



## ESTUDO QUÍMICO DAS FRAÇÕES APOLARES DA ESPÉCIE *Psychotria schlechtendaliana*

José Guilherme de Souza Corrêa (PIBIC/FA), Vagner Marques de Moura (PQ) Silvana Maria de Oliveira Santin (Orientadora), e-mail: [smoliveira@uem.br](mailto:smoliveira@uem.br)

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas / Maringá, PR.

**Ciências Exatas e da Terra-Química dos Produtos Naturais-1.06.01.05-8**

**Palavras-chave:** *Psychotria*, alcaloide, Rubiaceae

### Resumo:

A família Rubiaceae apresenta grande diversidade em sua constituição e composição química, em que se destacam as substâncias das classes dos flavonoides, iridoides e alcaloides. O gênero *Psychotria* é o maior da família, e tem sido caracterizado por metabolizar alcaloides bioativos de grande interesse científico e apresentar diversas atividades biológicas. Motivados pela ausência de estudos químicos da espécie *Psychotria schlechtendaliana* e a importância descrita para o gênero, o presente trabalho objetivou o estudo das partes aéreas desta espécie, que resultou no isolamento do alcaloide harmano e dos triterpenos  $\alpha$ -amirina,  $\beta$ -amirina e ácido betulínico, proveniente das frações clorofórmica alcalina e clorofórmica, respectivamente.

### Introdução

Rubiaceae é uma das maiores famílias de dicotiledôneas, esta reúne aproximadamente 637 gêneros e 10.700 espécies. No Brasil, esta família é representada por cerca de 120 gêneros, 2.000 espécies, sendo 53 delas indicadas como raras (CABRAL *et al.*, 2009). A família Rubiaceae é encontrada em diversos ecossistemas, ocupando o quarto lugar em diversidade entre as angiospermas, sendo suplantada pelas Asteraceae, Orchidaceae e Fabaceae. Esta família compreende uma diversidade significativa em sua composição química, sendo que as classes dos flavonoides, iridoides e alcaloides ganham destaque. Quanto ao gênero





*Psychotria*, este é considerado o maior da família, representando cerca de 1650 espécies, sendo estas reconhecidas pela produção de alcaloides bioativos (MENDONÇA *et al.*, 2015). No Brasil a pesquisa deste gênero inicialmente foi motivada por duas espécies *P. viridis* e *P. carthagenensis*, que são usadas para fins religiosos (BOTH, 2005). A espécie vegetal *P. schlechtendaliana* foi descrita por Müller Argoviensis, em 1881, e publicado na Flora Brasiliensis, contudo não são encontrados na literatura específicos nomes populares para esta espécie. Este trabalho vem colaborar com o conhecimento químico desse gênero.

## Materiais e métodos

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  e bidimensionais (COSY, HSQC e HMBIC) foram obtidos em espectrômetro Varian, operando à 300,06 MHz para  $^1\text{H}$  e 75,45 MHz para  $^{13}\text{C}$  e/ou Bruker Avance III HD 500,03 MHz e 125,7 MHz, para  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. O material vegetal da espécie *P. schlechtendaliana* foi seco e triturado resultando em 273 g. Posteriormente foi realizado o processo de maceração com *n*-hexano, para o desengorduramento e em metanol à frio, exaustivamente, obtendo-se o extrato bruto hexânico (EBHex) e metanólico (EBMeOH), com massa de 5,65 g e 44,52 g, respectivamente. Parte do EBMeOH (19,60g) foi solubilizado em MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1) e submetido à extração ácido-base, em ordem crescente de polaridade, resultando nas frações clorofórmica ácida (CHCl<sub>3</sub>H- 6,021 g), clorofórmica alcalina (CHCl<sub>3</sub>OH- 0,088 g), clorofórmica alcalina precipitado (CHCl<sub>3</sub>OH-ppt-2,57g), clorofórmio-metanólica (CHCl<sub>3</sub>:MeOH (1:1)- 0,35 g), acetato de etila alcalina (AcOEtOH- 0,02g) e remanescente aquosa (H<sub>2</sub>O-10,00 g).

