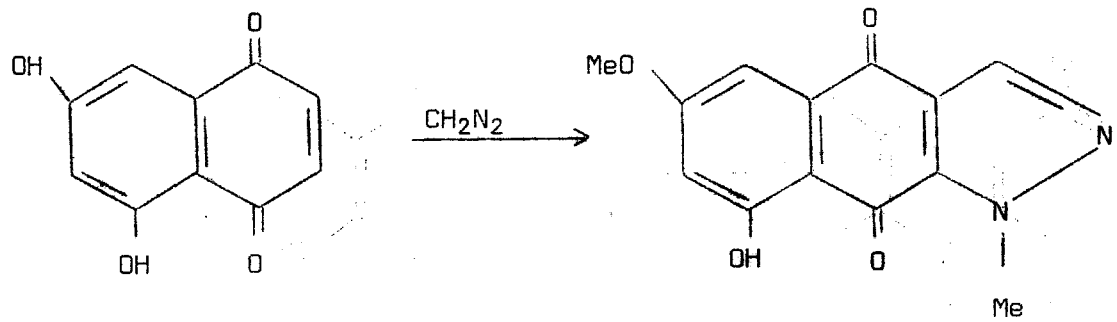
A metilação rápida com o diazometano foi, assim, conseguida com várias naftoquinonas derivadas da juglona, hidroxiladas em C-2 e C-3, independentemente da existência ou não de outros grupos substituintes. Se as naftoquinonas continham grupos hidroxilo, em ambos os aneis, só foram metilados os que se encontravam ligados ao anel quinonóide.

A metilação lenta, e com excesso de reagente, já foi conseguida para naftoquinonas com grupos hidroxilo em C-6 ou C-7, mas os grupos OH em peri não foram metilados.

Verificou-se, ainda, que o grupo hidroxilo em C-3 é mais acídico do que em C-2 e daí que, fazendo reagir com diazometano, a 2,3,7 - - triidroxi - 6 - etiljuglona, a metilação rápida originou o derivado 3 - metoxi; depois deu-se a metilação em C-2 e só, finalmente, e por um processo lento se obteve o trimetoxi derivado.

Por vezes, a metilação dos grupos hidroxilo no anel aromático é tão lenta que se dá simultâneamente, uma reacção de adição do diazo-

metano ao anel quinonóide não substituído. É o que se verifica com a 7- - hidroxijuglona e a reacção pode ser, assim, esquematizada:[132]



b) Derivados da naftazarina[131]

Ao contrário do que se verifica com as juglonas, os grupos hidroxilo em posição β, quer situados no anel quinonóide quer no benzenóide, têm no caso das naftazarinas a mesma força ácida e, consequentemente, as velocidades de metilação desses grupos são comparáveis, seja qual for o anel a que se encontrem ligados. Isto é mais uma consequência do rápido tautomerismo que se estabelece no sistema naftazarínico donde resulta carácter simultâneamente benzenóide e aromático em ambos os aneis.[133]

A metilação é, pois, rápida com o diazometano mas os grupos hidroxilo quelatados, em posição peri, não são metilados.

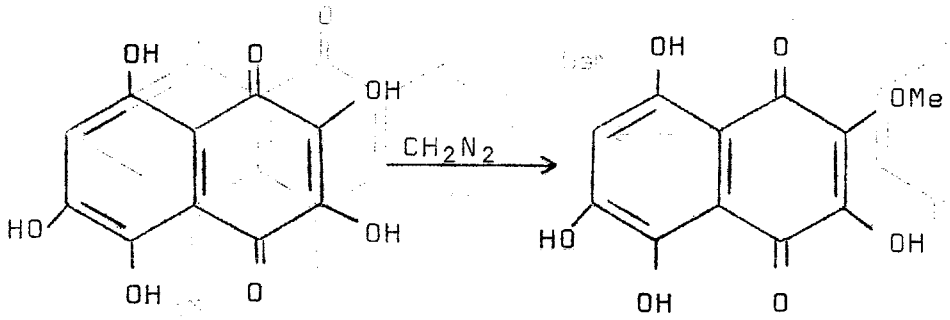
Se a naftazarina for diidroxilada, como por exemplo, a 2,6 - - ou 2,7 - diidroxinaftazarina, a obtenção dos derivados dimetilados é realizada com a mesma velocidade para ambos os grupos.

Todavia, se os dois grupos hidroxilo estão em átomos de carbono adjacentes(2,3-diidroxi naftazarina) a velocidade de metilação dum dos grupos hidroxilo é maior do que a verificada para o segundo grupo, visto que o primeiro grupo OMe introduzido impede, em parte, por um efeito estérico, a metilação do segundo grupo hidroxilo.

Esse efeito tem também influência nas velocidades de metilação de 2,7 - diidroxi naftazarinas que possuam outro substituinte (acetilo ou etilo) no carbono 3. A presença de grupos substituintes em posição adjacente ao grupo hidroxilo exerce um certo impedimento estérico à metilação do grupo hidroxilo situado no C-2.

Vejamos, ainda, a metilação da 2,3,6 - triidroxinaftazarina.

Nesta naftoquinona, quer haja ou não substituintes em C-7, o grupo hidroxilo mais acídico é o situado em C-2, visto que só se consegue isolar o derivado monometilado nessa posição:



Verifica-se, pois, que a metilação dos outros grupos hidroxilo (em C-3 e em C-6) não depende só do carácter ácido desses grupos mas depende, também, de impedimentos estéricos e da vizinhança de ligações de hidrogénio.

Além do diazometano como reagente de metilação também se tem utilizado o sulfato de dimetilo em meio alcalino e a mistura de metanol-cloreto de hidrogénio.

A reacção com o sulfato de dimetilo, quer com as juglonas quer com as naftazarinas, não é quantitativa e o rendimento obtido é muito baixo. A reacção leva também à metilação dos grupos hidroxilo em posição peri.

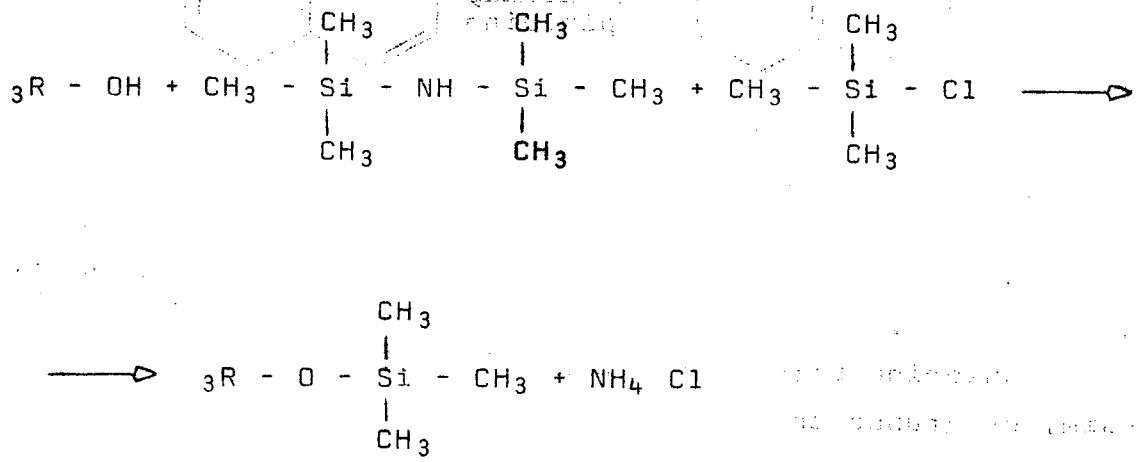
4.5.2.2 - Obtenção de éteres trimetilsilílicos

Com vista à obtenção de compostos mais voláteis que permitam, por exemplo, a análise por cromatografia de gás preparam-se, muitas vezes, os derivados trimetilsilílicos de naftoquinonas, nomeadamente das vitaminas K.[134,135]

Estes derivados T. M. S. preparam-se dissolvendo a quinona em acetona, a que se adiciona, depois, hexametildisilazano e trimetilcloro silano, sendo o meio alcalinizado com piridina. Outros autores preferem dissolver o composto em piridina e adicionar, depois, os reagentes de

sililação.

A reacção de obtenção dos éteres pode ser assim esquematizada:



São susceptíveis de sililação especialmente os grupos característicos:

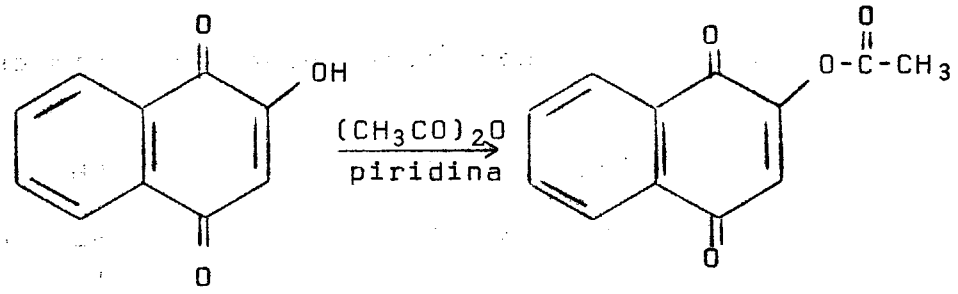
$$- OH, - SH, - COOH, - NH_2, = NH$$

e, mais recentemente, e devido à sua mais elevada reactividade, usa-se com frequência como reagente de sililação a N, O - bis - (trimetilsilil) acetamida.

4.5.2.3 - Acetilação

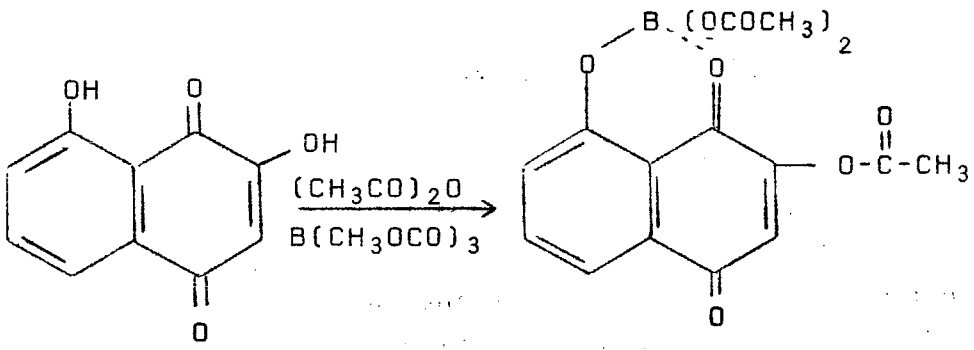
A preparação dos acetatos, assim como a dos derivados metilados, pode ser controlada, isto é, pode conseguir-se uma acetilação total ou parcial.

A acetilação total dos grupos hidroxilo duma naftoquinona pode realizar-se pelo processo geral: aquecimento com anidrido acético em meio piridínico ou em meio ácido.[136]



A acetilação dos grupos hidroxilo em posição β pode conseguir-se usando o anidrido acético em presença de anidrido boroacético.[137]

O anidrido boroacético quelata os grupos hidroxilo em posição α e, assim, os grupos em posição β ficam livres para a acetilação:



Os éteres bóricos quelatados, por hidrólise, a frio, dão, finalmente, a naftoquinona acetilada em β.

Esta acetilação selectiva também pode ser conseguida usando como agente de acetilação o ceteno $CH_2 = C = O$.

Muito útil na investigação de quinonas é a técnica que consiste na acetilação redutiva.[138,139,140] Obtêm-se os respectivos leucoacetatos que, espectroscòpicamente, se comportam dum modo muito idêntico ao correspondente hidrocarboneto, permitindo assim, o conhecimento do esqueleto (do núcleo) do composto.

P A R T E II

P A R T E E X P E R I M E N T A L

1 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Se bem que, como referimos anteriormente, o género DIOSPYROS, muito rico em naftoquinonas, tenha sido objecto de intensa pesquisa por parte de numerosos investigadores, o género Euclea pertencente à mesma família está pràticamente por explorar.

E assim, uma vez que possuíamos no Agrupamento Científico de Farmacognosia, onde foi realizado este trabalho, casca de raízes de Euclea lanceolata nas quais a equipa de investigadores deste Agrupamento já havia verificado a existência de quinonas, tendo extraído e identificado uma naftoquinona de cor vermelha (2 - metilnaftazarina), resolvemos escolher esta planta para a investigação dos seus compostos naftoquinónicos.

As primeiras pesquisas feitas sobre esta espécie de Euclea levaram à conclusão de que existiam nas suas raízes não só produtos de natureza naftoquinónica mas também de natureza triterpénica.

De facto A. CORREIA ALVES, A. C. COSTA, M. A. FERREIRA num trabalho publicado em Garcia de Orta[141] relatam o isolamento e caracterização da 5,8-diidroxi-2-metil-1,4-naftoquinona e M. FERREIRA e A. C. COSTA em Garcia de Orta vol. 16 (nº4) indicam a presença de lupeol e de betulina nesse mesmo material.

Do extracto clorofórmico obtido por esgotamento do pó das cascas de raízes da espécie referida, isolámos e identificámos três compostos de natureza quinónica e do extracto clorofórmico ácido isolamos mais quatro pigmentos naftoquinónicos, dos quais identificamos dois. Dos outros dois, dada a exiguidade de produto no estado puro que conseguimos obter, não podemos fazer afirmações concretas sobre a estrutura respectiva, podendo, no entanto, formular certas hipóteses baseadas nos dados que obtivemos e que esperamos vir a confirmar em trabalho posterior.

As quinonas isoladas, portanto, num total de sete, são as indicadas a seguir.

Quinonas isoladas de Euclea lanceolata (casca das raízes):

Quinona 1: 8,8' - diidroxi - 4,4' - dimetoxi - 6,6' - dimetil-2,2' - bis-naftil - 1,1' - quinona.

Quinona 2: 7 - metiljuglona

Quinona 3: Eucleína

Quinona 4: Mamegaquinona

Quinona 5: Quinona A

Quinona 6: Quinona B - Hidroxidiospirina

Quinona 7: Quinona C

Estas quinonas foram isoladas a partir dos extractos obtidos com clorofórmio e com clorofórmio acidificado, como se descreve na Parte III.

Não fizemos investigações sobre o extracto éter de petróleo visto que, sendo este muito rico em substâncias de origem triterpénica, já anteriormente identificadas, não tinha qualquer interesse o seu estudo.

1.1 - QUINONA 1

(8,8' - diidroxi - 4,4' - dimetoxi - 6,6' - dimetil - 2,2' - - bis-naftil - 1,1' - quinona).

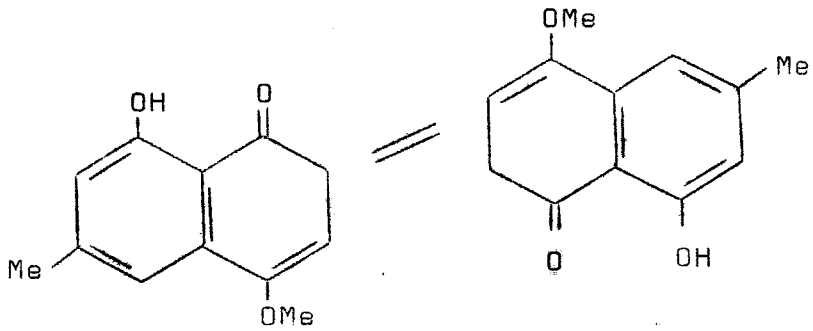
O primeiro produto isolado do extracto clorofórmico, após purificações repetidas por dissolução em clorofórmio e precipitação pelo éter de petróleo, apresentava-se com o aspecto de agulhas finas e de cor azul.

Verificámos que sublimava a cerca de 250°C e o ponto de fusão era superior a 300° C, valores estes determinados no microscópio KÖFFLER.

O espectro de absorção no ultravioleta-visível apresentava máximos de absorção em 245 e 289 nm e exibia uma banda larga cujo máximo se localiza a 689-692 nm. (Fig.I) O espectro no infravermelho apresenta, como característica principal, a banda relativa à frequência de vibra-

ção do grupo carbonilo situada a 1575 cm^{-1}. (Fig.2).

A cor deste pigmento levou-nos a pensar que se poderia tratar de um composto idêntico ao descrito por MUSGRAVE e SKOYLES: um pigmento azul isolado de Diospyros buxifolia, e que os referidos autores identificaram como sendo 8,8' - diidroxi - 4,4' - dimetoxi - 6,6' - dimetil- - 2,2' - bis-naftil - 1,1' - quinona correspondendo, portanto, à fórmula de estrutura (XIV) fórmula essa estabelecida não só dos dados fornecidos pelos espectros ultravioleta e infravermelho, mas também a partir do comportamento da substância quando submetida a fragmentação no espectrómetro de massa, do espectro de R. M. N. e, ainda, por considerações de origem biogenética, e comprovada por síntese. Ora, na verdade, o composto por nós isolado apresenta um espectro no infravermelho que é absolutamente sobreponível com o de uma amostra do composto de MUSGRAVE e SKOYLES obtido por síntese. (Fig.2)



(XIV)

As características espectrais observadas estão de acordo com aquela estrutura.

Assim, a frequência de vibração do carbonilo ν_{CO} = 1575cm^{-1}, sendo um valor mais baixo do que o valor normal para essa vibração nas naftoquinonas, é indicativo de quinonas policíclicas e com os grupos carbonilo situados em núcleos diferentes.

A existência do grupo hidroxilo em posição peri é plenamente justificada, visto que a ausência da banda correspondente à frequência da vibração desse grupo indica que ele se encontra quelatado, estabelecendo-se então uma ligação de hidrogénio entre o átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo e o átomo de oxigénio do grupo carbonilo.

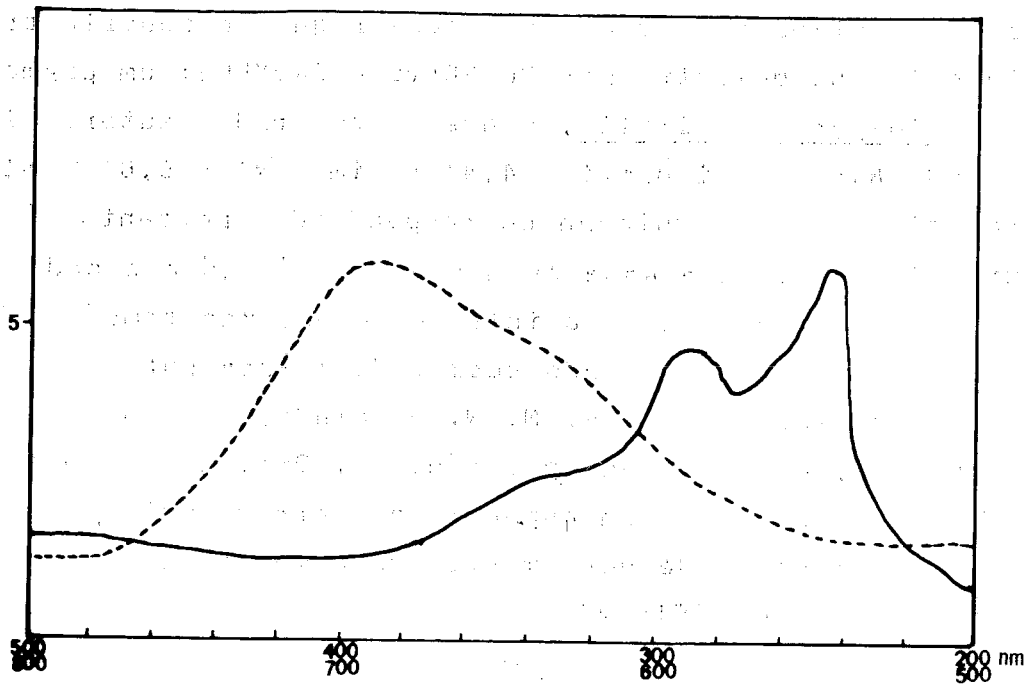


Fig. 1 - Espectro de absorção electrónica da 8,8'-DIIDROXI-4,4'-DIMETOXI-6,6'-DIMETIL-2,2'-BIS-NAFTIL-1,1'-QUINONA (em $CHCl_3$).

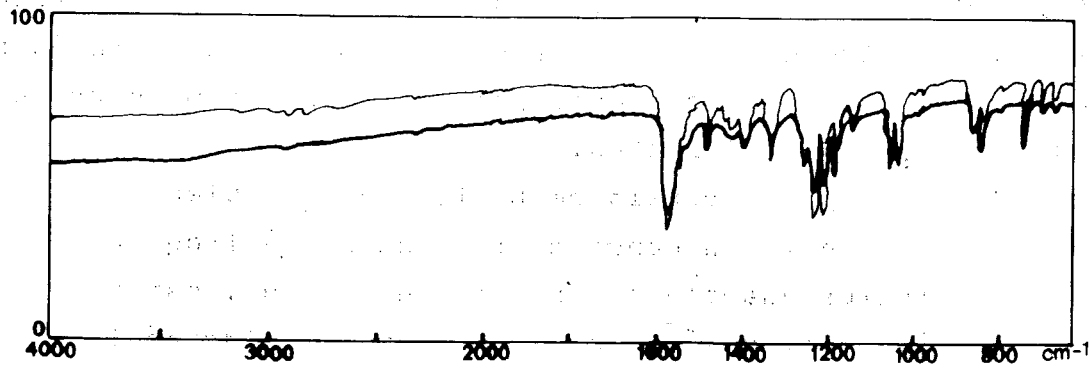


Fig. 2 - Espectro de absorção na região do I.V., em KBr

——— 8,8'-diidroxi-4,4'-dimetoxi-6,6'-dimetil-2,2'-bis-naftil-1,1'-quinona, sintético

━━━ produto isolado de <u>Euclea lanceolata</u>

1.2 - QUINONA 2 (7 - metiljuglona)

Do mesmo extracto isolamos, seguidamente, uma naftoquinona de cor amarela que, após purificação por cromatografia, cristalizou de benzeno.

Sublimou a 110° C quando aquecido no microscópio de KÖFFLER.

O espectro de absorção no ultravioleta - visível apresenta máximos de absorção em $\lambda_{max.}^{MeOH}$: 215, 253, 408(∿), 426 nm (Fig.3).

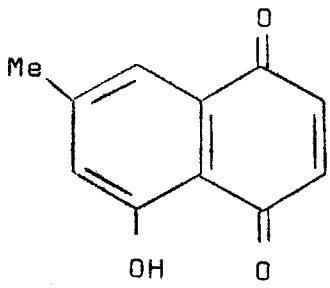
A presença de uma banda bem definida em 426 nm indica que se trata de uma naftoquinona hidroxilada em peri.

