

ÍNDICE GERAL

| | |
|-------------------------|-----|
| ÍNDICE DE ESQUEMAS | i |
| ÍNDICE DE ESPECTROS | ii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | iii |
| ÍNDICE DE TABELAS | iv |
| ABREVIATURAS E SÍMBOLOS | vi |
| RESUMO | ix |
| ABSTRACT | x |

INDICE DE ESQUEMAS

| | |
|---|----|
| ESQUEMA 1: Obtenção de extratos brutos, x_n ($n = 1,2,3$, e 4) são as massas de cada extrato | 55 |
| ESQUEMA 2: Obtenção dos ácidos graxos metilados | 56 |
| ESQUEMA 3: Partição do extrato hexânico | 57 |
| ESQUEMA 4: Partição do extrato etanólico, x_n ($n = 1,2,3,4,5,6,7$ e 8) correspondem às massas de cada extrato e dos cristais. | 58 |
| ESQUEMA 5: Fracionamento da fração hexano:AcOEt (9:1) das folhas e obtenção de substâncias puras. | 60 |
| ESQUEMA 6: Fracionamento da fração CHCl_3 :AcOEt (1:1) das folhas de <i>A. sellowianum</i> . | 61 |
| ESQUEMA 7: Fracionamento da fração hexano:AcOEt (9:1) das raízes de <i>A. sellowianum</i> . | 61 |
| ESQUEMA 8: Fracionamento da fração hexano:AcOEt (8:2) das raízes de <i>A. sellowianum</i> . | 62 |
| ESQUEMA 9: Fracionamento da fração MeOH das folhas de <i>A. sellowianum</i> . | 63 |
| ESQUEMA 10: Fracionamento da fração MeOH das raízes de <i>A. sellowianum</i> | 63 |
| ESQUEMA 11: Fracionamento da fração Hex:AcOEt 8:2 do rizoma de <i>C. bicolor</i> | 64 |

INDICE DE ESPECTROS

| | |
|---|------|
| ESPECTRO 1. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) da substância I | 112 |
| ESPECTRO 2. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância I | 113 |
| ESPECTRO 3. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) da substância II | 114 |
| ESPECTRO 4. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância II | 115 |
| ESPECTRO 5. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) das substâncias III e IV | 116 |
| ESPECTRO 6. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias III e IV | 117 |
| ESPECTRO 7. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) da substância V | 118 |
| ESPECTRO 8. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância V | 119 |
| ESPECTRO 9. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) das substâncias VI e VII | 120 |
| ESPECTRO 10. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias V e VII | 121 |
| ESPECTRO 11. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CD_3OD) da substância VIII | 122 |
| ESPECTRO 12. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD) da substância VIII | 123 |
| ESPECTRO 13. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) da substância IX | 124 |
| ESPECTRO 14. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância IX | 125 |
| ESPECTRO 15. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) da substância X | 126 |
| ESPECTRO 16. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância X | 126A |
| ESPECTRO 17. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) das substâncias XI e XII | 127 |
| ESPECTRO 18. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias XI e XII | 128 |
| ESPECTRO 19. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) da substância XIII | 129 |
| ESPECTRO 20. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância XIII | 130 |
| ESPECTRO 21. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) da substância XIV e XV | 131 |
| ESPECTRO 22. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância XIV e XV | 132 |
| ESPECTRO 23. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) da substância XVI | 133 |
| ESPECTRO 24. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância XVI | 134 |
| ESPECTRO 25. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) das substâncias XVII e XVIII | 135 |
| ESPECTRO 26. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias XVII e XVIII | 136 |
| ESPECTRO 27. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) da substância XIX | 137 |
| ESPECTRO 28. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância XIX | 138 |

INDICE DAS FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1: Distribuição das espécies de Araceae no mundo | 3 |
| FIGURA 2: Flor e folha de <i>Monstera adamsonii</i> Schott | 4 |
| FIGURA 3: Flor e folha de <i>Anthurium sellowianum</i> | 5 |
| FIGURA 4: Folhas de <i>Philodendron cordatum</i> Kunth (A) e de <i>Philodendron appendiculatum</i> Nadrusz & Mayo vel aff (B) | 6 |
| FIGURA 5: Flor e pecíolo de <i>Xanthosoma maxiilianii</i> Schott | 7 |
| FIGURA 6: Folha de <i>Caladium bicolor</i> (Aiton) Vent | 8 |
| FIGURA 7: Folhas e raízes de <i>Pistia stratiotes</i> | 9 |
| FIGURA 8: Estrutura do ácido 9,12,13-trihidroxi-(E)-10-octadecenóico | 12 |
| FIGURA 9: Ácidos graxos encontrados em algumas aráceas | 13 |
| FIGURA 10: Estrutura da saponina 63 | 27 |
| FIGURA 11: Variação dos ácidos graxos nas folhas das aráceas em estudo | 72 |
| FIGURA 12: Variação dos ácidos graxos nas raízes das aráceas em estudo | 73 |
| FIGURA 13: Estrutura molecular do α -tocoferol | 74 |
| FIGURA 14: Estrutura molecular do fitol | 76 |
| FIGURA 15: Estrutura molecular do sitosterol e estigmasterol | 77 |
| FIGURA 16: Estrutura molecular do p-hidroxibenzaldeído | 78 |
| FIGURA 17: Estrutura molecular do 3β -hidróxi-colest-5-en-7-ona (VI) e da 3β -hidróxi-colest-5,22-dien-7-ona (VII) | 79 |
| FIGURA 18: Estrutura molecular do ácido p-hidroxibenzóico | 81 |
| FIGURA 19: Estrutura molecular do fitil | 82 |
| FIGURA 20: Estrutura molecular do palmitato de sitosterol | 83 |
| FIGURA 21: Estrutura molecular das substâncias XI e XII | 85 |
| FIGURA 22: Estrutura molecular da substância XIII | 86 |
| FIGURA 23: Estrutura molecular das substâncias XIV e XV | 88 |
| FIGURA 24: Estrutura molecular da substância XVI | 91 |
| FIGURA 25: Estrutura molecular das substâncias XVII e XVIII | 93 |
| FIGURA 26: Estrutura molecular da substância XIX | 95 |