Outra parte do EBMeOH (9,62g) foi submetida a uma partição líquido-líquido, sendo solubilizado em Hex:H<sub>2</sub>O (1:1), e extraído com solventes em ordem crescente de polaridade, obtendo-se as frações hexânica (Hex- 0,953 g), clorofórmica (CHCl<sub>3</sub>-0,699 g), acetato de etila (AcOEt- 0,134 g) e remanescente hidrometanólica (H<sub>2</sub>O:MeOH- 6,389 g). A fração CHCl<sub>3</sub>OH (88,40 mg) foi submetida a cromatografia em camada delgada preparativa (CCDP), eluída em CHCl<sub>3</sub>:MeOH (8:2), com gotas de NH<sub>4</sub>OH. Esse procedimento resultou em um precipitado amarelo (3,0 mg), denominado de **PS-1**. O estudo da fração CHCl<sub>3</sub> (0,699 g) foi realizado através de cromatografia em coluna (CC) em gel de sílica 60 (21,00 g,  $\Theta = 2,00$  cm e  $h = 25$  cm), sendo empacotada com hexano, e eluída com mistura de Hex, AcOEt, MeOH, H<sub>2</sub>O, em gradiente de polaridade. Foram coletadas 265



FUNDAÇÃO  
ARAUCÁRIA

CNPq  
Conselho Nacional de Desenvolvimento  
Científico e Tecnológico



PARANÁ  
GOVERNO DO ESTADO  
Secretaria da Ciência, Tecnologia  
e Ensino Superior



subfrações e reunidas em 27 novas subfrações de acordo com o perfil cromatográfico. A subfração 165-186 (141,0 mg), foi submetidas à nova CC em gel de sílica 60 (9,62 g,  $\Theta = 1,5$  cm,  $h = 24$  cm), empacotada com  $\text{CHCl}_3$  e eluída com  $\text{CHCl}_3$  e MeOH, em ordem crescente de polaridade, obtendo-se 52 subfrações e posteriormente agrupadas em 8 subfrações. Da subfração 15-16 (4,0 mg), foi isolado **PS-4**. Algumas das demais subfrações encontram-se em processo de análise espectroscópica.

## Resultados e Discussão

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **PS-1** apresentou sinais referentes a seis hidrogênios aromáticos em  $\delta_{\text{H}}$  8,23 (*d*; 8,0; H-9),  $\delta_{\text{H}}$  8,20 (*d*; 5,0; H-5),  $\delta_{\text{H}}$  8,12 (*d*; 5,0; H-6),  $\delta_{\text{H}}$  7,32 (*ddd*; 2,0 e 6,0 e 8,0; H-10),  $\delta_{\text{H}}$  7,60-7,66 (*m*; H-11 e H-12e). O simpleto em  $\delta_{\text{H}}$  2,90 integrado para três hidrogênios foi atribuído ao grupo metílico presente na estrutura. Através do mapa de contorno HSQC, foi possível atribuir os sinais de todos os hidrogênios com seus respectivos carbonos. O mapa de contornos HMBC apresentou as correlações entre os sinais H-9/C-11/C-13, H-12/C-10/C-13, H-10/C-12 e H-11/C-13, pertencentes ao núcleo indólico. A posição do grupo metila foi estabelecida mediante as correlações dos hidrogênios em  $\delta_{\text{H}}$  2,90 com os carbonos em  $\delta_{\text{C}}$  136,2 (C-2) e 142,0 (C-3). Os dados de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN substância **PS-1** foram comparados com os dados da literatura (SEKI; HASHIMOTO e HINO, 1993) e foram concordantes para o alcaloide 1-metil- $\beta$ -carbolínico (harmano).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  de **PS-4** evidenciou uma mistura de três triterpenos (**PS-4.a**, **PS-4.b** e **PS-4.c**) devido a presença dos dois tripletos em  $\delta_{\text{H}}$  5,13 (*t*, 3,0 Hz) e  $\delta_{\text{H}}$  5,19 (*t*, 3,0 Hz), característicos de hidrogênios olefínicos de ligações trissubstituídas (H-12) que foram atribuídos para as substâncias **PS-4.a** e **PS-4.b**. Estes hidrogênios foram correlacionados no mapa de contornos HSQC com os carbonos em  $\delta_{\text{C}}$  124,4 e  $\delta_{\text{C}}$  121,7 que juntamente com os sinais em  $\delta_{\text{C}}$  139,6 (C-13) e 145,2 (C-13) observados no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN, são característicos de triterpenos com esqueleto ursano e oleanano, respectivamente. Adicionalmente, os dois dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  4,69 e  $\delta_{\text{H}}$  4,57 ( $J = 1,0$  Hz) indicou a presença de hidrogênios olefínicos (H-29) com acoplamentos *geminais* típicos de hidrogênios de dupla exocíclica, os quais correlacionaram com o sinal em  $\delta_{\text{C}}$  109,4 (C-29) no mapa de correlações HSQC. Estes sinais juntamente com o sinal em  $\delta_{\text{C}}$  151,0 (C-20), observado no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN, são característicos de triterpenos da série dos lupanos e foram atribuídos à substância **PS-4.c**. Os dois dupletos presentes em  $\delta_{\text{H}}$  3,21 e 3,26 referentes à hidrogênios carbinólicos (H-3) e os vários