O espectro em meio alcalino mostra as bandas de absorção em, $\lambda_{max.}^{MeOH/OH^-}$: 224, 260, 290(∿), 362-366, 530-534 nm (Fig.3).

No espectro infravermelho, (Fig.4) as frequências de vibração do grupo carbonilo estão localizadas em 1670 e 1640 cm^{-1}, o que indica que um dos carbonilos está livre (ν_{CO} 1670 cm^{-1}) e o outro quelatado (ν_{CO} 1640 cm^{-1}).

Por outro lado, a ausência de bandas de frequência de vibração do grupo hidroxilo indica não haver hidroxilos livres, o que confirma os dados do espectro ultravioleta-visível.

Suspeitámos que a quinona isolada era a 7 - metil juglona (XV), quer pelas características apresentadas pelo espectro no ultravioleta, quer no infravermelho.



(XV)

A identidade da quinona por nós isolada com a 7 - metiljuglona foi em seguida confirmada pelos espectros de massa e de R. M. N..

O espectro de massa mostra a presença de iões cujos valores de m/e e abundância relativa estão indicados no Quadro XXXVII e na Fig. 5:

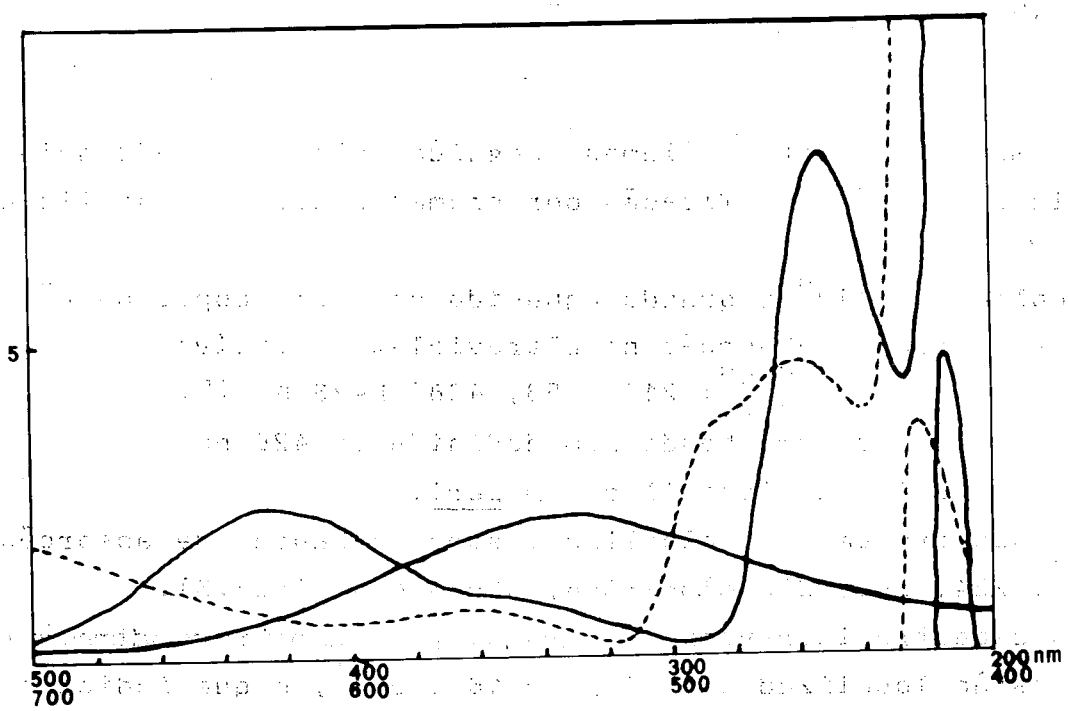


Fig. 3 - Espectro de absorção electrónica da 7-METILJUGLONA.

——— escala de 200-500 nm. (em MeOH)
- - - - escala de 200-500 nm. (em MeOH/OH^-)
▬▬▬ escala de 400-700 nm. (em MeOH/OH^-)

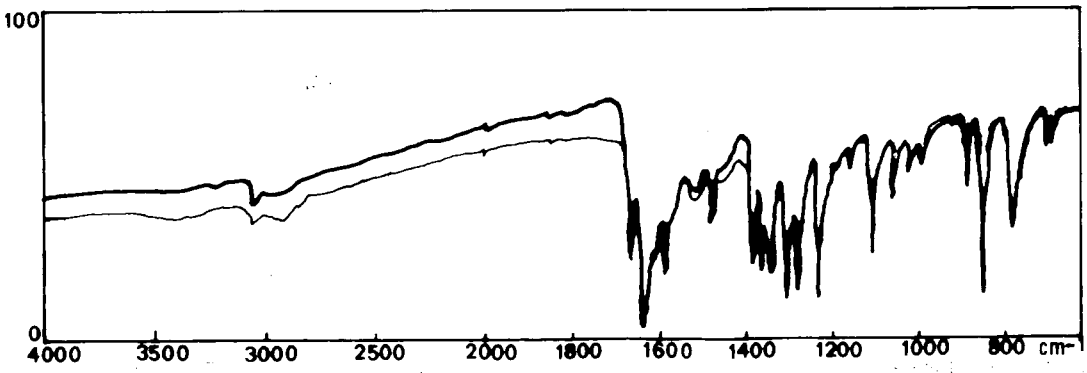


Fig. 4 - Espectro de absorção na região do I.V., em KBr.

——— 7-metiljuglona autêntica
▬▬▬ 7-metiljuglona isolada de <u>Euclea lanceolata</u>

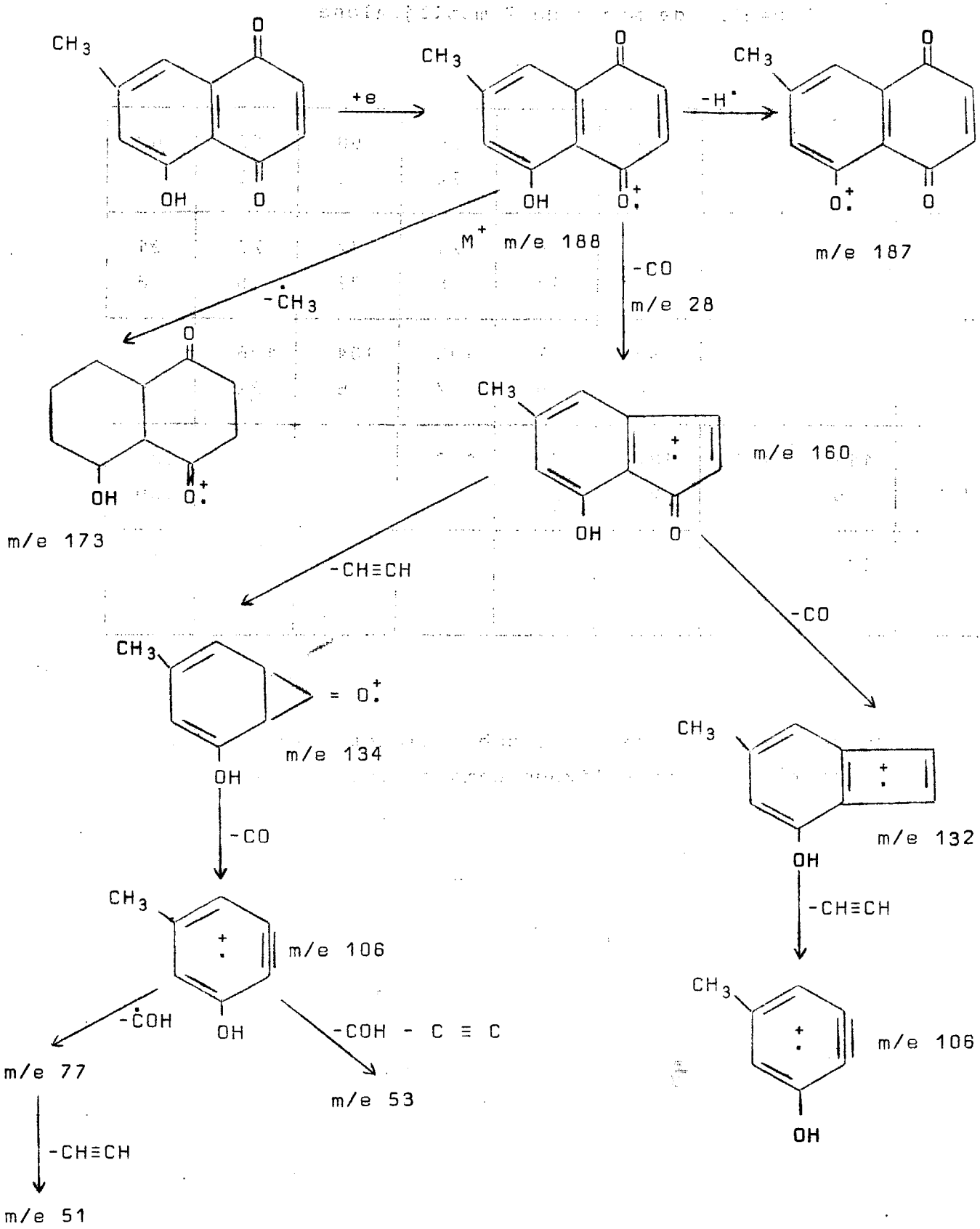
QUADRO XXXVII

Espectro de massa da 7-metiljuglona

m/e	50	51	52	53	55	56	57	62
I %	8	22	11	9	22	6	16	6
m/e	63	66	67	69	71	77	78	81
I %	10	6	7	14	8	22	8	8
m/e	83	85	95	97	103	104	106	109
I %	10	6	8	9	7	6	22	6
m/e	111	131	132	134	160	173	187	188
I %	6	22	28	25	15	6	16	100
m/e	189							
I %	12							

O esquema de fraccionamento, sob o impacto electrónico, desta naftoquinona poderá ser esquematizado como se indica a seguir:

ESQUEMA X

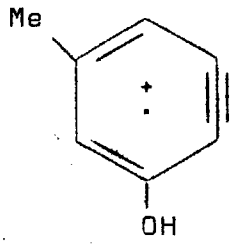

CH3
O
OH
O
+e
M+ m/e 188
-H•
m/e 187
-CO
m/e 28
-CH3
m/e 173
m/e 160
-CH≡CH
-CO
m/e 134
m/e 132
-CO
m/e 106
-COH
-COH - C ≡ C
m/e 77
m/e 53
-CH≡CH
m/e 51
-CH≡CH
m/e 106

Da observação desse espectro de massa podemos tirar as seguintes conclusões:

1 - Ao ião molecular M^+ corresponde o pico mais elevado, portanto, com a abundância relativa de 100% como é característico das 1,4 - naftoquinonas.

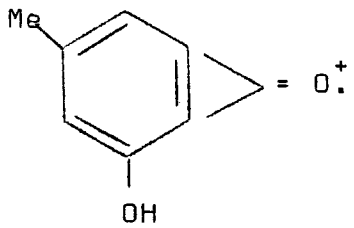
2 - O fraccionamento posterior do ião molecular pode seguir duas vias. Uma em que há perda de um radical metilo, conduzindo à formação de um ião de m/e 173, relativamente pouco abundante, o que significa que este processo de fraccionamento se dá em pequena extensão. A outra via de fragmentação, por eliminações sucessivas de óxido de carbono e de acetileno, segue o processo normal de fragmentação das 1,4 - naftoquinonas e assim se formam os iões de m/e 160, 132, 107, 77, 51.

3 - A presença de um substituinte metilo e de um hidroxilo, ambos no anel aromático, parece estar comprovada pela existência do ião de m/e 106



m/e 106

que corresponde ao benzino contendo esses dois substituintes e, ainda, pela presença do ião de m/e 134. Este último corresponde ao ião de m/e 104, característico da fragmentação da 1,4- - naftoquinona e apresentando a mais um grupo metilo e um grupo hidroxilo no anel aromático (104 + 30 = 134).



m/e 134

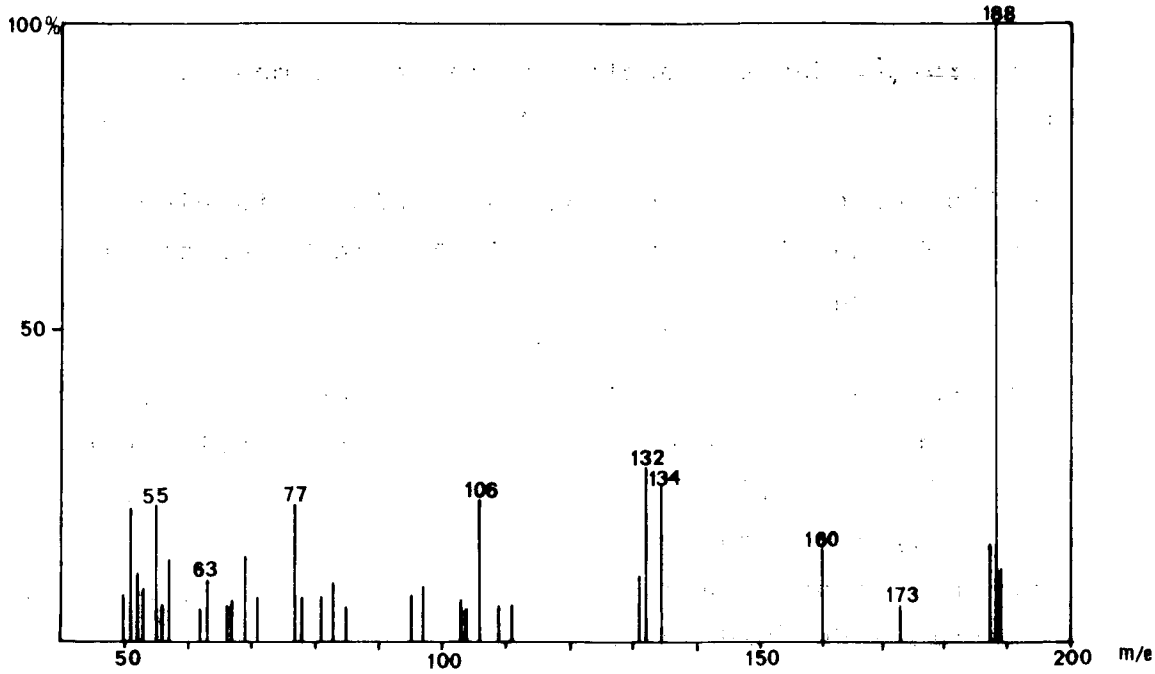


Fig. 5 - Espectro de massa da 7-METILJUGLONA. Intensidade relativa dos picos correspondentes aos iões de m/e = 50 a m/e = 189, tomando como referência o pico m/e = 188.

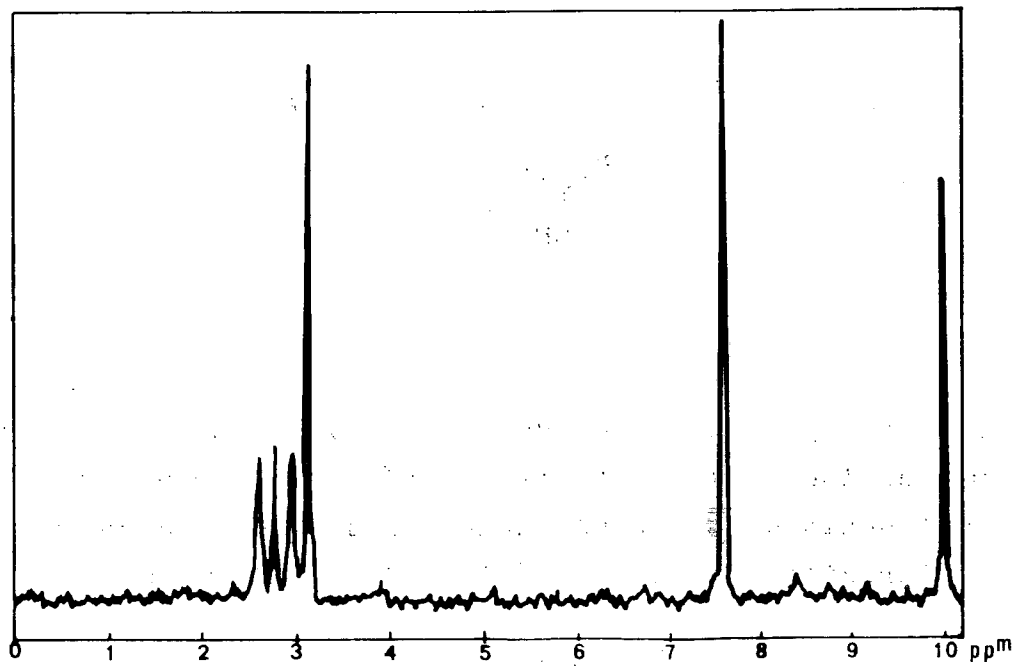


Fig. 6 - Espectro de RMN da 7-METILJUGLONA (100 MH_z, em $CDCl_3$)

4 - Por outro lado, a presença de iões relativamente abundantes (28% e 25%) de m/e 132 e 134 é um indicativo seguro de que a quinona não tem substituintes no anel quinonóide.

Finalmente o espectro de R. M. N. do composto apresenta os sinais seguintes (Fig. 6):

CH_3	- Aromático	(s)	τ = 7,58
1H	- Aromático	(d)	τ = 2,95
1H	- Aromático	(d)	τ = 2,59
2H	- vinílicos	(s)	τ = 3,12

Este espectro está conforme com o referido na literatura para a 7-metiljuglona (Quadro I)

Os dois protões aromáticos apresentam sinais a valores de τ diferentes: um em campo mais baixo (τ = 2,59), o que indica um protão em posição α. Esse valor mais baixo é devido ao efeito combinado de anisotropia e ao carácter fortemente dador de electrões do carbonilo e corresponde, portanto, ao protão em C-8.

O outro protão aromático (τ = 2,95) é um protão em posição β e, portanto, este valor corresponde ao protão em C-6.

O desvio verificado nos sinais destes protões aromáticos em relação aos mesmos protões da 1,4 - naftoquinona é devido, como se pode esperar, pela introdução de um grupo hidroxilo fortemente dador de electrões, no anel aromático.

Pelo que diz respeito aos protões vinílicos, protões do núcleo quinonóide, o facto de se verificar apenas um sinal - um simpleto a τ = = 3,12 - valor este muito próximo do indicado para os mesmos protões na 1,4 - naftoquinona (τ = 3,03), fornece mais uma indicação sobre a igualdade das porções quinonóides em ambas as substâncias.

Da observação de todos os dados que acabamos de descrever e da igualdade observada no espectro I. V. da substância por nós isolada e

no espectro de uma amostra autêntica de 7-metiljuglona, parece podermos afirmar a identidade das duas substâncias

1.3 - QUINONA 3: EUCLEÍNA

O terceiro composto isolado do referido extracto, depois de purificado, cristalizou de clorofórmio - éter obtendo-se cristais de forma cúbica, cor de laranja, cujo ponto de fusão é de 249-251° C.

A absorção deste composto no ultravioleta-visível é tipica de uma juglona. (Fig.7)

$$\lambda_{max.}^{(EtOH)}: 253,\ 428\ nm.$$

O espectro quantitativo da substância forneceu os seguintes valores:

$$\lambda_{max.}^{(EtOH)}: 218\ (\log \varepsilon=4,59);255(\log \varepsilon=4,45);432(\log \varepsilon=4,02).$$

Além disso, o meio alcalino provocou um efeito batocrómico nesses máximos de obsorção: (Fig.8)

$$\lambda_{max.}^{EtOH/OH^-}: 288,\ 357\ (\sim),\ 548\ nm$$

o que se depreende ser devido ao facto de se tratar de um composto hidroxilado e haver, portanto, uma maior deslocalização provocada pelo par de electrões do oxigénio do grupo hidroxilo, via orbitais π do núcleo. Este facto, confirma, pois a hipótese de se tratar de uma juglona.

O espectro no infravermelho, mostra duas bandas de frequência de vibração do grupo carbonilo ν_{CO}: 1670 e 1640 cm^{-1} (Fig.9a).

A ausência de bandas de frequência relativas ao grupo hidroxilo indica que este composto não tem grupos hidroxilo livres.

As características espectrais no U. V. e no I. V. do composto em estudo levaram-nos a admitir estarmos em presença de uma 1,4 - naftoquinona hidroxilada em posição peri.

O espectro de massa permitiu determinar para o composto a massa molecular de 374, o que se adapta a uma fórmula molecular $C_{22}H_{14}O_6$, levando-nos a admitir a hipótese de o composto ser um dímero da 7 - metiljuglona.

