

ESTUDO FITOQUÍMICO DA ESPÉCIE VEGETAL *Machaerium brasiliense* VOGEL (FABACEAE)

Jaqueline Oenning Jasper¹ (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Silvana Maria de Oliveira Santin¹ (Orientadora), e-mail: silvanamsantin@gmail.com

¹Universidade Estadual de Maringá/CCE/Depto. Química/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra- Química Dos Produtos Naturais 10601058

Palavras-chave: *Machaerium*, Fabaceae, constituintes químicos.

Resumo:

O gênero *Machaerium* destaca-se pela produção de flavonoides, principalmente isoflavonas, pterocarpanos, neo-flavonoides, flavanonas, isoflavanas, chalconas e ainda, benzoquinonas, arilcoumarinas e cinamilfenóis (LEWIS, 2005). Entre estas substâncias, destacam-se algumas por apresentarem atividade anti-HIV e anti-inflamatória (OLLIS et al., 1978). Este trabalho visa o estudo químico das frações obtidas das partes aéreas da espécie *Machaerium brasiliense* Vogel, a fim de isolar os metabólitos secundários através de técnicas cromatográficas clássicas, e caracteriza-los pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C, para então poder realizar atividades alelopática das substâncias isoladas. Estes processos resultaram no isolamento do triterpeno hopenona e dos esteroides estigmasterol e β-sitosterol como mistura.

Introdução

A espécie *Machaerium brasiliense* também conhecida como pau-sangue, jacarandá, canela-do-brajo ou sapuva, é uma espécie não endêmica do Brasil, de hábito arbóreo que atinge altura entre 6 a 13 metros, de distribuição heliófila, característica de formações semidecíduais, com ocorrência desde o Estado do Maranhão até o Estado do Paraná, frequentemente encontrada nas florestas da bacia do Paraná (PASTORINI et al., 2016; FILARDI, 2015). Esta espécie foi investigada por nosso grupo de pesquisa em relação ao seu potencial alelopático frente a espécies daninhas leiteiras (*Euphorbia heterophylla* L.), corda-de-viola (*Ipomoea purpurea*) e a alface (*Lactuca sativa* L.) (XIMENES, 2017). Estes estudos apresentaram resultados promissores, que nos levou a dar continuidade com o estudo químico desta espécie a fim de isolar seus metabolitos ativos.

Materiais e métodos

Na realização das técnicas de cromatografia foi utilizado gel de sílica 60 Merck (0,063-0,200mm). Nas cromatografias em camada delgada (CCD) foi utilizada sílica gel 60G ou 60 GF₂₅₄ da Merck em placas de vidro com

dimensões 5,0 por 20,0 e espessura entre 0,25 e 0,50mm. As placas cromatográficas foram reveladas com solução de anisaldeído-ácido sulfúrico e Dragendorff. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para ^1H e ^{13}C e suas correlações foram obtidos através do espectrômetro Bruker Avance III HD 500,03 MHz e 125,7 MHz, respectivamente.

As folhas de *M. brasiliense* foram submetidas a um processo de trituração em moinho rotativo de facas, obtendo-se uma massa vegetal de 1124,10 g. Posteriormente, foi realizada a extração exaustiva com metanol (MeOH) a temperatura ambiente, seguida de evaporação a vácuo, obtendo-se assim 59,44 g de extrato bruto (MBEB). Foi realizada uma partição líquido-líquido com 28,0 g de MBEB empregando os solventes em ordem crescente de polaridade. O extrato foi solubilizado com uma mistura MeOH: H_2O (1:1), sendo posteriormente filtrado e a solução resultante foi submetida a um processo de extração, resultando em 10,30 g de fração hexânica (MBFH), 2,50 g de fração clorofórmica (MBFC), 0,98 g da fração acetato de etila (MBFA) e 4,41 g da fração butanólica (MBFB). A solução remanescente contendo 7,40 g foi nomeada como fração hidrometanólica (MBMB).