sinais na região entre  $\delta_H$  0,76 a 1,26 referentes aos hidrogênios metílicos e metilênicos foram atribuídos para as três substâncias. No espectro de RMN de  $^{13}C$  foi observado ainda um sinal em  $\delta_C$  79,1 característico de carbono carbinólico (C-3) para as três substâncias e um sinal em  $\delta_C$  173,4 atribuído a carboxila C-28 da substância **PS-4.c**. A comparação dos dados de RMN  $^{13}C$  da mistura das substâncias **PS-4.a**, **PS-4.b** e **PS-4.c**, com os dados da literatura (MAHATO & KUNDU, 1994) foram concordantes para os triterpenos  $\alpha$ -amirina,  $\beta$ -amirina e ácido betulínico, respectivamente.

### Conclusões

O estudo químico das partes aéreas da espécie *Psychotria schlechtendaliana*, resultou no isolamento do alcaloide harmano, e dos triterpenos  $\alpha$ -amirina,  $\beta$ -amirina e ácido betulínico. A substância  $\beta$ -amirina está sendo reportada pela primeira vez no gênero *Psychotria*.

### Agradecimentos

Fundação Araucária, CNPq, UEM.

### Referências

CABRAL, E. L.; MACIAS, L.; DI MAIO, F. R.; PEREIRA, M. S.; SALAS, R.; BARBOSA, M. R. V.; PEIXOTO, A. L.; NETO, S. J. S.; FILHO, P.G. **Plantas raras do Brasil**. Belo Horizonte: Conservação Internacional, 351-357, 2009.

FARIAS, F. M.; PASSOS, C. S.; ARBO, M. D.; BARROS, D. M.; GOTTFRIED, C.; STEFEN, V. M. HENRIQUES, A. T. Strictosinic acid, isolated from *Psychotria myrianta* Mull Arg. (Rubiaceae), decreases serotin levels in rat hippocampus. **Fitoterapia**, v. 83, p. 1138-43, 2012.

MAHATO, S.B.; KUNDU, A. P.  $^{13}C$  NMR spectra of pentacyclic triterpenoids. **Phytochemistry**, v.37, p.1517-75, 1994.

MENDONÇA, A.C.A.M.; SILVA, M.A.P.; SEIXAS, E.N.C.; SANTOS, M.A. F. Rubiaceae: aspectos ecológicos e reprodutivos. **Caderno de Cultura e Ciência**, v. 12, p. 9-10, 2013.

SEKI, H.; HASHINOMOTO, A.; HINO, T. The  $^1H$  and  $^{13}C$  nuclear magnetic resonance spectra of harman. Reinvestigation of the assignments by one and two-dimensional methods. **Chem. Pharm. Bull.**, v. 41, n. 6, p. 1169-72, 1993.