Esta hipótese é reforçada pelo facto de já havermos isolado an-

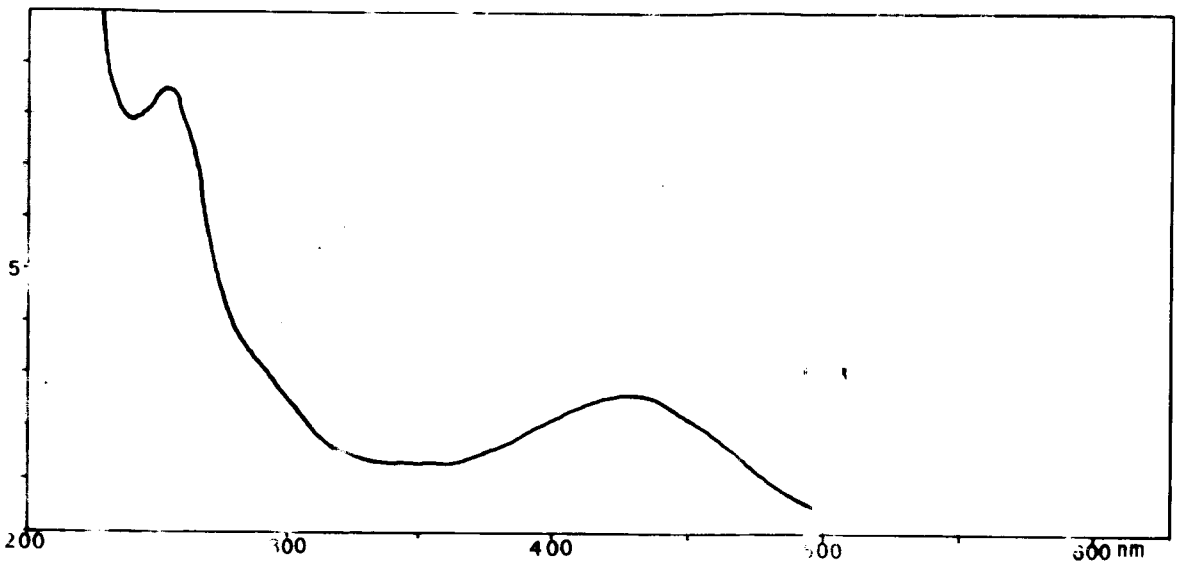


Fig. 7 - Espectro de absorção electrónica da EUCLEÍNA (em EtOH)

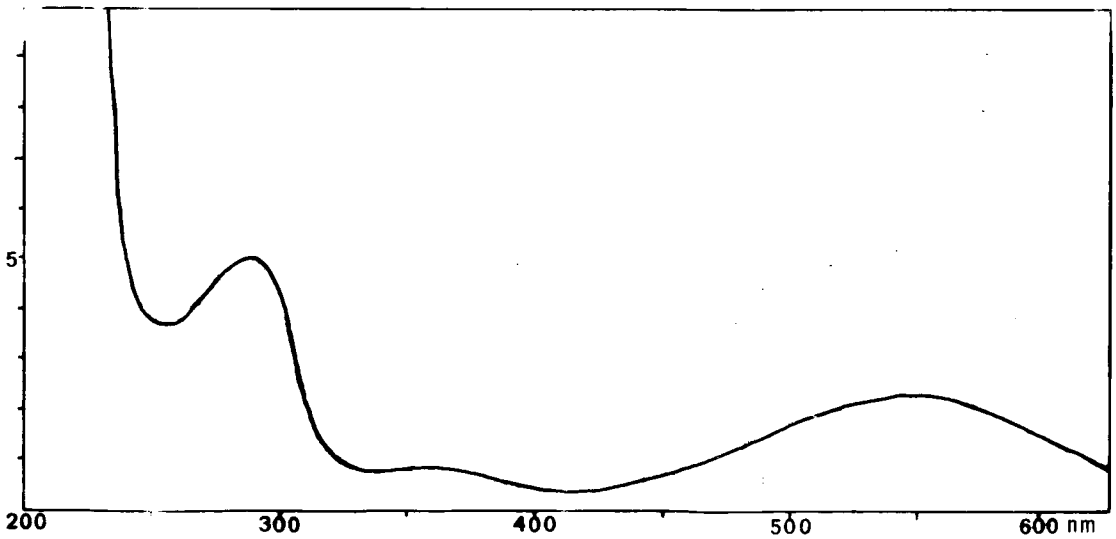


Fig. 8 - Espectro de absorção electrónica da EUCLEÍNA (em $EtOH/OH^-$)

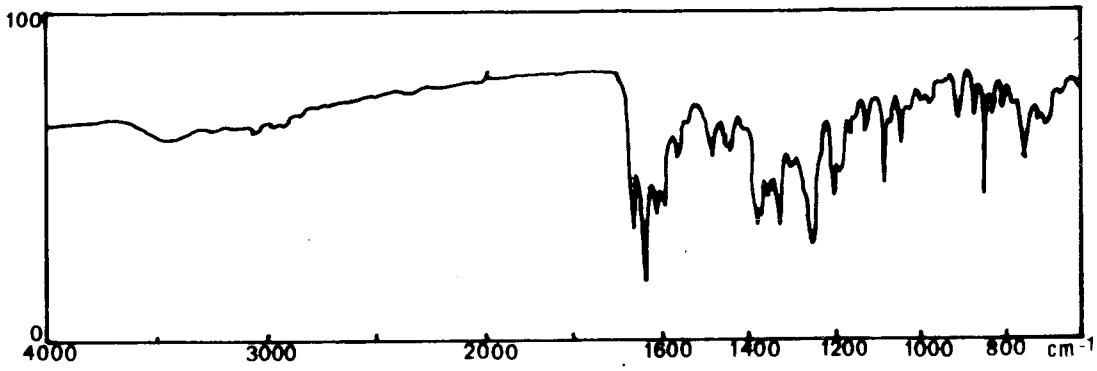


Fig. 9-a - Espectro de absorção na região do I.V. da EUCLEÍNA, isolada de Euclea lanceolata, (em KBr).

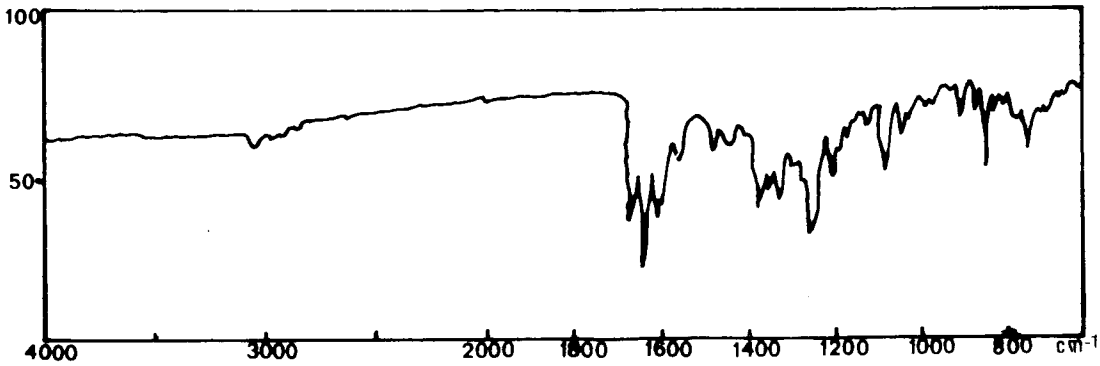


Fig. 9-b - Espectro de absorção na região do I.V. da EUCLEÍNA isolada de Euclea pseudebenus, (em KBr).

teriormente esta naftoquinona e, portanto, biogenèticamente ser provável a existência de dímeros dela derivados.

No quadro seguinte indicamos os valores de m/e e as intensidades relativas dos iões formados na fragmentação da subatância e na Fig. 10 o respectivo espectro de massa.

Os esquemas XI e XII procuram justificar o aparecimento dos picos principais da fragmentação desta naftoquinona.

QUADRO XXXVIII

Espectro de massa da euclaína

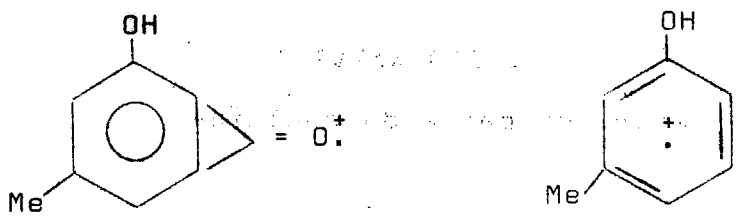
m/e	32	39	51	52	63	76	78	89	101	102
I %	2	1,5	2,2	2	1,4	1,7	1,8	1,5	1	1
m/e	105	106	107	127	128	133	134	135	136	139
I %	1,3	9	2,7	1,1	1	1	7	8	1,3	1
m/e	165	173	178	187	189	202	213	215	238	239
I %	1,3	2,2	1	11	2	1	1,3	1	1,5	1,6
m/e	243	247	275	278	289	290	300	301	302	303
I %	5	1	1,3	1	1,3	1,7	2,2	2,2	1,3	2,3
m/e	317	318	319	328	329	330	331	332	345	346
I %	3	4	2	7	6	2,2	6,3	1,5	5	4
m/e	347	357	358	359	360	374(M)	375	376		
I %	1	10	3,2	13,8	1	100	10	12		

A observação do espectro de massa da substância veio reforçar a hipotese de que ela é um dímero da 7-metiljuglona e permitiu-nos já

ter uma ideia da estrutura do composto.

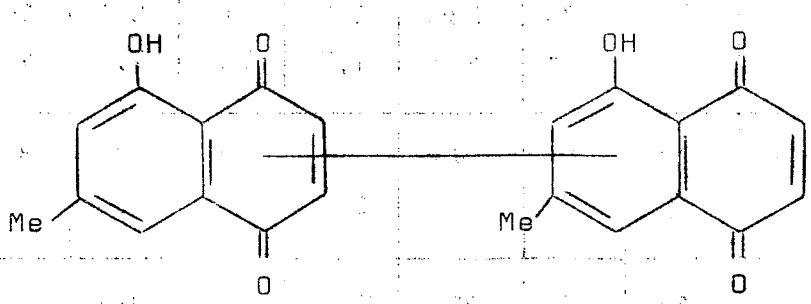
As conclusões a que chegamos, da observação desse espectro, são as seguintes:

1 - Trata-se de uma binaftoquinona do tipo Ar Q - Ar Q. Na verdade e,de acordo com o estabelecido por R. W. OLIVER, a presença dos iões de m/e 134 e de m/e 106 e as respectivas abundâncias, localizam o composto dentro dessa classe de binaftoquinonas.



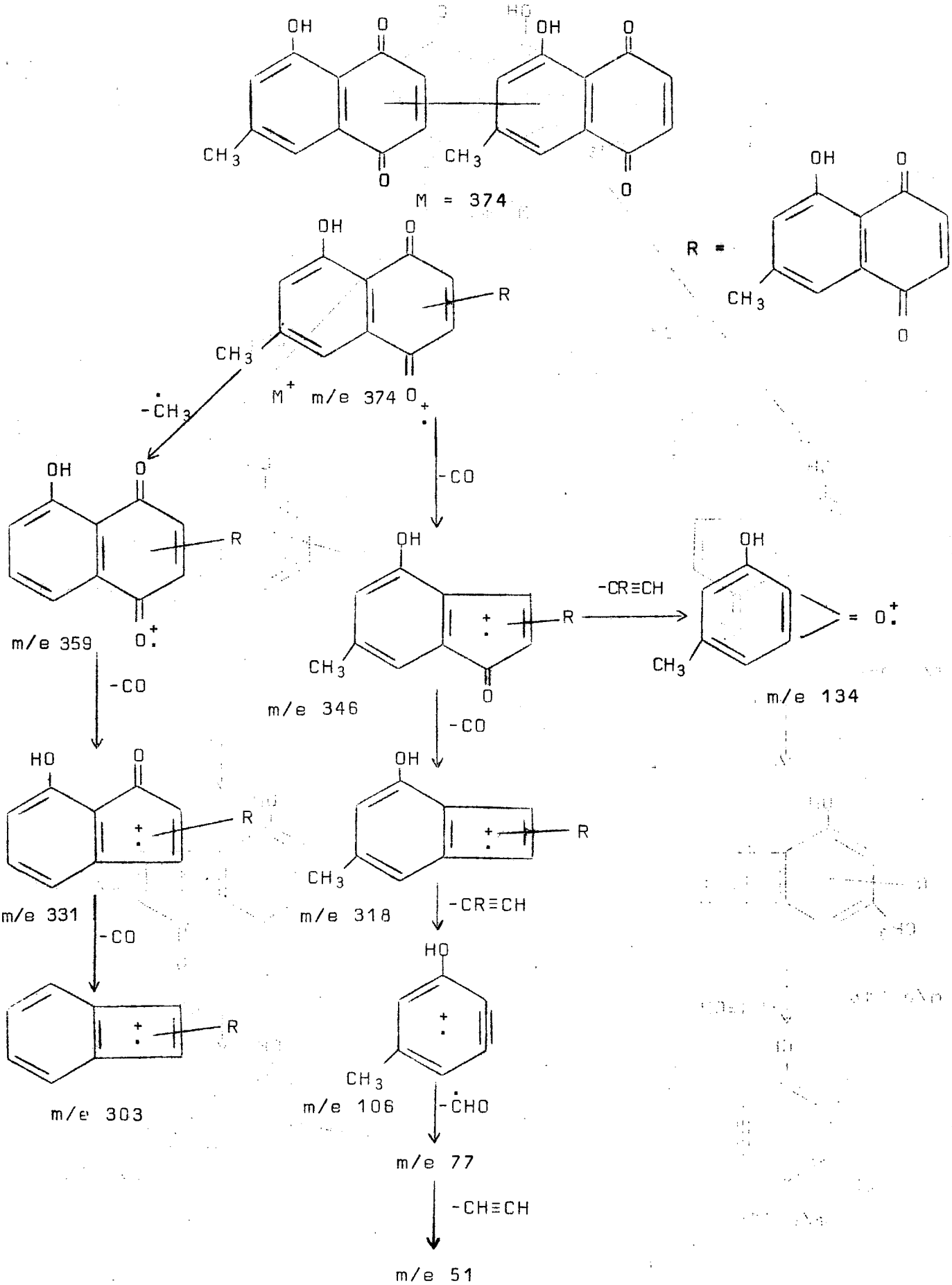
m/e 134 m/e 106

2 - Podemos, então, estabelecer para a estrutura da substância:

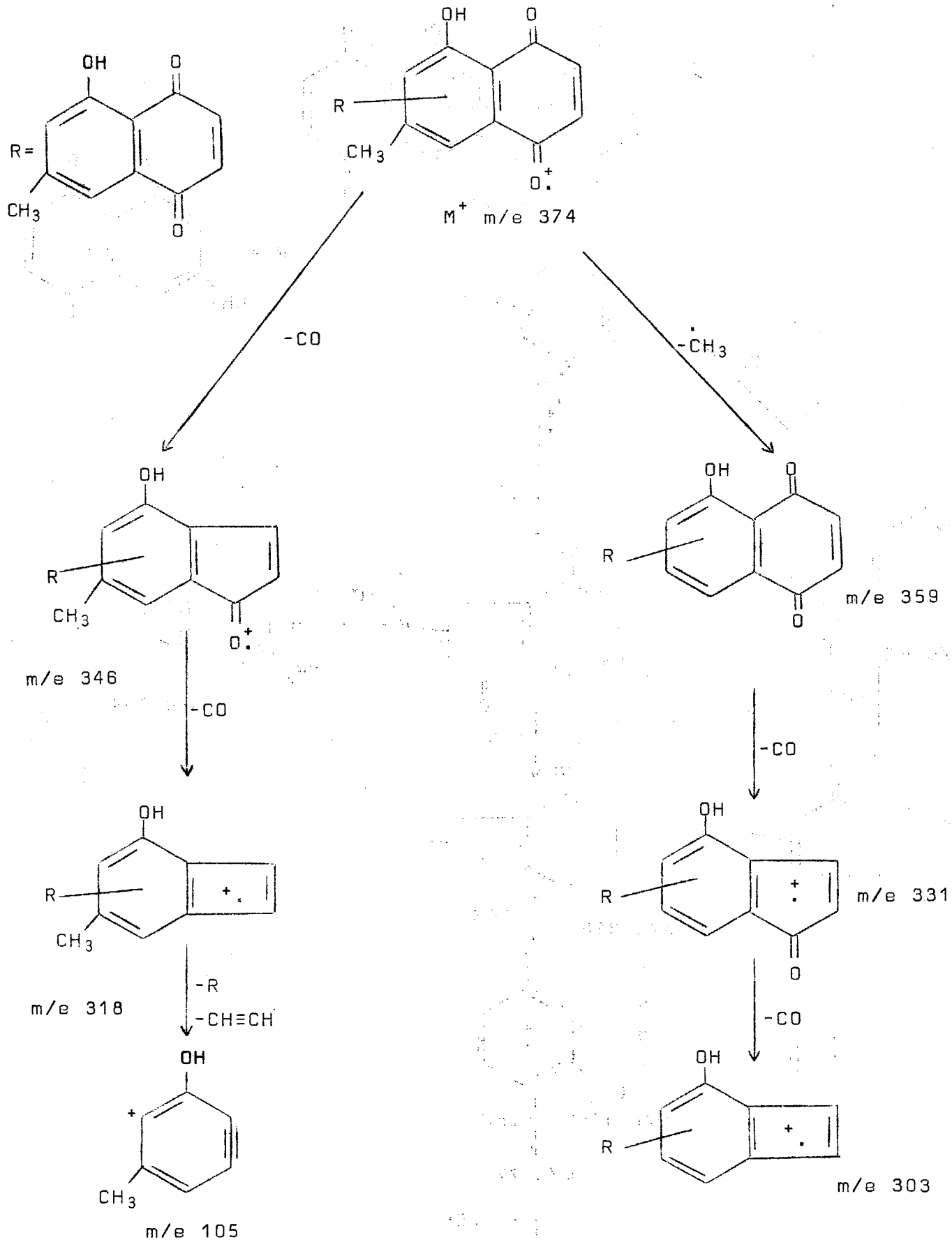


3 - A presença de picos comuns nos espectros de massa deste composto e da 7 - metiljuglona (m/e 51, 52, 63, 78, 106, 134, 173, 187, 189) é mais um indicativo da proposição formulada.

ESQUEMA XI


M = 374
R =
M+ m/e 374
-CH3
-CO
m/e 359
m/e 346
-CR≡CH
m/e 134
m/e 331
m/e 318
m/e 303
m/e 106
-CHO
m/e 77
-CH≡CH
m/e 51

ESQUEMA XII


R=
OH
O
CH3
M+ m/e 374
-CO
-CH3
m/e 346
m/e 359
m/e 331
m/e 318
-R
-CH≡CH
m/e 105
m/e 303

Finalmente o espectro de R.M.N.veio confirmar a hipótese estabelecida de que a substância é um dímero da 7 - metiljuglona e do tipo indicado.

O espectro de R.M.N.representado na fig.11 apresenta os sinais protónicos seguintes:

$1CH_3$	- Aromático	τ = 7,56 e $1CH_3$ Ar τ = 7,70
2H	- vinílicos	τ = 3,08
1H	- vinílico	τ = 3,12
1H	- Aromático	τ = 2,90
2H	- Aromáticos meta-acoplados	τ = 2,46 e τ = 2,52

As conclusões a que chegamos por observação deste espectro são as seguintes:

1 - A presença de três protões vinílicos tendo dois o mesmo sinal protónico indica um núcleo 1,4 - benzoquinona em que os protões em C-2 e C-3 têm a mesma ressonância. Numa das duas partes da molécula o núcleo quinonóide não tem substituintes, como já havíamos concluido das observações espectrais anteriores.

2 - Um protão vinílico com um valor de τ diferente dos outros dois, indica-nos que na outra metade do dímero a posição 2 ou 3 não está livre e, portanto, a ligação entre os monómeros será feita através de uma dessas posições.

3 - Os sinais de metilo-aromático (CH_3-Aromático) aparecem em campo diferente, indicando que a vizinhança química é também diferente.

De acordo com todas as características observadas para o composto e, por comparação com as dos dímeros da 7 - metiljuglona já isolados anteriormente, pudemos concluir que é um isómero da diospirina cuja fórmula de estrutura foi recentemente estabelecida como sendo:

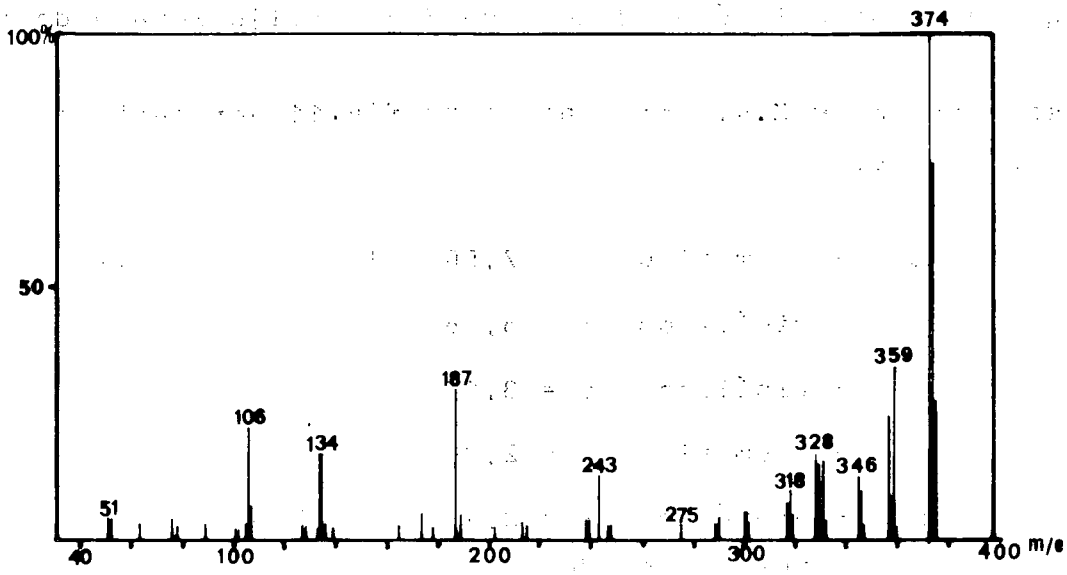


Fig. 10 - Espectro de massa da EUCLEÍNA. Intensidade relativa dos picos correspondentes aos iões de m/e = 50 a m/e = 376, tomando como referência o pico m/e = 374.