Parte de MBFH (3,33 g) foi submetida a uma coluna cromatográfica em sílica gel ($d = 2,5$ cm) empacotada com hexano. Neste tratamento foi utilizado como eluentes os solventes hexano e acetato de etila em gradiente crescente de polaridade. Foram obtidas 358 frações, as quais foram analisadas de forma comparativa por CCD e reunidas em 9 novas subfrações, enumeradas H-1 á H-9. As subfrações H-3 (100,5 mg) e H-6 (11,6 mg) foram purificadas por lavagem utilizando acetato de etila, sendo posteriormente encaminhadas para análise RMN ^1H e ^{13}C e suas correlações. Parte da MBFA (2,2381 g) foi submetida a uma Sephadex LH-20 ($d=1,6$ cm; $h=24,5$), obtendo-se 43 subfrações, na qual a subfração 23, codificada como MB3, apresentou-se pura e foi encaminhada para análise de RMN ^1H e ^{13}C .

Resultados e Discussão

O tratamento cromatográfico empregado no estudo da fração MBFH resultou no isolamento e caracterização de duas substâncias nas subfrações H-3 e H-6, pertencentes à classe dos triterpenos, as quais foram intituladas MB1 e MB2. O estudo da fração MBFA resultou no isolamento e caracterização de uma substância pertencente à classe dos alcaloides na subfração Ac-23, intitulada MB3.

No espectro de RMN ^1H da substância MB1 observou-se sinais de grupos metila e metileno na região entre δ_{H} 0,75 e δ_{H} 1,77. Um simpleto em δ_{H} 4,80 foi atribuído ao hidrogênio vinílico (H-29), o multipletos em δ_{H} 2,71, característico de hidrogênio alílico foi atribuído ao hidrogênio H-21 da estrutura, e os multipletos em δ_{H} 2,50 e δ_{H} 2,43 característicos de hidrogênios α e β à um grupo carbonila, foram atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios H-2 e H-1. O simpleto em δ_{H} 1,77 característico de hidrogênio alílico foi atribuído ao hidrogênio H-30. No espectro de ^{13}C observou-se 30 sinais dentre eles, o sinal em δ_{C} 218,1 característico de carbonila (C-3), e os sinais em δ_{C} 110,1 e δ_{C} 148,2 aos carbonos vinílicos C-

22 e C-29. Com base na elucidação dos espectros de ^1H e ^{13}C , e como a posterior comparação dos dados obtidos com os relatados na literatura (SOUZA et al., 2012; TELES et al., 2015), identificou a substância MB1 como a hopenona (3-oxo-21 β -Hop-22(29)-ona – Figura 01).

A mistura MB2 foi caracterizada com base na elucidação do espectro de RMN ^1H e posterior comparação dos dados espectroscópicos obtidos com a literatura (INOUE et al., 2010) como uma mistura dos esteroides estigmasterol e β -sitosterol (Figura 02). O simpleto observado em δ_{H} 5,38 no espectro de RMN ^1H da substância MB2 é atribuído aos hidrogênios olefínicos H-6 das duas substâncias, e o multiplete em δ_{H} 3,55 é atribuído ao hidrogênio carbinólico H-3 de ambas as substâncias. Os dupletos em δ_{H} 5,17 e δ_{H} 5,04 são atribuídos aos hidrogênios olefínicos H-22 e H-23, sugerindo a estrutura do esteroide estigmasterol. Sinais na região entre δ_{H} 0,70 - 1,27 são atribuídos aos hidrogênios metílicos das estruturas esteroidais. A análise dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C obtido da substância MB3 e a comparação com dados espectroscópicos da literatura, permitiu identifica-la como o alcaloide 4-hidroxi-*N*-metil-prolina. No espectro de RMN ^1H é atribuído o singleto em δ_{H} 3,0 ao hidrogênio H-7 da estrutura, o multiplete em δ_{H} 4,50 ao hidrogênio H-4, e os dupletos e tripletos referentes aos hidrogênios metilênicos H-5 e H-3. No espectro de ^{13}C o sinal em δ_{C} 172,9 foi atribuído ao carbono carbinólico C-6, e o sinal em δ_{C} 73,9 foi atribuído ao carbono metínico C-2. Os sinais em δ_{C} 64,5 e 40,4 foram atribuídos aos carbonos metilênicos, C-5 e C-3, respectivamente. O sinal em δ_{C} 44,2 foi atribuído ao carbono metílico ligado ao átomo de nitrogênio, e o sinal em δ_{C} 71,0 foi atribuído ao carbono C-4 da estrutura.