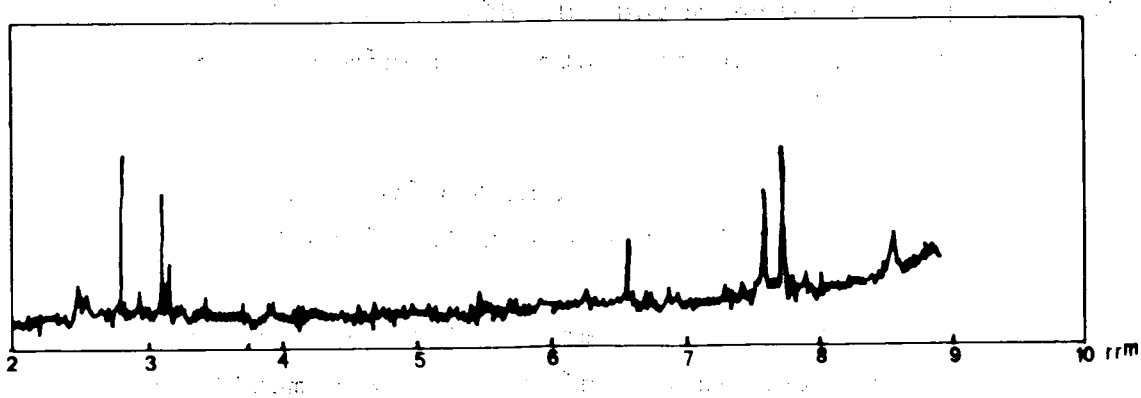
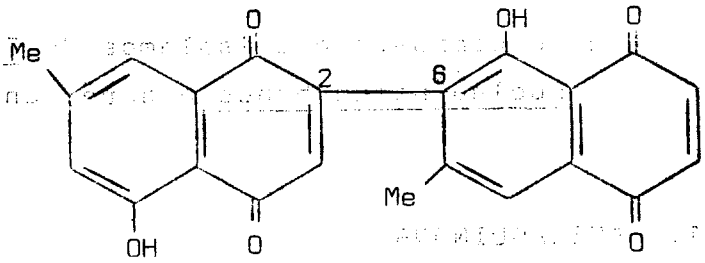


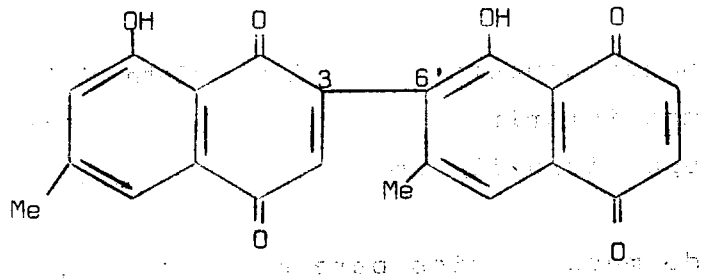
Fig. 11 - Espectro de R.M.N. da EUCLEÍNA; (100 MH_z, em $CDCl_3$)



Fórmula de estrutura da Diospirina

Apesar de certas características serem muito idênticas às da diospirina, no entanto, a "zona de impressão digital" dos dois compostos nos espectros de I. V. é relativamente diferente, só podendo explicar-se essas diferenças admitindo que a ligação dos monómeros se fará pela única maneira possível, isto é, 3-6', no composto por nós isolado.

E, assim, parece podermos concluir que o composto isolado de Euclea lanceolata é uma isómero da Diospirina a que a sua estrutura será (XVI):



(XVI)

Fórmula de estrutura da Eucleína

Simultâneamente, um composto com as mesmas características esoectrais (Fig.96) foi isolado no Agrupamento Científico de Farmacognosia da Faculdade de Farmácia do Porto, de outra espécie de Euclea - Euclea pseu-

debenus, também oriunda de Angola.

Esse composto, isolado pela primeira vez, foi denominado Eucleína.[58]

Parece, pois, que o composto que isolámos de Euclea lanceolata é idêntico ao isolado de Euclea pseudebenus e será, então, a Eucleína.

1.4 - QUINONA 4: MAMEGAQUINONA

A partir do extracto clorofórmico ácido obtivemos, além da 7 - - metiljuglona, outras naftoquinonas (Parte III).

Assim, isolámos um composto cristalino, cor de laranja, cujo ponto de fusão foi > 300° C (microscópio KÖFFLER).

A observação do composto na região do ultravioleta-visível mostra os máximos de absorção (Fig. 12):

$\lambda_{max.}^{(EtOH)}$: 218, 274-276, 440 nm.

$\lambda_{max.}^{(EtOH/OH^-)}$: 286, 550 nm.

O espectro no infravermelho apresenta bandas em 1660 e 1625cm^{-1} correspondentes, portanto, a frequências de vibração do grupo carbonilo (Fig. 13).

Do comportamento espectral no ultravioleta-visível e no infravermelho deste composto podemos inferir que se trata de uma hidroxi - 1,4 - naftoquinona, com o grupo hidroxilo em posição peri, quelatado com um grupo carbonilo.

O espectro de massa indica para massa molecular do composto 374 o que nos leva a concluír tratar-se de outro dímero da 7 - metiljuglona, e tanto mais que se verifica a presença de iões de m/e 134 e de m/e 106 com uma abundância relativa elevada (20% e 43%, respectivamente), como se pode verificar no QUADRO XXXIX e na Fig.14.

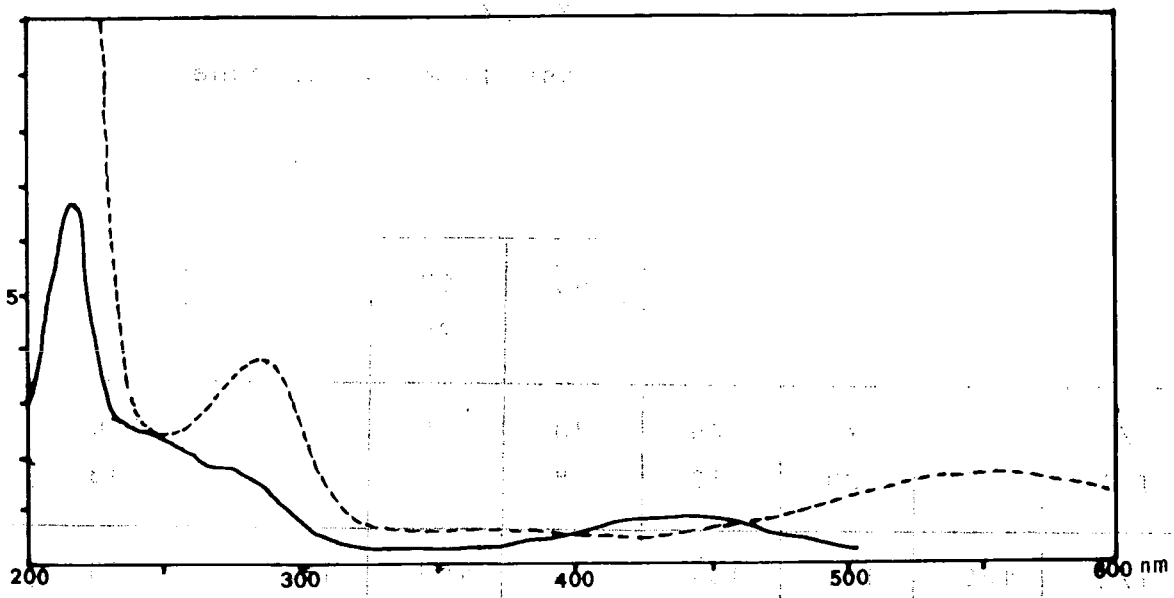


Fig. 12 - Espectro de absorção electrónica da MAMEGAQUINONA

——— espectro em EtOH
- - - - espectro em EtOH/OH⁻

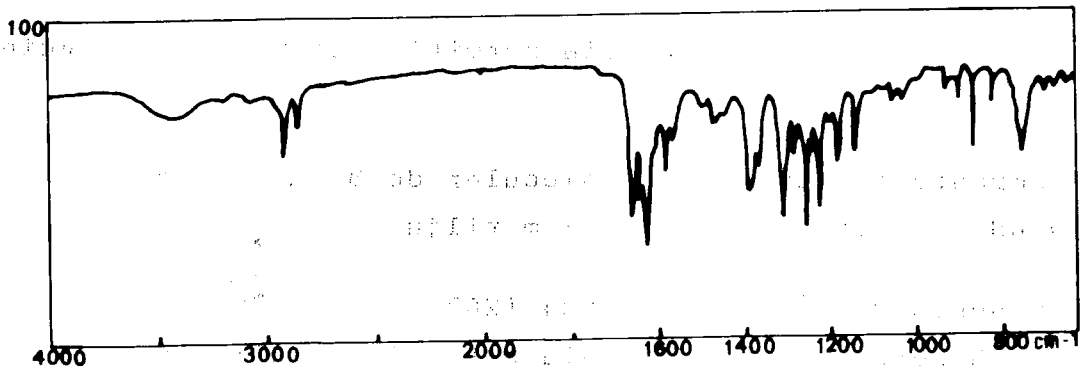


Fig. 13 - Espectro de absorção na região do I.V. da MAMEGAQUINONA, isolada de Euclea lanceolata, (em KBr).

QUADRO XXXIX

Espectro de massa da mamegaquinona

m/e	51	52	53	55	57	63	69	71
I %	20	20	6	8	20	7	7	11
m/e	76	77	78	83	85	105	106	107
I %	6	23	18	8	7	7	43	7
m/e	128	133	134	135	156	187	189	219
I %	6	6	20	10	6	12	5	7
m/e	261	262	289	290	291	303	317	318
I %	9	11	6	30	7	10	25	30
m/e	319	346	357	358	359	374(M)	375	376
I %	6	9	37	9	3	100	27	10

O espectro da substância permitiu-nos tirar as seguintes conclusões:

1- O composto tem uma massa molecular de 374, correspondendo a $C_{22}H_4O_6$, devendo ser um dímero de 7 - metiljuglona.

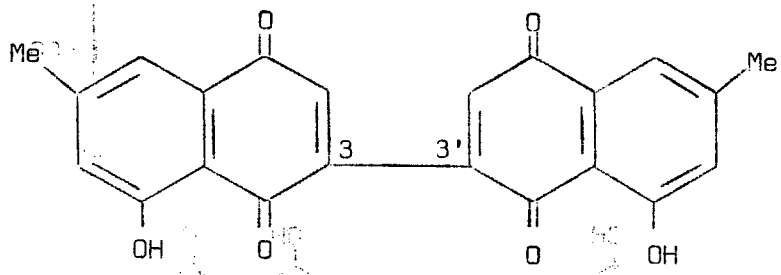
2- A presença de iões de m/e 134 (20%) e m/e 106 (43%) é um confirmação dessa hipotese, sendo todavia este dímero diferente dos isómeros diospirina, isodiospirina e eucleína, visto que o espectro I. V. apresenta diferenças sensíveis.

3- No espectro de massa verifica-se a ausência de um dupleto a M-54 e M-56 e podemos assim concluír que ambos os aneis quinonóides estão substituidos.

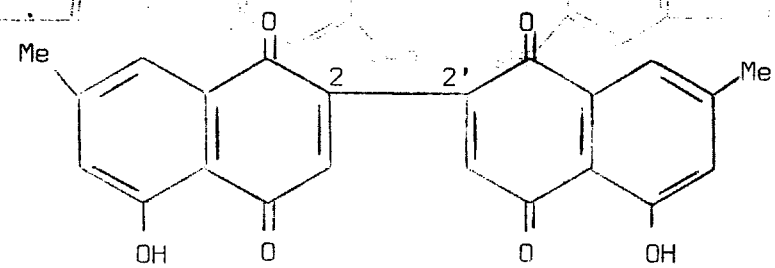
4- Por outro lado, devido à ausência de iões de m/e 306 e dos seus produ-

tos de fragmentação, parece provável que o composto seja um dímero do tipo Ar Q - Q Ar, o que está de acordo com o proposto por R.W. OLIVER, visto que a abundância relativa dos iões m/e 134 e m/e 106 é elevada.

Duas estruturas são compatíveis com as características apresentadas pela substância: mamegaquinona (XVII), já isolada de outras EBENACEAE (Quadro II) e biramentaceona (XVIII) isolada de Drosera Ramentacea (DROSERACEAE).



(XVII)

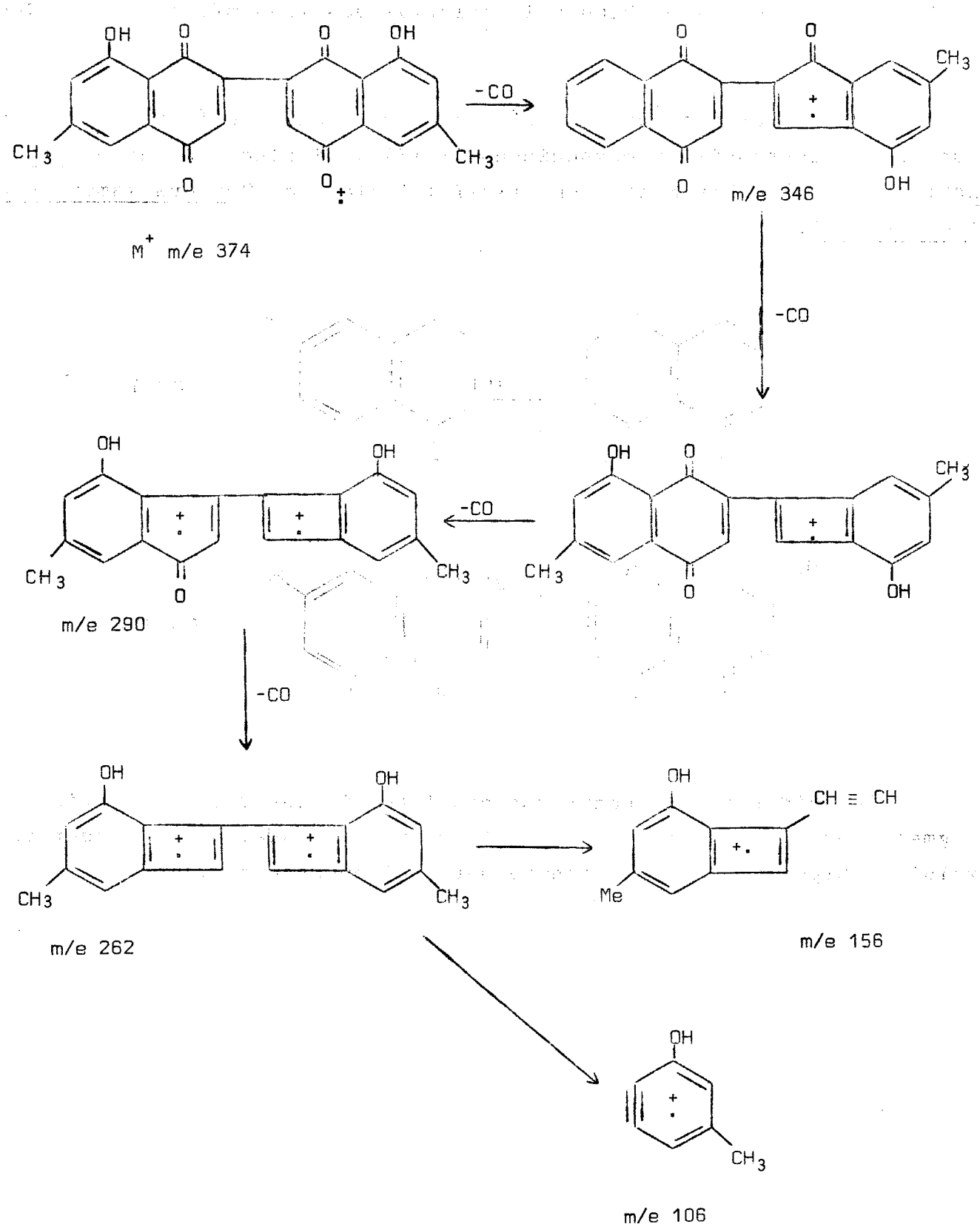


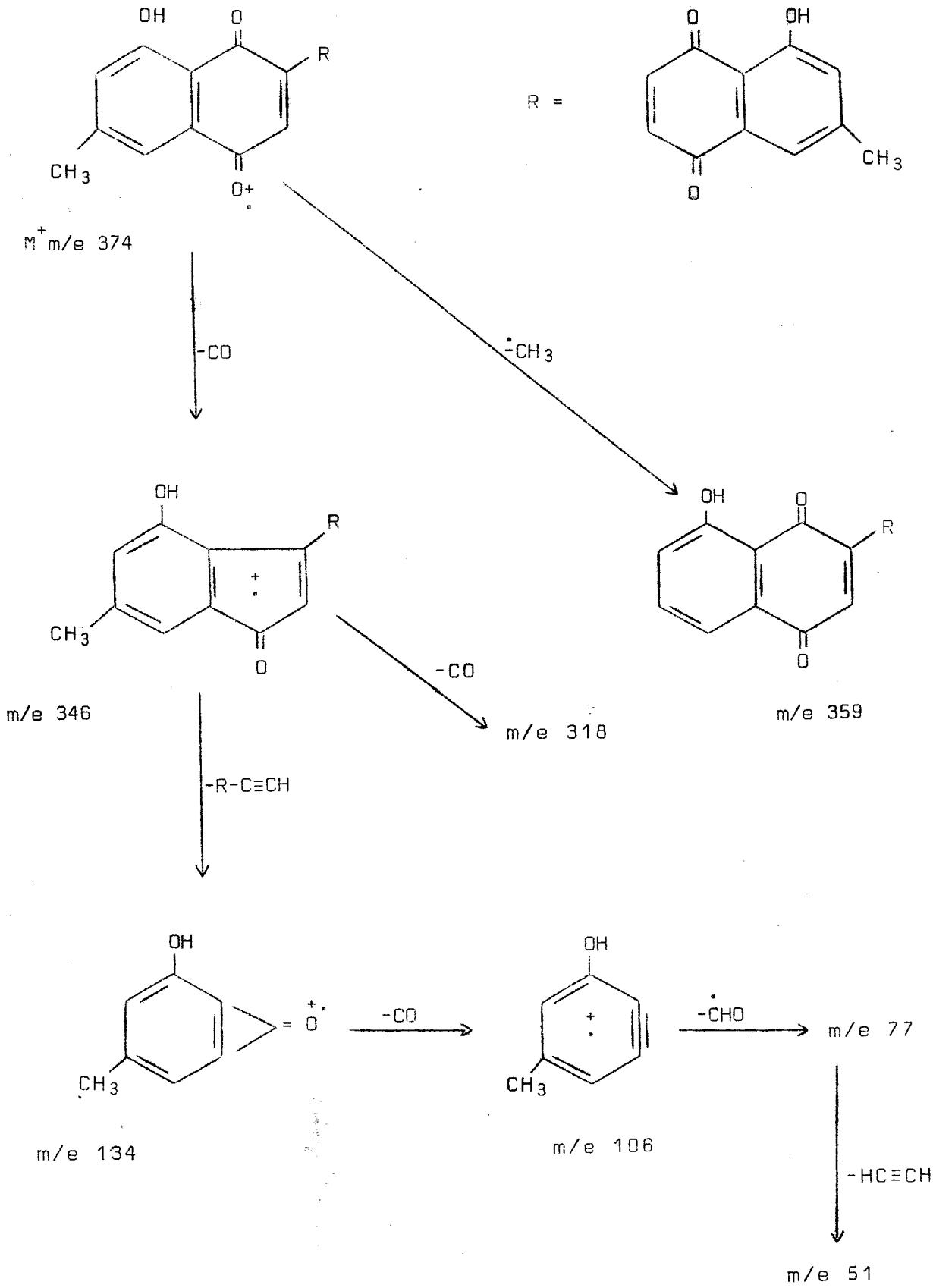
(XVIII)

Das diferenças encontradas nas intensidades dos iões obtidos na fragmentação da substância no espectrómetro de massa, parece poder-se excluir a hipótese de a substância ser a biramentaceona.

ESQUEMA XIII

Possível esquema de fraccionamentoda substância.




OH
O
R
CH3
O+
M+ m/e 374
R =
O
OH
CH3
O
-CO
-CH3
OH
R
CH3
O
m/e 346
-CO
m/e 318
OH
O
R
O
m/e 359
-R-C≡CH
OH
= O+
CH3
m/e 134
-CO
OH
CH3
m/e 106
-CHO
m/e 77
-HC≡CH
m/e 51

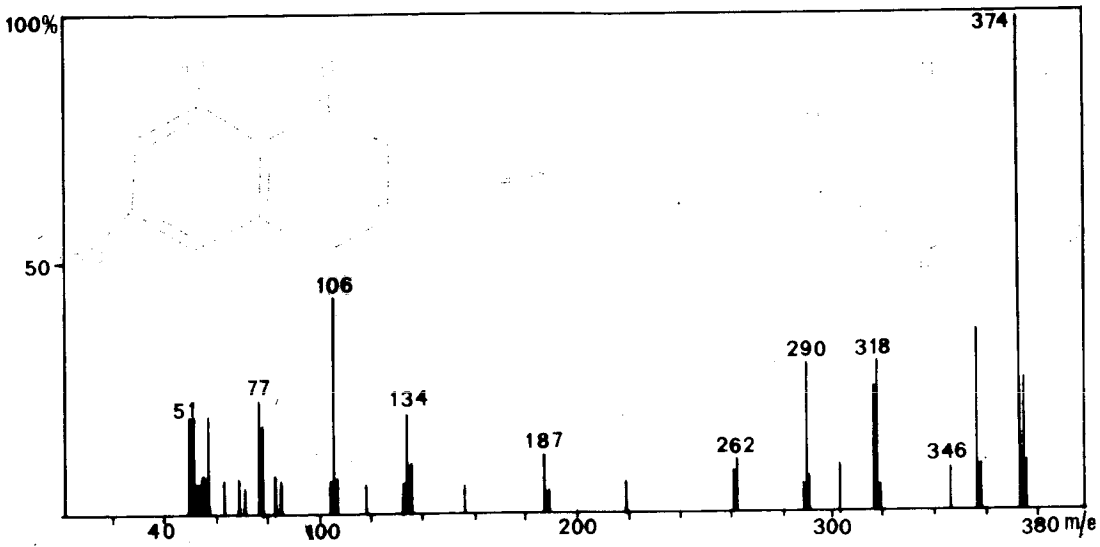


Fig. 14 - Espectro de massa da MAMEGAQUINONA. Intensidade dos picos correspondentes aos iões de m/e = 50 a m/e = 376, tomando por referência o pico m/e = 374.

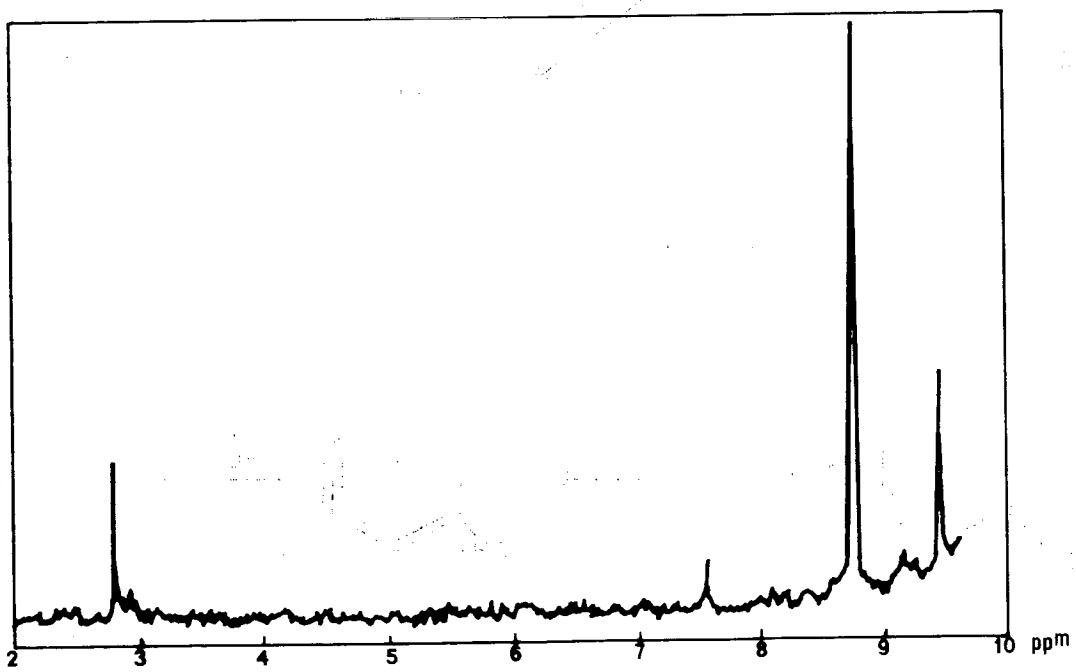


Fig. 15 - Espectro de R.M.N. da MAMEGAQUINONA (em $CDCl_3$ + CF_3COOH)

A confirmação da estrutura proposta foi fornecida pelo espectro de R. M. N. da substância (Fig. 15).

Como se verifica pela observação desse espectro, os sinais protônicos têm a seguinte localização:

CH_3 - Aromático τ = 7,58

H - Vinílicos τ = 2,87

H - Aromático τ = 2,77

H - Aromático τ = 2,44

Podemos concluir o seguinte:

1 - O sinal de metilo aromático é compatível com o da 7 - metiljuglona. A presença de um só sinal indica, pois, que eles estão igualmente localizados e que se trata de um composto simétrico.

2 - Protões quinonóides. A presença de um só simpleto a τ = 2,87, está de acordo com a existência de apenas 2 protões, um em cada monómero.

3 - Os sinais dos protões aromáticos, um meta-acoplado e outro orto-acoplado, também estão de acordo com a estrutura de 7 - metiljuglona.

Parece-nos pois, da observação cuidada de todos os dados obtidos, que o composto isolado é uma binaftoquinona, dímero de 7 - metiljuglona, simétrica, do tipo Ar Q - Q Ar, que se identifica com a mamegaquinona, visto que o espectro da substância no I.V. é absolutamente sobreponível com o obtido por NATORI para essa binaftoquinona.

1.5 - QUINONA 5 - QUINONA A

O produto que designamos por Quinona A tem também cor vermelha e cristaliza de clorofórmio com muita dificuldade. Determinamos o seu ponto de fusão que verificamos ser de 215-220° C.

Os máximos de absorção no U. V.-visível (Fig.16) são os seguintes: $\lambda_{max.}^{EtOH}$: 275, 281, 365, 488-490(∿),520, 558 nm.

Por sua vez, o espectro de absorção no I. V.(Fig. 17)apresenta bandas situadas a 1740, 1700, 1660, 1620 cm^{-1}.

Estas características espectrais fazem-nos supor que a substância isolada será também uma naftoquinona hidroxilada em peri. A absorção apresentada pela substância no ultravioleta-visível é muito semelhante à de uma naftoquinona já isolada anteriormente desta planta e que foi identificada como sendo a 2-metilnaftazarina (18); por esse motivo pensámos estar em presença de um composto desse tipo.

Infelizmente o espectro de massa não nos permite tirar qualquer conclusão sobre o assunto na medida em que não se consegue determinar o ião molecular.

Na verdade, o único ião com a abundância relativa de 100% é o ião de m/e 58, enquanto que o ião de maior massa (m/e 480) apenas tem uma abundância relativa de 2% pelo que poderá ser devido a um impureza. (Quadro XL).

Difícil se torna, pois, sugerir qualquer estrutura para o composto e todos os esforços no sentido de obter maior quantidade de produto, foram infrutíferos.

QUADRO XL

Espectro de massa da Quinona A

m/e	51	53	55	56	57	58	59	67	68
I %	6	6	68	18	50	100	7	23	8
m/e	69	70	71	77	79	81	82	83	84
I %	50	10	27	12	9	36	11	36	6
m/e	85	91	93	95	96	97	98	105	107
I %	18	7	9	36	12	36	5	18	7
m/e	109	110	111	121	123	124	125	135	137
I %	27	9	23	6	18	6	12	6	10
m/e	139	149	151	163	165	480(M^+)?			
I %	15	7	7	6	6	2			

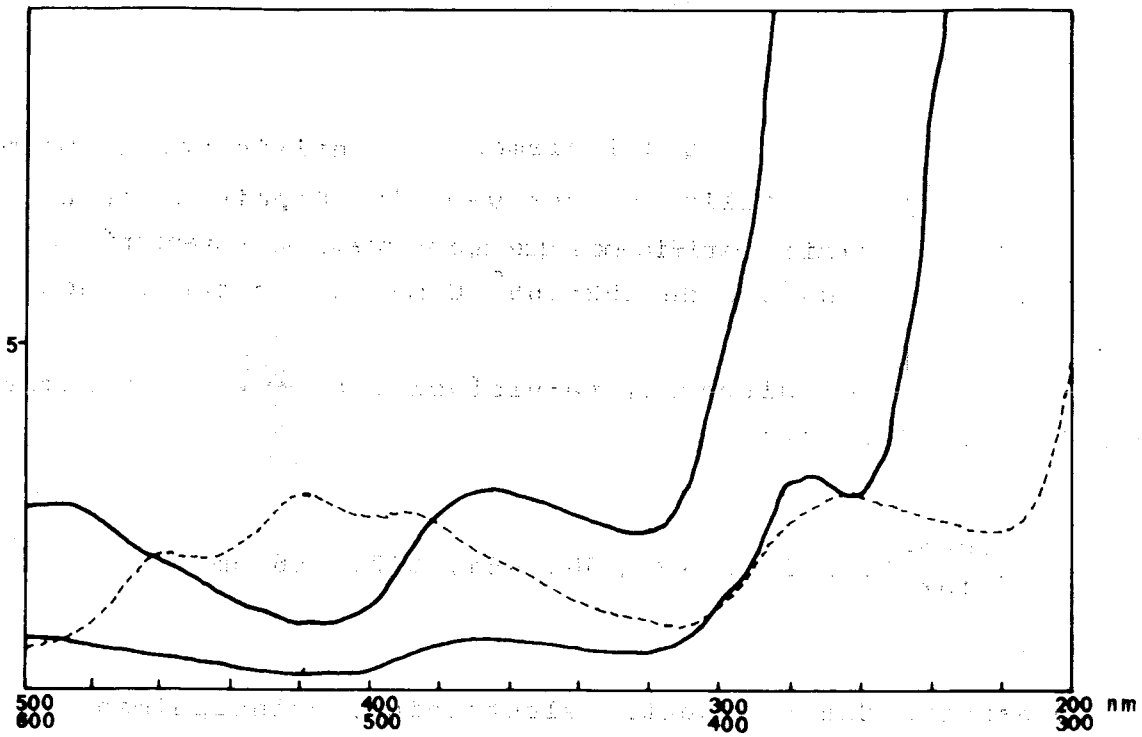


Fig. 16 - Espectro de absorção electrónica da QUINONA A, (em EtOH).

——————— escala de 200 a 500 nm.
- - - - - - - - escala de 300 a 600 nm.

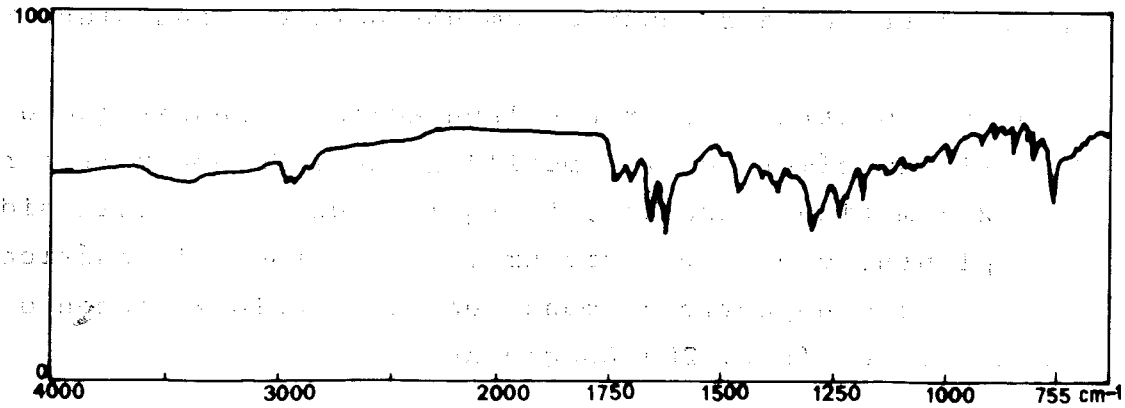


Fig. 17 - Espectro de absorção na região do I.V. da QUINONA A, (em KBr).

1.6 - QUINONA 6 - QUINONA B - HIDROXIDIOSPIRINA

A sexta substância que isolamos e identificamos do mesmo material é um composto cristalino de cor vermelha. Depois de repetidas recristalizações de clorofórmio, verificamos que apresentava as características seguintes:

O ponto de fusão é de 262-265° C mas a substância decompõe-se a essa temperatura.

O espectro no ultravioleta-visível apresenta os máximos de absorção seguintes: (Fig. 18)

$$\lambda_{max.}^{(EtOH)}: 252,\ 274(\sim), 456,\ 484,\ 517,\ 556\ nm$$

O aspecto deste espectro electrónico, principalmente na região do visível, faz lembrar o espectro da metilnaftazarina e o facto de já ter sido isolada desta planta, anteriormente, a 2 - metilnaftazarina, sugere estarmos em presença de um derivado dessa naftoquinona.

Todavia, o aparecimento das bandas de absorção em 252 nm e 456 nm é compatível com uma juglona.

O espectro no infravermelho (Fig.19a) forneceu, para as frequências de vibração do grupo carbonilo, os seguintes valores: ν_{CO}: 1670, 1645 cm^{-1}

Este espectro está de acordo com uma naftoquinona hidroxilada em peri.

Os dados espectrais referidos levaram-nos a pensar que a substância isolada seria um dímero da 7 - metiljuglona e de uma naftazarina, provàvelmente 2 - metilnaftazarina, tanto mais que esta havia sido isolada da mesma planta, o que era mais um dado de ordem biogenética.

Todavia, só o espectro de massa da substância forneceu o suporte para essa hipótese. (Fig. 20) Quadro XL

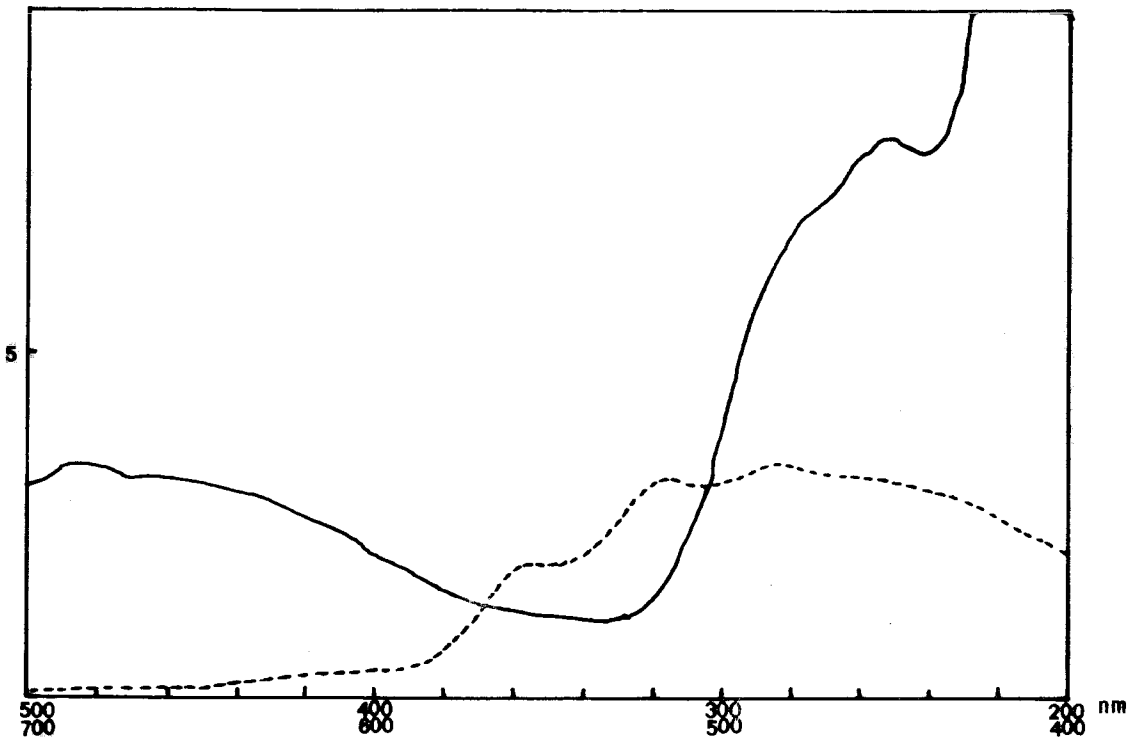


Fig. 18 - Espectro de absorção electrónica da HIDROXI-DIOSPIRINA, em EtOH.

———— escala 200-500 nm.
-------- escala 400-700 nm.

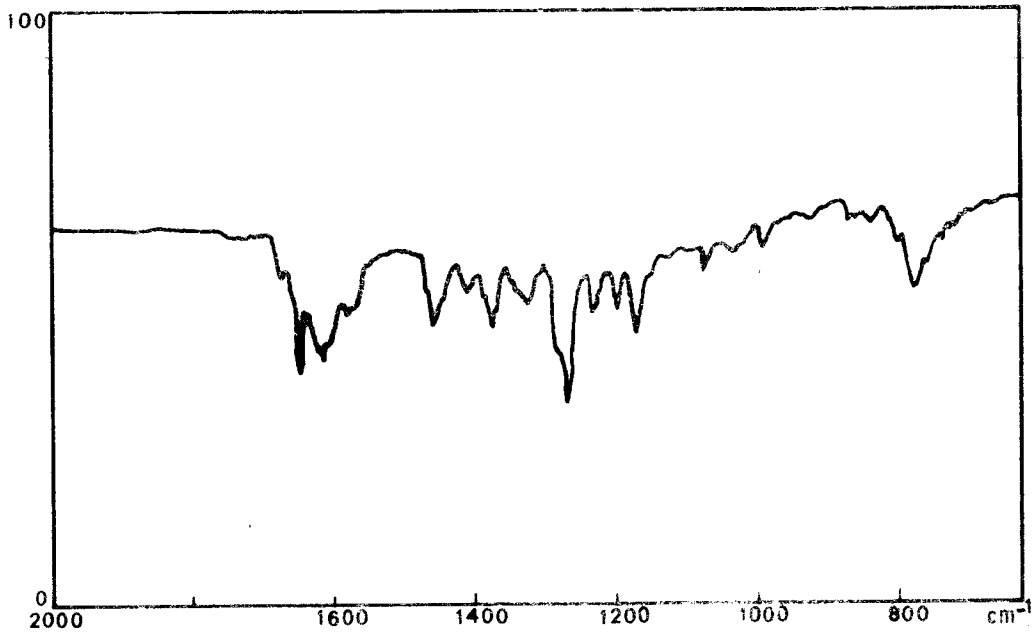


Fig. 19-a - Espectro de absorção na região do I.V. da HIDROXIDIOSPIRINA, isolada de Euclea lanceolata, (em KBr).

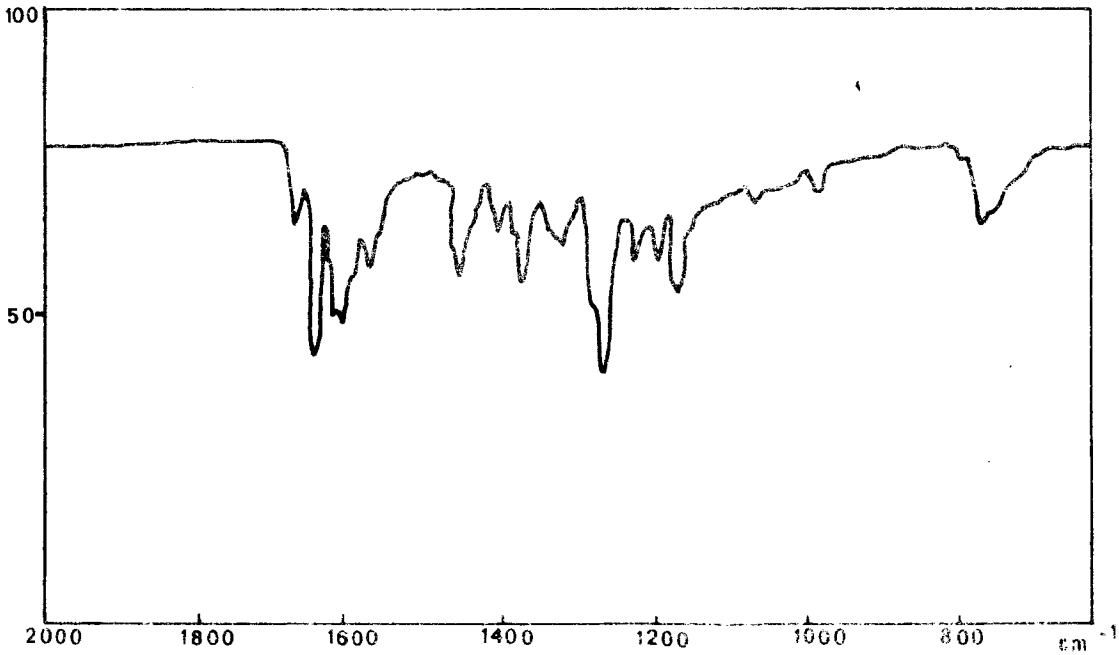


Fig. 19-b - Espectro de absorção na região do I.V. da Hidroxidiospirina isolada por Skoyles (em KBr).

QUADRO XL

Espectro de massa da hidroxidiospirina

m/e	50	51	52	53	55	56	57	60	63	65
I %	7	15	15	11	50	15	45	7	10	6
m/e	67	68	69	70	71	73	77	78	79	81
I %	19	8	42	12	22	7	16	13	12	21
m/e	82	83	84	85	91	93	95	96	97	106
I %	11	27	7	14	10	8	25	10	25	18
m/e	107	108	109	110	111	115	123	125	134	135
I %	10	15	18	7	16	8	11	9	9	13
m/e	137	149	163	306	344	362	372	373	374	375
I %	8	10	8	6	6	8	8	17	8	12
m/e	390(M)									
I %	100									

A observação deste espectro permite-nos concluir:

1 - O pico base tem uma abundância relativa de 100% indicando, portanto, uma 1,4 - naftoquinona.

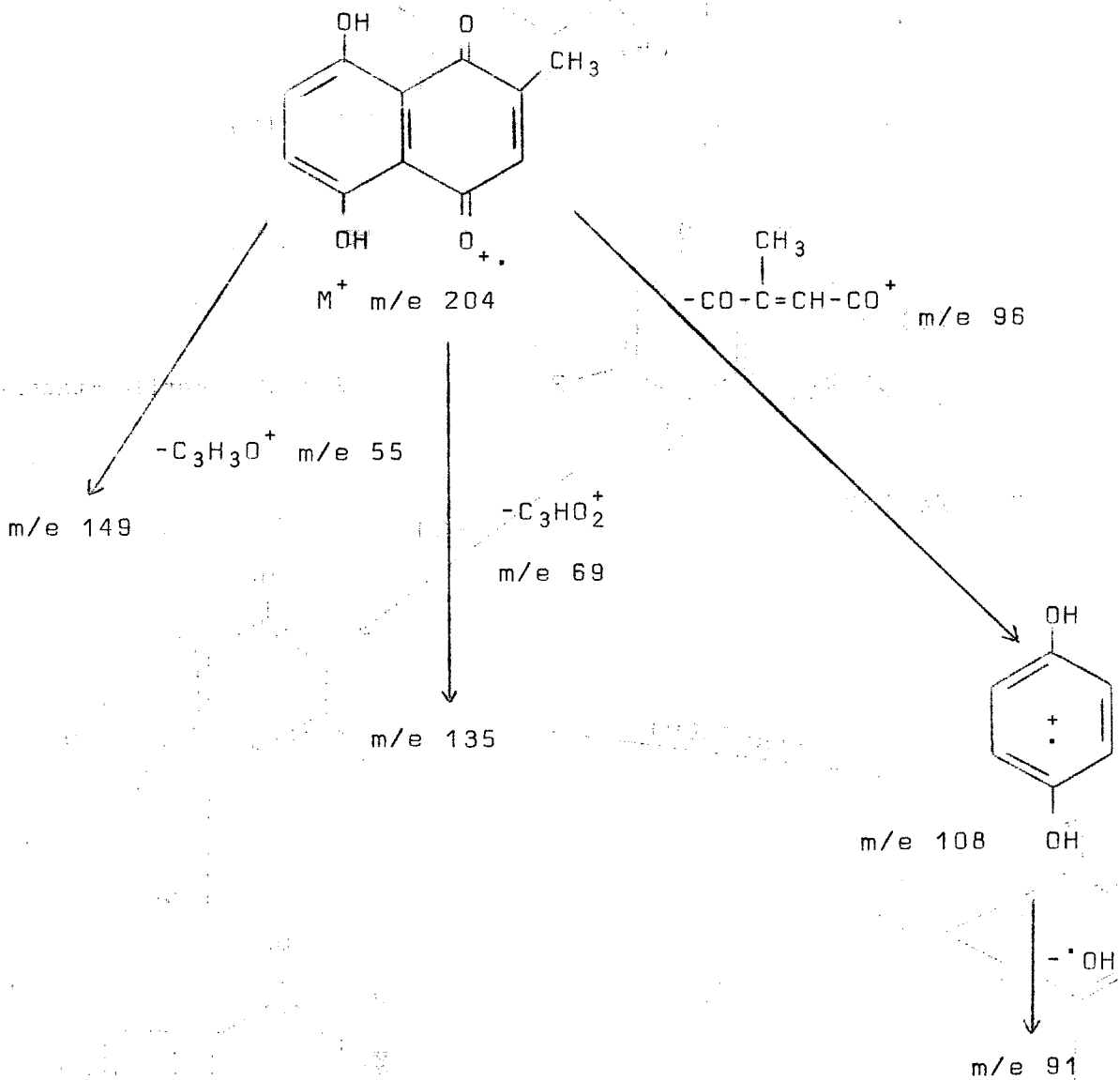
2 - A massa molecular 390 fornecida pelo espectro, pode atribuír-se a uma fórmula molecular $C_{22}H_{14}O_7$, que corresponde ao somatório de uma metiljuglona com uma metilnaftazarina.