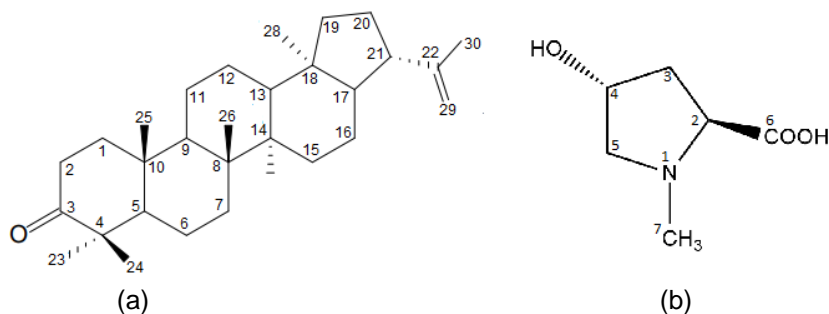


Figura 1 - Estrutura química da hopenona (a) e 4-hidroxi-*N*-metil-prolina (b).

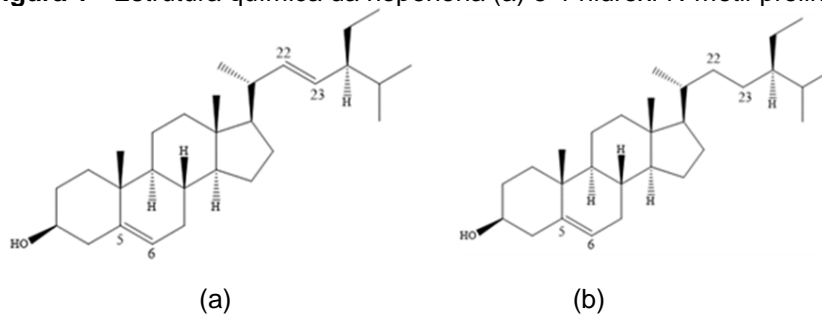


Figura 02 – Estruturas das substâncias estigmasterol (a) e β -sitosterol (b).

Conclusões

O estudo fitoquímico das folhas da espécie *Machaerium brasiliense* resultou no isolamento do triterpeno hopenona, do alcaloide 4-hidróxi-N-metil-prolina e da mistura dos esteroides estigmasterol e β -sitosterol os quais foram identificados pela elucidação de seus espectros de RMN ^1H e ^{13}C .

Agradecimentos

Universidade Estadual de Maringá (UEM), CNPq, CAPES, Departamento de Química (DQI), Grupo de Pesquisa em Fitoquímica e Síntese Orgânica (FitoSín).

Referências

INOUE, M. H.; SANTANA, D. C.; VILHENA, K. S. S.; SOUZA FILHO, A. P. S.; GUILHON, G. M. S. P.; POSSAMAI, A. C. S.; SILVA, L. E.; DALLACORT, R. Avaliação do potencial alelopático de substâncias isoladas em sementes de araticum (*Annona crassiflora*). **Planta Daninha**, v. 28, n. 4, p.735-741, 2010.

LEWIS, G. P. et al. Legumes of the world. Royal Botanic Gardens, Kew, p. 577,2005.

OLLIS, W. D.; SUTHEEUAND, I. O.; ALVES, H.; GOTTLIEB, O. R. Duartin, an isoflavan from *Machaerium opacum*. **Phytochemistry**, v. 17, p. 1401-1403, 1978.

PASTORINI, L. H.; ROMAGNOLO, M. B.; BARBEIRO, C.; GUERREIRO, R. G. O. et al. Germinação e crescimento inicial de *Machaerium brasiliense* Vogel (Fabaceae) em casa de vegetação. **Revista Floresta**. Curitiba. v. 46, n. 1, p. 83 -92, 2016.

SOUZA, G. F.; DUARTE, L. P; ALCÂNTARA, A. F. C.; SILVA, G. D. F.; FILHO, S. A. V.; SILVA, R. R.; OLIVEIRA, D. M.; TAKAHASHI, J. A. New Triterpenes from *Maytenus robusta*: Structural Elucidatio Based on NMR Experimental Data and Theoretical Calculations. **Molecules**, n. 17, p.13439-13456, 2012.

XIMENEZ, G. R. Potencial alelopático de *Machaerium* sp. sobre *Lactuca sativa* e espécies invasoras. 2017. 95 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, 2017.