3 - A presença de picos correspondentes a iões de m/e: 50, 51, 52, 53, 55, 56, 57, 63, 67, 69, 71, 77, 78, 81, 83, 85, 95, 97, 106, 109, 111, 134, estando estes iões também presentes no espectro de fragmentação da 7 - metiljuglona, parece concorrer para a validade da hipótese.
É de salientar a existência dos iões de m/e 106 e m/e 134 que, como já referimos anteriormente, são de importância capital para a definição da estrutura da 7 - metiljuglona.

4 - Também nos parece muito importante para a confirmação da hipótese estabelecida, a presença do ião de m/e 108, ião este característico da fragmentação das naftazarinas, assim como os iões de m/e 149,135, 96 e 91 que aparecem igualmente na fragmentação da 2 - metil naftazarina (Esquemas XIV e XV)

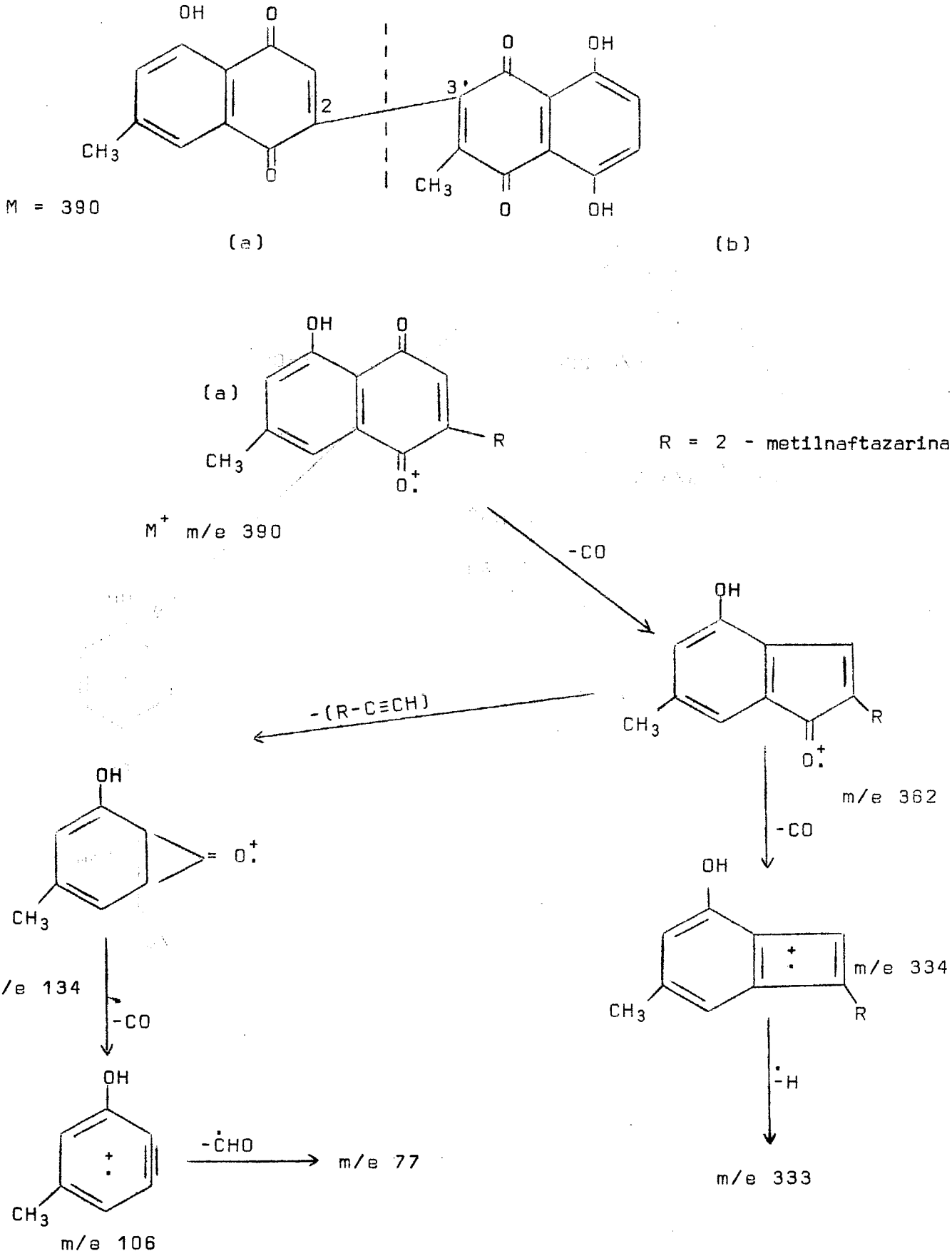
ESQUEMA XIV

Esquema de fraccionamento da 2-metil naftazarina

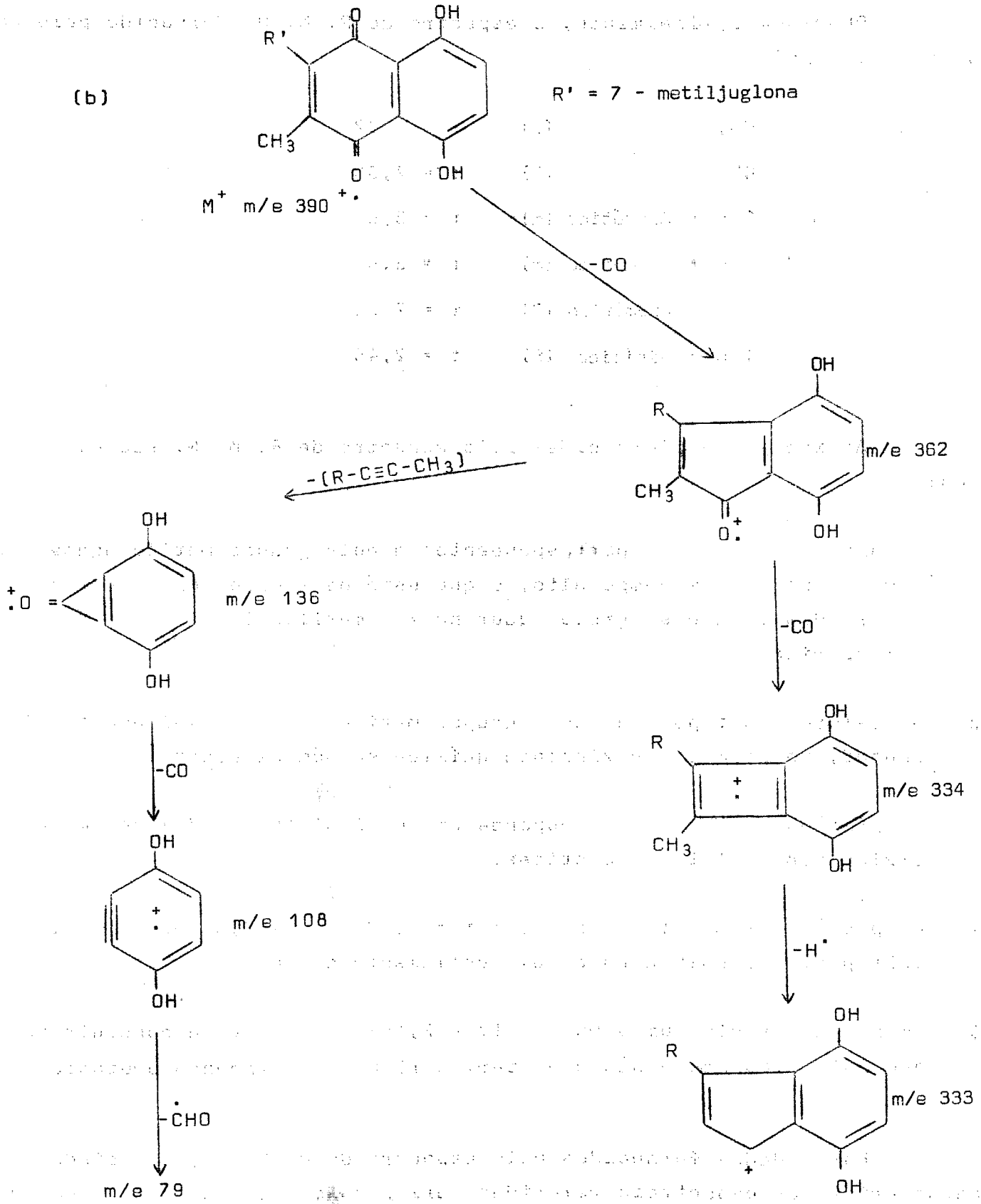


ESQUEMA XV

Possível esquema de fraccionamento da Hidroxidiospirina



(b)


R' = 7 - metiljuglona
M+ m/e 390
-CO
m/e 362
-(R-C≡C-CH3)
m/e 136
-CO
m/e 334
-H•
m/e 333
-CO
m/e 108
-CHO
m/e 79

Observemos, finalmente, o espectro de R. M. N. fornecido pelo composto (Fig. 21)

CH_3	(S)	$\tau = 7,82$
CH_3	(S)	$\tau = 7,53$
1 H - Aromático	(m)	$\tau = 3,02$
1 H - Aromático	(m)	$\tau = 2,85$
2 H - Aromático	(S)	$\tau = 2,72$
1 H - Vinílico	(S)	$\tau = 2,45$

As indicações fornecidas pelo espectro de R. M. N. são as seguintes:

1 - Os sinais protônicos correspondentes a dois grupos metilo aparecem como simpletos em campo alto, o que está de acordo com os valores observados para esse grupo, quer na 7 - metiljuglona quer na metilnaftazarina.

2 - Os valores de τ para os dois grupos metilo, sendo ligeiramente diferentes, indicam uma vizinhança química também diferente.

3 - Os protões aos quais corresponde um só sinal ($\tau = 2,72$) devem ter vizinhanças químicas idênticas.

4 - Os protões aromáticos, porém, a $\tau = 3,02$ e $\tau = 2,85$ aparecem como multipletos resultantes de um acoplamento de spins.

5 - Um protão origina um simpleto ($\tau = 2,45$) o que leva a concluir que não está acoplado e não deve ter, portanto, vizinhança protónica.

Estes dados fornecidos pelo espectro de R. M. N., associados às características espectrais referidas para o nosso composto, parecem tornar evidente que ele é um dímero da 7 - metiljuglona e da metilnaftazarina.

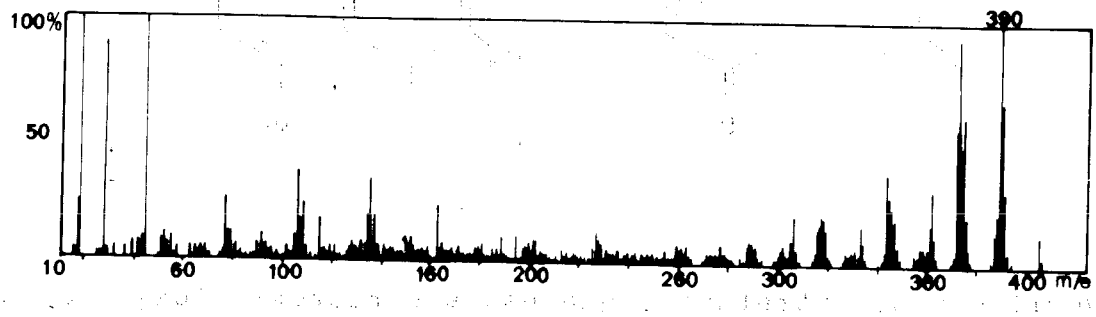


Fig. 20 - Espectro de massa da HIDROXIDIOSPIRINA. Intensidade relativa dos picos correspondentes aos iões de m/e = 20 a m/e = 407, tomando como referência o pico m/e = 390.

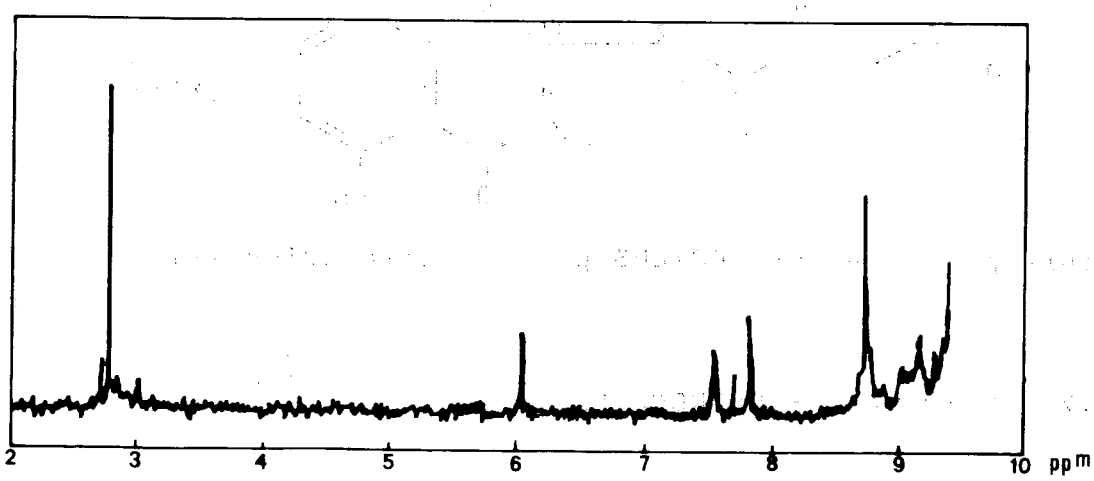
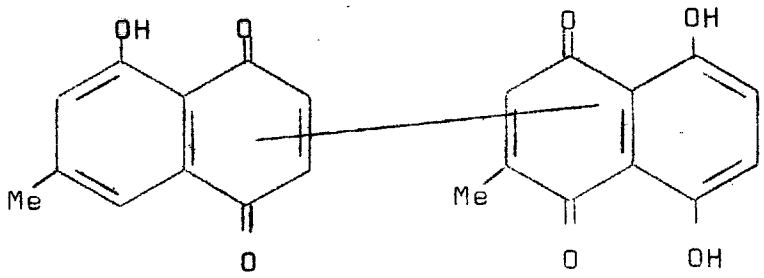
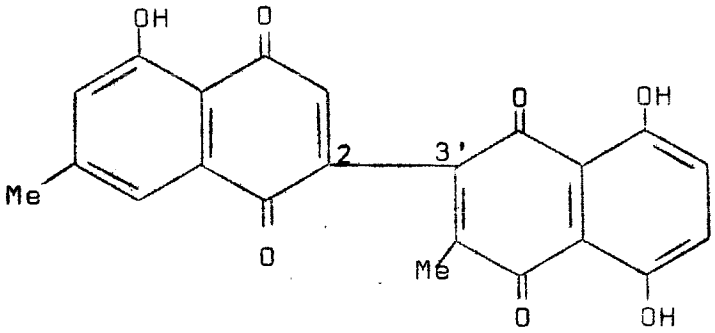


Fig. 21 - Espectro de R.M.N. da HIDROXIDIOSPIRINA (em CF_3COOD + $CDCl_3$)



Verificamos, entretanto, que estas características e o espectro no I. V. do composto condizem perfeitamente com as de um pigmento vermelho obtido por MUSGRAVE e SKOYLES, a hidroxidiospirina. (Fig.19b)

O espectro das duas substâncias é idêncico, mesmo na zona da impressão digital, donde podemos concluir que ao composto isolado de Euclea lanceolata corresponde a fórmula de estrutura (XIX)



(XIX)

estrutura proposta por SKOYLES para a hidroxidiospirina.

1.7 - QUINONA 7 - QUINONA C

É uma naftoquinona de cor vermelha que cristalizou de clorofórmio, com o ponto de fusão de 250° C, notando-se, porém, que a substância se decompõe a essa temperatura.

As características espectrais no ultravioleta(Fig. 22)e no infravermelho(Fig. 23)são indicadas a seguir:

U. V. $\lambda_{max.}^{(Et\ OH)}$: 207, 218, 276-280, 490, 520, 558 nm.

I. V. $\nu_{max.}^{(KBr)}$: 1620, 1575 cm^{-1}

Essas características sugerem-nos, mais uma vez, uma naftoquinona hidroxilada em peri, portanto, com os grupos hidroxilo quelatados com o carbonilo.

Todavia, as bandas de absorção observadas são mais compatíveis com a hipótese de uma naftazarina do que de uma juglona. ν_{CO} 1620, 1575 cm^{-1}

O espectro de massa (QUADRO XLII) apresenta uma fragmentação muito pequena o que é também uma prova ou um indicativo de que a quinona em estudo será um dímero de uma naftazarina, provàvelmente da 2 - metilnaftazarina pelas razões já apresentadas anteriormente.

A presença do pico correspondente a um ião de m/e 108 é bastante sugestiva; todavia não é suficiente para podermos fazer uma afirmação concreta.

Por outro lado, o pico molecular 408 corresponde aproximadamente à massa molecular de um dímero de 2 - metilnaftazarina (404).

Podemos formular a hipótese de que se trata, possìvelmente de uma naftoquinona dimérica em que os monómeros são a metilnaftazarina e ligados entre si, por uma posição indeterminada, devendo o composto estar impuro o que justifica a massa molecular referida.

No quadro XLII indicamos os iões e a abundância relativa respectiva, obtidos na fragmentação do composto.

É evidente, porém, que só o espectro de R. M. N. nos poderia levar ao conhecimento da real estrutura do composto mas a quantidade de substância que pudemos obter não permitiu fazer essa determinação.

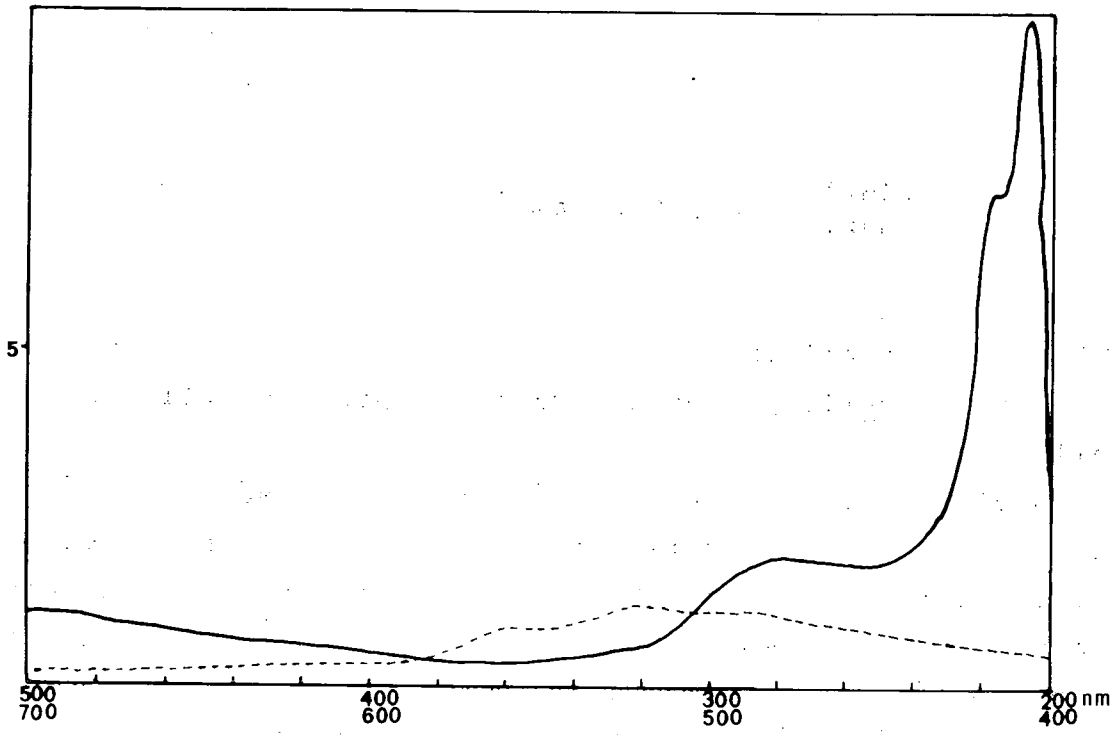


Fig. 22 - Espectro de absorção electrónica da Quinona C, (em EtOH).

———— escala de 200-500 nm.
-------- escala de 400-700 nm.

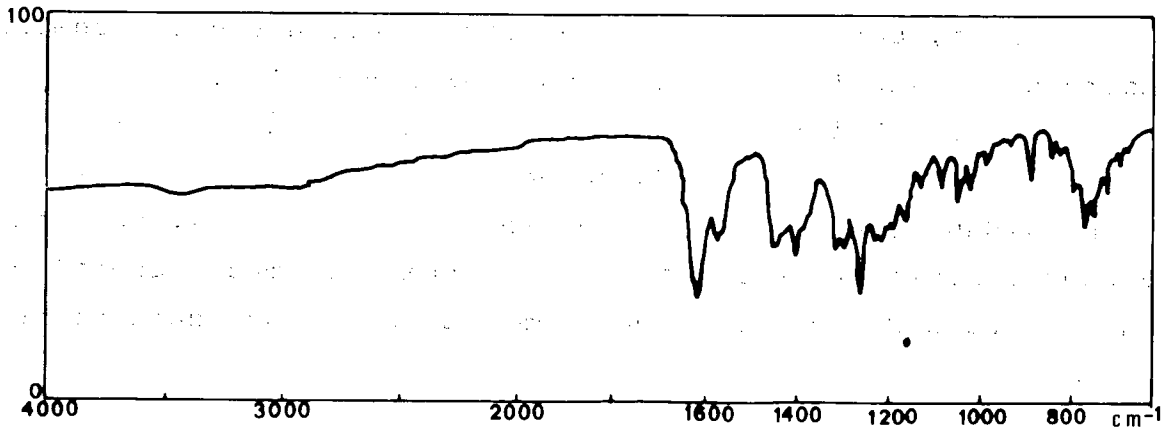


Fig. 23 - Espectro de absorção na região do I.V. da QUINONA C (em KBr)

QUADRO XLII

Espectro de massa da quinona C

m/e	51	53	108	122	151	179	188
I %	6	6	9	6	10	6	7
m/e	203	360	361	389	390	391	392
I %	6	11	8	42	21	9	15
m/e	407	408(M)					
I %	6	100					

2 - PROTOCOLO DA EXTRACÇÃO E ISOLAMENTO DAS NAFTOQUINONAS

2.1 - MATERIAL

Utilizámos neste trabalho a casca de raízes de *Euclea lanceolata* E. Mey ex D.C..

Foram obtidas de colheitas feitas em Setembro de 1970 e 1971, na Missão Católica de Huíla, em Angola.

O material foi seco à sombra e reduzido a pó grosso.*

2.2 - EXTRACÇÃO E ISOLAMENTO DAS NAFTOQUINONAS

2.2.1 - Obtenção do extracto clorofórmico

O pó da casca de raízes de *Euclea lanceolata* (750 g) foi extraído com éter de petróleo (ponto de ebulição 50-70°) em aparelho de SOXHELET pesando o extracto obtido 3 g. após destilação do solvente. Este extracto, rico em produtos de natureza triterpénica, não foi estudado por nós pelas razões já apontadas na Parte Experimental (1).

Seguidamente submeteu-se esse pó a extracções sucessivas com clorofórmio e o extracto, após destilação do solvente, apresentando uma cor castanha, muito escura, pesava 6,5g.

Dissolvemos a totalidade desse extracto em éter de petróleo e submetemo-lo a uma cromatografia em coluna de ácido silícico (200 g de ácido silícico) (Coluna I), procedendo-se à eluição com fracções de 100 ml de cada um dos solventes indicados a seguir:

(*) - O material foi fornecido Ex.mo Snr. Dr. A. Figueira de Sousa, do Instituto de Investigação Científica de Angola, que nos forneceu também alguns extractos do mesmo material e a quem agradecemos.

COLUNA I

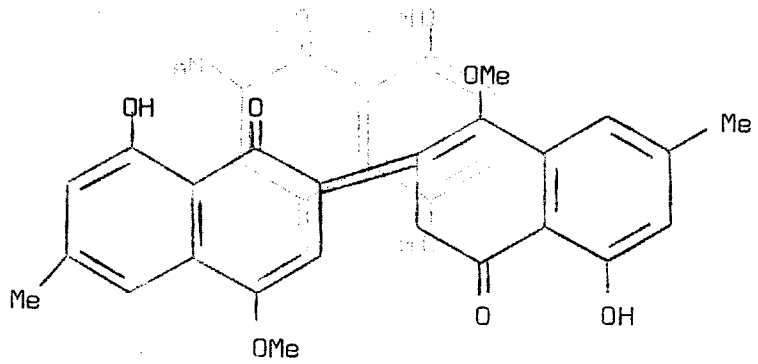
Fracções	Solventes utilizados na eluição da coluna			Cor dos eluatos	Massa dos extractos secos(g)
1	Éter de petróleo		100ml	incolor	
2	Éter de petróleo-benzeno	50:50(V/V)	100ml	incolor	
3	Benzeno		100ml	incolor	
4	Benzeno		100ml	verde	0,1578
5-7	Benzeno		300ml	vermelha	0,9215
8-23	Benzeno		1600ml	amarela	
24	Benzeno-clorofórmio	98:2	100ml	amarela	
25-28	Benzeno-clorofórmio	95:5	400ml	amarela	
29-31	Benzeno-clorofórmio	90:10	300ml	amarela	0,7738
32-35	Benzeno-clorofórmio	80:20	400ml	amarela	
36-37	Benzeno-clorofórmio	70:30	200ml	amarela	
38	Benzeno-clorofórmio	60:40	100ml	amarela	
39-44	Benzeno-clorofórmio	50:50	600ml	amarela	
45	Benzeno-clorofórmio	10:90	100ml	amarela	
46-48	Benzeno-clorofórmio	10-90	300ml	negra	
49-61	Clorofórmio		1300ml	negra	1,9539
62-64	Metanol		300ml	negra	

As três primeiras fracções eram incolores; a fracção número quatro era verde; depois as três fracções seguintes apresentavam cor vermelha e as fracções até ao número quarenta e cinco eram amarelas; finalmente, de quarenta e cinco em diante os eluatos tinham uma cor escura, quase negra.

Estas fracções de cor escura, reunidas, foram evaporadas à secura a baixa pressão e temperatura. O resíduo obtido pesava 1,95 g.

Cromatografado em camada delgada, utilizando placas de sílica e vários sistemas de solventes (clorofórmio-benzeno 48:2 ml; benzeno-clorofórmio 2:3 ml; clorofórmio; clorofórmio-metanol 95:5 ml) este resíduo mostrava só leves vestígios de um produto de cor amarela e, por esse motivo, apesar de ser o extracto mais abundante, não foi estudado.

2.2.1.1 - ISOLAMENTO DA 8,8'-DIIDROXI-4,4'-DIMETOXI-6,6'-DIMETIL-2,2'-BIS-NAFTIL-1,1'-QUINONA



A fracção número quatro de cor azul esverdeada foi submetida a cromatografia em camada delgada (sílica, clorofórmio-benzeno 48:2 ml), observando-se uma mancha de cor azul e outra de cor amarela muito ténue, com valores de R_F bastante próximos.

Evaporado o solvente à secura, a baixa pressão e temperatura, obtivemos um resíduo com o peso de 0,1578 g.

Tratámos, seguidamente, o resíduo com éter de petróleo e verificámos que o produto amarelo se dissolvia nesse solvente, enquanto que a substância de cor azul permanecia insolúvel. Lavámos várias vezes, esse resíduo insolúvel com éter de petróleo e com metanol e disselvêmo-lo em clorofórmio.

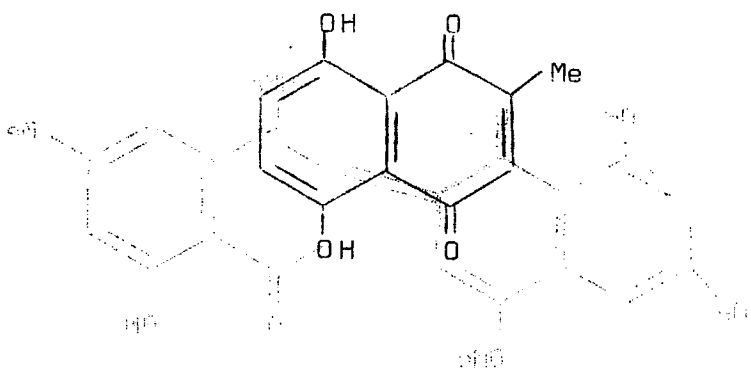
Adicionámos, novamente, éter de petróleo e obtivemos um produto cristalino, de cor azul, em forma de agulhas muito finas que sublimava a uma temperatura à volta de 250°C

$\lambda_{max}^{CHCl_3}$: 245, 289, 687-692 nm;

ν_{max}^{KBr}: 1575, 1485, 1395, 1345, 1335, 1260, 1240, 1215, 1190, 1145, 1060, 1040, 980, 860, 840, 740, 700, 670 cm^{-1}.

As características apresentadas pela substância permitiram-nos identificá-la com um pigmento azul obtido por MUSGRAVE e SKOYLES de *Diospyros buxifolia* e que quìmicamente é a 8,8'-diidroxi-4,4'-dimetoxi-6,6'-dimetil-2,2'-bis-naftil-1,1'-quinona.

2.2.1.2 - ISOLAMENTO DA 2-METILNAFTAZARINA



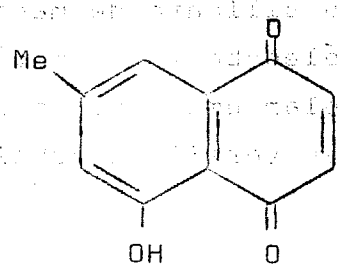
As fracções 5-7 da Coluna I, de cor vermelha, apresentavam o mesmo aspecto quando submetidas a uma cromatografia em camada delgada (sílica, clorofórmio-benzeno 2:3 ml). Em todos os cromatogramas se verificava uma mancha de cor vermelha que, quer na cor, quer no valor do R_F, era idêntica à obtida com uma quinona já anteriormente isolada e identificada nesta planta: a 2-metilnaftazarina.[18]

Reunidas aquelas fracções e, após evaporação do solvente a pressão reduzida e baixa temperatura, obtivémos um resíduo que pesava 0,9215 g.

Verificámos que, de facto, se tratava dessa naftoquinona por meio de cromatografia em camada delgada utilizando conjuntamente a substância isolada e uma amostra da 2-metilnaftazarina. Utilizámos placas de sílica e vários sistemas de desenvolvimento (éter de petróleo saturado de metanol; benzeno-clorofórmio 3:1 ml; benzeno-clorofórmio 3:2 ml).

A identificação definitiva desta substância foi confirmada comparando o seu espectro no I.V. com o de uma amostra autêntica de 2-metilnaftazarina.

2.2.1.3 - ISOLAMENTO DA 7-METILJUGLONA



As fracções de cor amarela (fracções 8-45 da Coluna I) apresentavam três manchas amarelas de R_F muito próximo quando cromatografadas em camada delgada (sílica, clorofórmio-benzeno 48:2 ml).

Essas fracções reunidas, foram evaporadas à secura a baixa pressão e temperatura e o resíduo obtido pesava 0,7738 g.

Submetemos o resíduo, dissolvido em éter de petróleo, a nova cromatografia em coluna de ácido silícico (25 g de ácido silícico) (Coluna II), que eluimos, sucessivamente, com fracções de 100 ml dos solventes indicados a seguir.

COLUNA II

Fracções	Solventes utilizados ne eluição da coluna	Cordos eluatos	Massa dos extractos secos (g)
1	Éter de petróleo	incolor	
2	Éter de petróleo-benzeno 90:10 V/V	incolor	
3,4	Éter de petróleo-benzeno 70:30	incolor	
5-10	Éter de petróleo-benzeno 50:50	incolor	
11	Éter de petróleo-benzeno 40:60	incolor	
12	Éter de petróleo-benzeno 30:70	incolor	
13-15	Éter de petróleo-benzeno 20:80	incolor	
16-18	Benzeno	amarela	0,2053
19-21	Benzeno-clorofórmio 90:10	amarela	
22-25	Benzeno-clorofórmio 80:20	alaranjada	0,1372
26-30	Benzeno-clorofórmio 70:30	alaranjada	
31	Benzeno-clorofórmio 50:50	castanha	
32	Clorofórmio	negra	

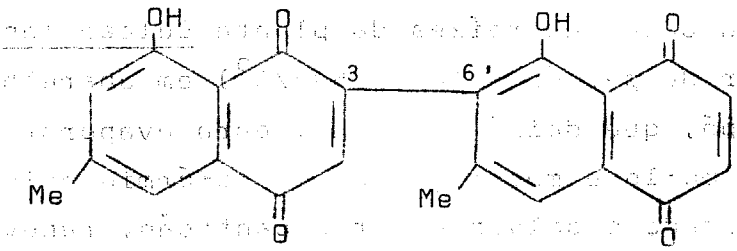
Da Coluna II, as fracções eluídas com benzeno e benzeno-clorofórmio 90:10 que, por comatografia em camada delgada, verificámos conterem uma substância amarela ainda impura, foram reunidas e novamente recromatografadas em coluna de silícato de magnésio. A coluna foi eluida com misturas de éter de petróleo-benzeno em várias proporções e com benzeno. Conseguimos, assim, isolar uma substância de cor amarela que recristalizou de benzeno e que se verificou sublimar a 110° no microscópio de KÖFFLER.

$\lambda_{max.}^{(MeOH)}$: 215, 253, 408∿, 426 nm;

$\nu_{xax.}^{(KBr)}$: 1670, 1640, 1590, 1480, 1385, 1370, 1345, 1310, 1280, 1245, 1160, 1070, 1055, 1020, 990, 885, 850, 780 cm^{-1}.

Estes propriedades físicas da substânoia permitiram-nos identificá-la como sendo a 7-metiljuglona o que foi confirmado pelos espectros de massa e de RMN (pág.162).

2.2.1.4 - ISOLAMENTO DA EUCLEÍNA



As fracções 22-30 da Coluna II que apresentavam idêntico aspecto na cromatografia em camada delgada (três manchas amarelas sendo a mais intensamente corada a de R_F mais elevado), reunidas e evaporados os solventes, forneceram um resíduo pesando 0,1372 g.

Dissolvido o resíduo em clorofórmio, procedemos a uma cromatografia preparativa em camada delgada, utilizando placas de gel de sílica (20×20 cm) e clorofórmio. Destacámos a zona de maior R_F (as outras, dada a pequena quantidade de substância obtida, não foram aproveitadas) que extraímos com clorofórmio.

O produto extraído, que ainda estava impuro, foi purificado por repetidas cromatografias, quer preparativa (sílica e clorofórmio), quer por cromatografia em coluna de ácido silícico, eluindo com benzeno.

Evaporado o solvente e por recristalização de clorofórmio-éter, obtivémos cristais cúbicos, cor de laranja, fundindo a 249-251° C.

$\lambda_{max.}^{EtOH}$:	218(log ε = 4,59), 255 (log ε = 4,45), 432 nm (log ε = = 4,02);
$\nu_{max.}^{KBr}$:	1670, 1640, 1610, 1560, 1480, 1440, 1385, 1355, 1350(∿), 1330, 1260, 1210, 1175(∿), 1140, 1090, 1050, 995, 980(∿), 910, 875, 852, 830, 810, 780, 755 cm^{-1}.
$C_{22}H_{14}O_6$	requer: M, 374,0790 encontrado: M, 374,0778

O espectro de massa e de R.M.N. da substância, que identificámos como sendo a eucleína, estão descritos na pag 172.

2.2.2 - Obtenção do extracto clorofórmico ácido

850 g de pó da casca de raízes da planta Eulcea lanceolata foram extraídos com éter de petróleo (p.e. 50-70°) em aparelho de SOXHELET. Retirámos, depois, o pó, que deixámos ao ar, para evaporar o solvente. Depois de sêco submetêmo-lo a maceração em clorofórmio acidulado com ácido clorídrico: separado o solvente por decantação, renovámos a maceração repetidas vezes, até o solvente decantado se apresentar pràticamente incolor.

Os extractos clorofórmicos obtidos, de cor castanha muito escura, após destilação do solvente, originaram um extracto pastoso, quase negro, pesando 20 g.

Uma primeira cromatografia em camada delgada (gel de sílica, clorofórmio-benzeno 48:2 ml), mostrava várias manchas amarelas e vermelhas. Submeteu-se, então, o extracto bruto a uma cromatografia em coluna de ácido silícico (200 g de ácido silícico) (Coluna III), utilizando para a eluição fracções de 500 ml, dos solventes indicados a seguir, num total de 12 fracções.

COLUNA III

Fracções	Solventes utilizados na eluição da coluna		cor dos eluatos
1,2	Éter de petróleo	1000ml	vermelha
3	Éter de petróleo-benzeno 95:5 V/V	500ml	amarela
4	Éter de petróleo-benzeno 90:10	500ml	amarela
5	Éter de petróleo-benzeno 80:20	500ml	amarela
6	Éter de petróleo-benzeno 70:30	500ml	amarela
7	Éter de petróleo-benzeno 60:40	500ml	amarela
8	Éter de petróleo-benzeno 20:80	500ml	amarela
9,10	Benzeno	1000ml	amarela
11	Clorofórmio	500ml	avermelhada
12	Acetona	500ml	negro

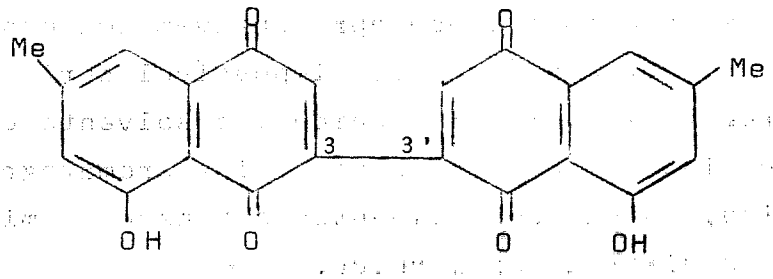
2.2.2.1 - ISOLAMENTO DA 2-METILNAFTAZARINA

As duas primeiras fracções desta Coluna III (eluição feita com éter de petróleo), de cor vermelha, continham a 2-metilnaftazarina, a qual foi identificada através do comportamento em cromatografia em camada delgada, por comparação com uma amostra autêntica da substância, como já indicamos no estudo do extracto clorofórmico.

2.2.2.2 - ISOLAMENTO DA 7-METILJUGLONA

Das fracções 3 a 8 (eluições feitas com misturas de éter de petróleo-benzeno), isolámos uma quinona de cor amarela que em face das características apresentadas (R_F, p.f. UV,IV) e que já indicámos anteriormente identificámos como sendo a 7-metiljuglona.

2.2.2.3 - ISOLAMENTO DA MAMEGAQUINONA



As fracções 8,9 e 10 que, em cromatografia em camada delgada mostravam identidade, apresentavam uma mancha amarela e três manchas vermelhas cujos valores de R_F eram relativamente próximos.

Reunidas e evaporado o solvente a pressão e temperatura baixas, o resíduo obtido, com a massa de 3g, foi cromatografado em coluna de ácido silícico (90 g de ácido silícico) (Coluna IV), tendo-se obtido

27 fracções de 100 ml cada, como se indica a seguir:

COLUNA IV

Fracções	Solventes utilizados na eluição da coluna			Cor dos eluatos
1-3	Éter de petróleo		300ml	incolor
4	Éter de petróleo-benzeno	95:5 V/V	100ml	incolor
5-9	Éter de petróleo-benzeno	90:10	500ml	incolor
10	Éter de petróleo-benzeno	80:20	100ml	incolor
11	Éter de petróleo-benzeno	70-30	100ml	incolor
12	Éter de petróleo-benzeno	50:50	100ml	incolor
13	Éter de petróleo-benzeno	30:70	100ml	amarela rosada
14	Éter de petróleo-benzeno	20:80	100ml	rosada
15-18	Benzeno		400ml	vermelha
19-21	Benzeno		300ml	alaranjada
22,23	Benzeno-Clorofórmio	90:10	200ml	alaranjada
24	Benzeno-Clorofórmio	80:20	100ml	amarela
25-27	Benzeno-Clorofórmio	50:50	300ml	castanha escura

As fracções 19-24 desta Coluna IV, de cor amarela alaranjada, que em cromatografia em camada delgada apresentavam uma mancha amarela e uma vermelha mas com R_F tão próximo que impossível seria separá-las por cromatografia preparativa, foram reunidas, o solvente evaporado e o resíduo, depois de dissolvido em benzeno, foi recromatografado em coluna de ácido silícico, usando como eluentes o benzeno e misturas de benzeno-clorofórmio em diversas proporções.

Procedeu-se, então, à cromatografia preparativa (placas de sílica 20×20 cm, clorofórmio) das fracções eluídas desta coluna com benzeno, e benzeno-clorofórmio 90:10 e 80:20 ml, de cor amarela, e separámos duas zonas: uma amarela, de R_F mais elevado, e outra avermelhada.

A zona de cor amarela foi extraída com clorofórmio. Concentrada a solução, novamente se procedeu a cromatografia preparativa e, finalmente, a cromatografia em coluna de ácido silícico, tendo-se obtido uma substância de côr amarela alaranjada que recristalizou de éter dietílico e com o ponto de fusão >300° (microscópio de KÖFLLER).

O valor do R_F desta substância, em placa de sílica e usando vários sistemas de desenvolvimento, mostrou-se sempre igual ao de uma amostra autêntica de mamegaquinona.

$\lambda_{max.}^{EtOH}$: 218, 274-276, 440 nm;

$\lambda_{max.}^{EtOH/OH^-}$: 286, 550 nm;

$\nu_{max.}^{KBr}$: 1660, 1642(∿), 1625, 1580, 1562, 1490, 1470, 1385, 1365, 1310, 1280, 1260, 1245, 1220, 1180, 1140, 1050, 1030, 930, 900, 870, 820, 750, 700, 675, 640 cm^{-1}.

Os espectros de massa e de ressonância magnética nuclear indicados na pág. 180, confirmaram que a substância em estudo era a mamegaquinona.

2.2.2.4 - ISOLAMENTO DAS QUINONAS A, B e C.

As fracções 15 a 18, eluídas com benzeno, de cor vermelha, mostravam, quando cromatografadas em camada delgada (gel de sílica, clorofórmio), três manchas vermelhas com valores de R_F diferentes mas próximos, além de vestígios de uma quinona amarela.

Essas fracções foram reunidas e concentradas, procedendo-se a uma cromatografia preparativa o que permitiu separar três zonas vermelhas distintas. Utilizámos placas de sílica e o clorofórmio como solvente.

Extraídas as diferentes zonas com clorofórmio, repetimos várias vezes a cromatografia preparativa nos moldes indicados anteriormente e, finalmente, recromatografámos cada um dos extractos em coluna de ácido silícico.

Foi com dificuldade e após numerosas tentativas que conseguimos assim separar três naftoquinonas diferentes, todas de cor vermelha, que designámos por QUINONA A, QUINONA B e QUINONA C, segundo os valores de R_F decrescentes.

QUINONA A

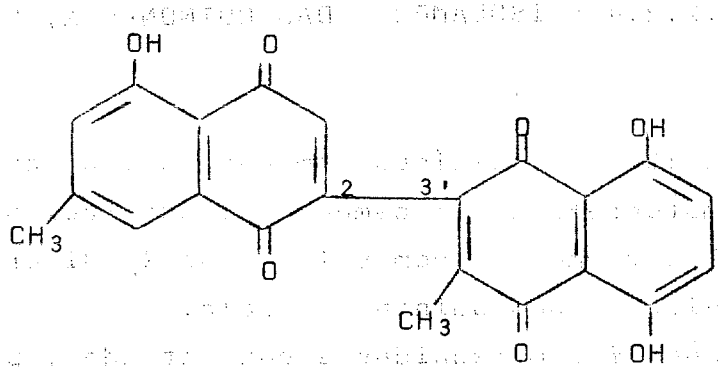
Esta substância, que cristalizou de clorofórmio funde a 215-220° (microscópio de KÖFLLER).

$\lambda_{max.}^{EtOH}$: 275, 281, 365, 488-490(∿), 520, 558 nm;

$\nu_{max.}^{KBr}$: 1740, 1700, 1660, 1620, 1560, 1460, 1410, 1370, 1340, 1290, 1235, 1180, 1130, 1090, 1070, 1040, 990, 920, 890, 845, 800, 755 cm^{-1}.

O espectro de massa (pág.182) não foi suficiente para o esclarecimento da estrutura desta quinona e a exiguidade de produto cristalizado que conseguimos obter não nos permitiu obter o espectro de R.M.N.

QUINONA B - HIDROXIDIOSPIRINA



Este composto, de cor vermelha, foi obtido da zona intermédia das placas de cromatografia preparativa.

Era a mais abundante das três quinonas isoladas e cristalizou de clorofórmio fundido a 262-265° (decomposição).

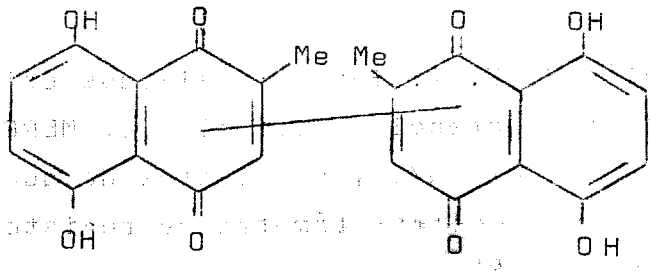
$\lambda_{max.}^{EtOH}$: 252, 274(∿), 456, 484, 517, 556 nm;

$\nu_{max.}^{KBr}$: 1670, 1645, 1610, 1575, 1455, 1410, 1375, 1330, 1280, 1270, 1230, 1200, 1170, 1070, 1035, 990, 800, 775, 755 cm^{-1}.

Este espectro é perfeitamente sobreponível com o de um pigmento vermelho obtido por MUSGRAVE e SKOYLES e identificado como sendo uma

binaftoquinona, dímero da 7-metiljuglona e da 2-metilnaftazarina, e denominada 8'-hidroxidiospirina. Os espectros de massa e de ressonância magnética nuclear que confirmaram essa igualdade encontram-se na pág. 193.

QUINONA C



A quinona de menor R_F, de cor vermelha arroxeada, cristalizou de clorofórmio e tem o p.f. de 250° (decomposição);

$\lambda_{max.}^{EtOH}$: 207, 218, 276-280, 480, 520, 558 nm;

$\nu_{max.}^{KBr}$: 1620, 1575, 1450, 1400, 1315, 1300, 1260, 1240, 1220, 1205, 1190, 1165, 1160, 1085, 1050, 1020, 990, 890, 850, 825, 800 cm^{-1}.

Estas propriedades, juntamente com o espectro de massa (pág.196) permitiram-nos formular a hipótese de esta quinona ser um dímero da metilnaftazarina.

2.3 - NOTAS SOBRE OS MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS

1 - Os pontos de fusão (p. f.) foram determinados no microscópio KÖFFLER e não foram corrigidos

2 - Os espectros na região do U. V. foram realizados utilizando como solventes: clorofórmio p.a., etanol e metanol p.a. MERCK, solução etanólica de hidróxido de sódio N/20, em cuvetes de quartzo de 1 cm de espessura e operando em espectrofotómetro de registo automático SPECTRONIC 505 BAUSCH & LOMB.

3 - Os espectros na região do I. V. foram realizados com a substância dispersa em KBr, usando um aparelho Grating Infrared Spectrophotometer PERKIN ELMER 237.

4 - Os espectros de massa foram realizados num espectrómetro A.E.I.G.E. C. M S 12
Fonte de iões a 200 - 250° C
Energia dos electrões: 70 e V.

5 - A análise por espectrometria de ressonância magnética nuclear foi realizada com um espectrofotómetro VARIAN HA-100.
A posição das linhas foi fixada relativamente à posição do tetrametilsílano (TMS) (10) em p. p. m., com base na expressão

$$(p.p.m.) = 10 - \frac{\text{Desvio relativamente ao } Me_4Si \text{ (c.p.s.)} \times 10^6}{\text{Frequência do oscilador (c.p.s.)}}$$

6 - Nas cromatografias em coluna usamos os adsorventes:
Ácido silícico: "MALLINCKRODT silicic acid 100 mesh ($SiO_2, {}_xH_2O$)"
Silicato de magnésio WOELM, grau de actividade 1.

7 - Na preparação das placas para cromatografia em camada fina usamos

como adsorvente o gel de sílica. Foram preparadas do seguinte modo:

Placas de sílica - 30 g de pó de "Kieselgel G nach STAHL MERCK" foram agitados em matrás com 60 cm^3 de água destilada durante cerca de 2 minutos. A suspensão foi espalhada sobre placas de vidro de 20 x 10 cm numa espessura de 0,25 mm e, depois de 12 horas à temperatura ambiente, foram secas na estufa a 100° C, durante duas horas.

8 - Os sitemas de solventes utilizados em cromatografia de camada fina foram os seguintes:

Éter de petróleo saturado com metanol
Clorofórmio-benzeno 3 : 2 ml
Clorofórmio-benzeno 48: 2 ml
Clorofórmio
Clorofórmio-metanol 95 : 5 ml

9 - As placas de cromatografia foram reveladas submetendo-as à acção de vapores de amoníaco.

10 - Utilizamos reagentes p. a. para a cristalização das substâncias.

2.4 - CONCLUSÕES

1 - Do estudo químico efectuado sobre os extractos obtidos da casca de raízes de Euclea lanceolata E.Mey.ex. DC. concluimos da existência de compostos de natureza naftoquinónica.

2 - Do extracto clorofórmico isolámos e identificámos três compostos: um pigmento azul (8,8'- diidroxi - 4,4' - dimetoxi - 6,6' - dimetil - 2,2' - bis-naftil - 1,1' - quinona); e duas naftoquinonas de cor amarela: 7-metiljuglna e eucleína.
O composto designado por eucleína foi obtido simultâneamente desta espécie de Euclea e também de Euclea pseudebenus, não se encontrando anteriormente descrito na literatura.

3 - Do extracto clorofórmico ácido isolamos cinco naftoquinonas: 7 - metiljuglona (amarela) mamegaquinona (amarelo laranja) e três quinonas vermelhas das quais identificamos uma: a Quinona B. Esta é a 8' - - hidroxidiospirina.

4 - A identificação dos compostos foi feita com base nas características seguintes: ponto de fusão, espectro U.V., espectro I.V., espectro de massa e espectro de R.M.N..

5 - A quinona vermelha que designamos por Quinona A devido à pequeníssima quantidade obtida e às dificuldades encontradas para a sua purificação não nos foi possível identificá-la. As características espectrais no U. V. parecem ser de uma naftazarina mas a substância deve estar impura.

6 - A Quinona C, pelas características apresentadas, poderá ser, muito provàvelmente, um dímero da 2 - metilnaftazarina.

B I B L I O G R A F I A

1 - R. WETTSTEIN - "Tratado de Botánica Sistemática", Ed. Labor S.A., 1944.

2 - STRASBURGER - "Tratado de Botánica", Manuel Marin, Editor 1943.

3 - H. PARKES RILEY - "Families of Flowering Plants of Southern Africa", University of Kentucky Press, 1963.

4 - J. M. DALZIEL - "The Useful Plants of West Tropical Africa, 2ª edição, 1955.

5 - R. J. POOL, Ph. D. - "Flowers and Flowering Plants", Mc Graw-Hill Book company, 1929.

6 - F. THONNER - "The Flowering Plants of Africa", Dulan & Co., 1915.

7 - J. GOSSWEILER - "Agronomia Angolana" (LUANDA), 1953, 7, 322.

8 - WATT e BREYER - BRANDWIJK - "Medicinal and Poisonous Plants of Southern and Eastern Africa" E. & S. Livingstone Ltd, 1962.

9 - R. PARIS e H. MOYSE - MIGNON - Compt. Rend., 1949, 228, 2063.

10 - R. G. COOKE, H. DOWD e L. J. WEBB - "Nature"(London), 1952, 169, 974.

11 - R. PARIS e L. PRISTA - Ann. Pharm. Franc., 1954, 12, 375.

12 - M. A. FERREIRA, A. C. COSTA e A. CORREIA ALVES - Plantes médicinales et phytothérapie, 1972, IV, 32-40.

13 - MARGARIDA A. FERREIRA, M. AUREA CRUZ COSTA e A. CORREIA ALVES - Phytochemistry, em publicação.

14 - A. FIGUEIRA DE SOUSA - Comunicacão pessoal.

15 - MARGARIDA A. FERREIRA, A. CORREIA ALVES e A. FIGUEIRA DE SOUSA - Garcia de Orta, em publicação.

16 - A. CORREIA ALVES, M. AUREA C. COSTA e MARGARIDA A. FERREIRA - - em publicação.

17 - KUNITOSHI YOSHIHIRA, M. TEZUKA, C. TAKAHASHI e S. NATORI - Chem. Pharm. Bull., 1971, 19 (4), 851.

18 - A. CORREIA ALVES, A. C. COSTA e M. A. FERREIRA - Garcia de Orta, 1969, 17 (3), 299.

19 - G. S. SIDHU, A. V. B. SANKARAM e S. M. ALI - Indian J. Chem., 1968, 6, 681.

20 - R. H. THOMSON - "Naturally Occurring Quinones", Academic Press, 1971.

21 - K. YOSHIHIRA, M. TEZUKA, C. TAKAHASHI e S. NATORI - Chem. Pharm. Bull., 1971, 19 (4), 852.

22 - R. HEGNAUER - "Chemotaxonomie der Pflanzen", Birkhauser, Basel, 1964.

23 - J. W. LODER, S. MONGOLSUK, A. ROBERTSON e W. B. WHALLEY - J. Chem. Soc., 1957, 2233.

24 - R. H. THOMSON - "Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields", Academic Press, 1962.

25 - R. G. COOKE e H. DOWD - Aust. J. Chem., 1953, 6, 53.

26 - T. M. MEIJER - Rec. Trav. Chim., 1947, 66, 193.

27 - R. G. COOKE e H. DOWD - Aust. J. Sci. Res., 1952, 760.

28 - J. SAENZ de BURUAGA e F. VERDÚ - Anal. Soc. Españ. Fis. Quim., 1934, 32, 830.

29 - L. F. FIESER e J. T. DUNN - J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 572.

30 - D. B. BRUCE e R. H. THOMSON - J. Chem. Soc., 1952, 2759.

31 - V. KRISHNAMOORTHY e R. H. THOMSON - Phytochemistry,1969,8,1593.

32 - R. H. THOMSON - J. Chem. Soc., 1949, 1277.

33 - G. S. SIDHU e A. V. B. SANKARAM - Tetrahedron. 691, 172.

34 - A. G. BROWN e R. H. THOMSON - J. Chem. Soc. (London),1965,4292.

35 - G. S. SIDHU e A. V. B. SANKARAM - Annalen,1966, 691, 172.

36 - A. CORREIA ALVES, A. C. COSTA e M. A. FERREIRA - Phytochemistry 1972, 11, 2352.

37 - G. BENDZ e G. LINDBERG: Acta Chem. Scand., 1968, 22, 2722.

38 - M. KUROYANAGI, K. YOSHIHIRA e S. NATORI - Chem. Pharm.Bull.,1971, 19 (11)),2316.

39 - A. K. GANGULY e T. R. GOVINDACHARI - Tetrahedron Lett., 1966, 29, 3373.

40 - G. S. SIDHU e M. PARDHASARADHI - Tetrahedron., 1967, 14, 1313.

41 - A. L. FALLAS e R. H. THOMSON - J. Chem. Soc. (C), 1968, 2279.

42 - G. S. SIDHU e M. PARDHASARADHI - Indian J. Chem., 1970, 8, 569.

43 - G. S. SIDHU e M. PARDHASARADHI - Tetrahedron Lett.,1967,4263.

44 - R. S. KAPIL e M. M. DHAR - J. Sci. Ind. Res., 1961, 498.

45 - G. S. SIDHU e K. K. PRASAD - Tetrahedron Lett., 1967, 30, 2905.

46 - K. YOSHIHIRA, M. TEZUKA e S. NATORI - Chem. Pharm. Bull. 1971, 19 (11), 2308.

47 - K. YOSHIHIRA, M. TEZUKA e S. NATORI - Chem. Pharm. Bull, 1971, 19 (11), 2271.

48 - O. C. MUSGRAVE e D. SKOYLES - Comunicação pessoal.

49 - K. YOSHIHIRA, S. NATORI e P. KANCHANAPEÉ - Tetrahedron Lett., 1967, 4857.

50 - K. YOSHIHIRA, M. TEZUKA e S. NATORI - Tetrahedron Lett.,1970,7.

51 - G. S. SIDHU e K. K. PRASAD - Tetrahedron Lett., 1970, 20, 1739.

52 - O. C. MUSGRAVE e D. SKOYLES - Chemical Communications,1970,1461.

53 - S. H. HARPER, A. D. KEMP e J. TANNOCK - J. Chem. Soc. (C),1970, 626.

54 - S. MONGKOLSUK e C. SDARWONVIVAT - J. Chem. Soc. 1965, 1533.

55 - G. S. SIDHU e K. K. PRASAD - Indian Journal of Chem.1971,9,767.

56 - A. G. BROWN, J. C. LOVIE e R. H. THOMSON - J. Chem. Soc. 1965, 2355.

57 - V. KRISHNAMOORTHY e R. H. THOMSON - Phytochemistry,1969,8,1951.

58 - M. A. FERREIRA, M. A. C. COSTA, A. CORREIA ALVES e M. H. LOPES - Phytochemistry - em publicação.

59 - Este trabalho.

60 - G. E. TREASE e W. C. EVANS - "A Textbook of Pharmacognosy", Bailliére, Tindall & Cassell, 1966, 9ª edição.

61 - B. O. LINN, A. C. PAGE, E. L. WONG, P. H. GALE, C. H. SHUNK e

K. FOLKERS - J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 4007.

62 - F. FEIGL e V. ANGER - "Spot Tests in Organic Analysis", 1966, Elsevier, 7ª edição.

63 - H.F. WALTON - "Principles & Methods of Chemical Analysis", Prentice Hall, Inc. 1952

64 - S. SHIBATA, M. TAKITO e O. TANAKA - J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 2789.

65 - H. BROCKMANN e W. MÜLLER - Chem. Ber., 1958, 91, 1920.

66 - J. A. D. JEFFREYS - J. Chem. Soc., 1959, 2153.

67 - T. J. KING e C. E. NEWALL - J. Chem. Soc., 1965, 974.

68 - PETER SYKES - "A Guidebook to mechanism in organic chemistry", Longman, 1970.

69 - C. H. SHUNK, J. F. McPHERSON e K. FOLKERS - J. Org. Chem., 1960, 25, 1053.

70 - L. F. FIESER e M. I. ARDAO - J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 774.

71 - A. R. BURNETT e R. H. THOMSON - J. Chem. Soc. (C), 1967, 2100.

72 - A. R. BURNETT e R. H. THOMSON - J. Chem. Soc. (C), 1968, 2437.

73 - D. ABBOT e R. S. ANDREWS - "An Introduction to Chromatography", Longmans, Green e Co, Ltd, 1970.

74 - BARNARD & CHAYEN - "Modern methods of Chemical Analysis", Mc-Grow-Hill, 1965.

75 - H. J. PETROWITZ - J. Chromatog., 1967, 515.

76 - K. T. WANG, P. H. WU e T. P. SHIH - J. Chromatog., 1969, 44, 635.

77 - Chem. Abs., 1967, 66, 79527 w.

78 - Chem. Abs., 1967, 66, 101462 v.

79 - T. SPROSTON e E. G. BASSET - Anal. Chem., 1954, 26, 552.

80 - K. H. KUBECZKA - Mitt. Deut. Pharm. Ges., 1971, 41(11), 277.

81 - M. KOTAKEMORI e M. ANDO - Nippon Nogei Kagaku Kaishi 1968, 726.

82 - H. HOYER - Chem. Ber. 1953, 86, 1016 - 27.

83 - J. C. P. SCHWARZ - " Physical Methods in Organic Chemistry", Ed. Oliver & Blovd, 1968.

84 - R. A. MORTON - "Biochemistry of Quinones", Academic Press, 1965.

85 - R. A. MORTON e W. T. EARLAM - J. Chem. Soc., 1941, 159.

86 - C. J. P. SPRUIT - Rec. Trav. Chim., 1949, 68, 309.

87 - C. J. P. SPRUIT - Rec. Trav. Chim., 1949, 68, 325.

88 - R. R. HILL e G. H. MITHCHELL - J. Chem. Soc. (B), 1969, 61.

89 - I. SINGH, R. T. OGATA, R. E. MOORE, C. W. J. CHANG e P. J. SCHEUER - Tetrahedron, 1968, 24, 6053.

90 - J. N. MURRELL - J. Chem. Soc., 1956, 3779.

91 - R. G. COOKE, A. K. MACBETH e F. L. WINZOR - J. Chem. Soc., 1939, 878.

92 - I. SIMON - "Infrared Radiation", Van Nostrand Co., 1964.

93 - C. E. MELOAN - "Elementary Infrared Spectroscopy", The Macmillan Co., 1963.

94 - A. J. BAKER e T. CAIRNS - "Spectroscopy in Education", vol.2, Heyden & Son, Lt., 1965.

95 - (Mrs.) V. A. MUKHEDKAR e A. J. MUKHEDKAR - Journal of the University of Poona, 1966, 32, 53.

96 - M. L. JOSIEN e N. FUSON - Bull. Soc. Chimie, France, 1952, 19, 389.

97 - FUSON, JOSIEN e SHELTON - J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 2526.

98 - L. J. BELLAMY - "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules", Methuen, 1960.

99 - M. L. JOSIEN e J. DESCHAMPS - Journal de Chimie Phisique, 1957, 54, 885.

100 - H. LEE e J. K. WILMSHURST - Australian Journal of Chemistry, 1966, 19, 1529.

101 - JOSIEN e DESCHAMPS - J. Chim. Phys., 1955, 52, 213.

102 - D. HADŽI e N. SHEPPARD - J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5460.

103 - THOMSON - J. Chem. Soc., 1948, 328.

104 - KUHN - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2492.

105 - INGRAHAM, CORSE, BAILEY e STITT - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2297.

106 - BELLAMY e BEECHER - J. Chem. Soc., 1954, 4487.

107 - H. C. HILL - "Introduction To Mass Spectrometry", Heyden & Son, Ld., 1969.

108 - F. W. McLAFFERTY - "Interpretation of Mass Spectra",W. A. Benjamin, Inc., 1967.

109 - J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS e A. E. WILLIAMS - "The Mass Spectra of Organic Molecules", Elsevier Publishing Company, 1968.

110 - J. H. BEYNON e A. E. WILLIAMS - Appl. Spectroscopy, 1960, 14, 156.

111 - J. H. BOWIE, D. W. CAMERON e D. H. WILLIAMS - J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 5094.

112 - S. J. DI MARI, J. H. SUPPLE e H. RAPOPORT - J. Amer. Chem.Soc., 1966, 88, 1226.

113 - J. H. BOWIE e P. Y. WHITE - J. Chem. Soc., (B), 1969, 89.

114 - J. H. BOWIE, P. J. HOFFMANN e P. Y. WHITE - Tetrahedron.1970, 26, 1163.

115 - D. BECHER, C. DJERASSI, R. E. MOORE, H. SINGH e P. J. SCHEUER- - J. Org. Chem., 1966, 31, 3650.

116 - R. W. A. OLIVER e R. M. RASHMAN - J. Chem. Soc. (B),1968,1141.

117 - R. W. A. OLIVER e R. M. RASHMAN - J. Chem. Soc. (B),1971,342.

118 - R. W. A. OLIVER - Comunicação pessoal.

119 - R. H. THOMSON - J. Chem. Soc. (C), 1968, 2279.

120 - J. R. DYER - "Applications of Absortion Spectroscopy of Organic Compounds", Prentice Hall Inc., 1965.

121 - L. M. JACKMAN e S. STERNHELL - "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Barton e Doering, 1969, 2ª ed.

122 - R. E. MOORE e P. J. SCHEUER - J. Org. Chem., 1966, 31, 3272.

123 - J. A. BALLANTINE e C. T. PILLINGER - Tetrahedron, 1967, 23, 1691.

124 - R. K. NORRIS e S. STERNHELL - Aust. J. Chem.,1966,19, 617.

125 - C. PASCARD - BILLY - Bull. Soc. Chim., France, 1962, 2282.

126 - J. H. BOWIE, D. W. CAMERON, P. E. SCHÜTZ, D. H. WILLIAMS e N. S. BHACCA - Tetrahedron, 1966, 22, 1771.

127 - H. OGAWA e S. NATORI - Chem. Pharm. Bull. (TOKYO)1968,16,1709.

128 - D. W. CAMERON, R. I. T. CROMARTIE, D. G. I. KINGSTON e LORD TODD - J. Chem. Soc., 1964, 51.

129 - R. L. EDWARDS e N. KALE - Tetrahedron, 1965, 21, 2095.

130 - D. G. DAVIES e P. HODGE - Chem. Comm., 1968, 953.

131 - R. E. MOORE, H. SINGH, C. W. J. CHANG e P. J. SCHEUER - Tetrahedron, 23, 3271.

132 - H. BROOKMANN, K. van der MERWE e A. ZEECK - Chem. Ber.,1964, 97, 2555.

133 - R. E. MOORE e P. J. SCHEUER - J. Org. Chem., 1966, 31, 3272.

134 - J. CORNELIUS e H. Y. YANG - J. of Gas Chrom., 1967, 327.

135 - K. H. KUBECZKA - Mitt Dtsch. Pharmaz. Ges., 1971, 41(11),277.

136 - R. G. COOMBE, H. I. C. LOWE e T. R. WATSON - Aust. J. Chem., 1972, 25, 875.

137 - E. T. JONES e A. ROBERTSON - J. Chem. Soc., 1930, 1699.

138 - H. BROCKMANN e G. BUDDE - Chem. Ber, 1953, 86, 432.

139 - H. BROCKMANN, E. H. FRHR. von FALKENHAVSEN, R. NEEFF, A. DORLARS e G. BUDDE - Chem. Ber 1951, 84, 865.

140 - E. CLAR - Ber, 1939, 72, 1645.

141 - M. FERREIRA e A. C. COSTA - Garcia de Orta, 16,4.

142 - E. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI e D. H. WILLIAMS - "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden - Day, Inc. 1967.

NOTA: As citações bibliográficas estão apresentadas segundo, a ordem em que aparecem no texto.