INDICE DE TABELAS

| | |
|--|-------|
| TABELA 1.1 Usos medicinais de algumas aráceas | 2 |
| TABELA 1.2 Carboidratos encontrados em algumas aráceas | 10 |
| TABELA 1.3 Polissacarídeos de algumas espécies de aráceas | 11 |
| TABELA 1.4 Espécies nas quais foram identificados ácidos graxos comuns | 12 |
| TABELA 1.5 Terpenóides isolados de aráceas | 14-18 |
| TABELA 1.6 Esteróides isolados de aráceas | 19-26 |
| TABELA 1.7 Alcalóides isolados de aráceas | 29-32 |
| TABELA 1.8 Substâncias aromáticas isoladas de aráceas | 34-44 |
| TABELA 1.9 Glicolipídeos isolados de algumas espécies de aráceas | 46-50 |
| TABELA 3.1 Espécies de aráceas coletadas | 54 |
| TABELA 4.1 Massas do material vegetal de partida e dos extratos brutos das aráceas estudadas | 67 |
| TABELA 4.2 Massas e porcentagens dos resíduos da partição dos extratos hexânicos brutos | 68 |
| TABELA 4.3 Massas dos resíduos da partição do extrato etanólico de cada planta estudada | 69 |
| TABELA 4.4 Massas das frações obtidas após a CC filtrante dos resíduos hexânico e clorofórmicos da partição do extrato etanólico das plantas estudadas | 70 |
| TABELA 4.5 Ácidos graxos presentes nas folhas das espécies estudadas | 72 |
| TABELA 4.6 Ácidos graxos presentes nas raízes das espécies estudadas | 73 |
| TABELA 4.7 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância I e do α -tocoferol | 74-75 |
| TABELA 4.8 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância II e do fitol | 76 |
| TABELA 4.9 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias III e IV | 77-78 |
| TABELA 4.10 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância V | 79 |
| TABELA 4.11 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias VI e VII | 80 |
| TABELA 4.12 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD) da substância VIII | 81 |
| TABELA 4.13 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância IX | 82 |
| TABELA 4.14 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância X | 84-85 |
| TABELA 4.15 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias XI e XII | 86 |
| TABELA 4.16 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância XIII | 87-88 |
| TABELA 4.17 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias XIV e XV | 89-90 |
| TABELA 4.18 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) da substância XVI | 91-92 |

| | |
|---|-------|
| TABELA 4.19 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias XVII e XVIII | 93-94 |
| TABELA 4.20 Dados de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) das substâncias XIX | 95-96 |
| TABELA 4.21 Metabólitos secundários identificados em espécies de Araceae | 98 |

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|---------------------|---|
| CC | Cromatografia em Coluna |
| CCDC | Cromatografia em Camada Delgada Preparativa |
| CLAE | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência |
| δ | Deslocamento químico |
| d | Dubleto |
| dd | Duplo dubleto |
| <i>J</i> | Constante de acoplamento |
| MeOH | Metanol |
| RMN ¹ H | Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio |
| RMN ¹³ C | Ressonância Magnética Nuclear de Carbono |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Considerações gerais sobre a família Araceae | 1 |
| 1.2 Importância econômica e uso tradicional de aráceas | 1 |
| 1.3 Distribuição mundial das aráceas | 3 |
| 1.4 Gêneros estudados | 4 |
| 1.4.1 <i>Monstera</i> | 4 |
| 1.4.2 <i>Anthurium</i> | 5 |
| 1.4.3 <i>Philodendron</i> | 5 |
| 1.4.4 <i>Xanthosoma</i> | 7 |
| 1.4.5 <i>Caladium</i> | 7 |
| 1.4.6 <i>Pistia</i> | 8 |
| 1.5 Revisão bibliográfica | 10 |
| 1.5.1 Metabólitos secundários | 13 |
| 1.5.1.1 Terpenos | 14 |
| 1.5.1.2 Esteróides | 18 |
| 1.5.1.3 Saponinas | 27 |
| 1.5.1.4 Alcalóides | 27 |
| 1.5.1.5 Compostos Aromáticos | 33 |
| 1.5.1.6 Glicolipídeos | 45 |
| 1.5.1.7 Atividade biológica de extratos de aráceas | 51 |
| 2. OBJETIVOS | 52 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 53 |
| 3.1 Materiais e equipamentos utilizados | 53 |
| 3.2 Coleta do material vegetal | 54 |
| 3.3 Obtenção dos extratos | 54 |
| 3.4 Transesterificação dos ácidos graxos | 56 |
| 3.5 Partição do extrato hexânico | 57 |
| 3.6 Partição do extrato etanólico | 57 |
| 3.7 Análise dos resíduos obtidos por RMN de ^1H e ^{13}C | 58 |
| 3.8 Fracionamento dos resíduos e isolamentos das substâncias | 59 |

| | |
|--|------------|
| 3.8.1 Fracionamento dos resíduos hexânicos e clorofórmico do extrato etanólico das folhas e raízes de <i>Anthurium sellowianum</i> | 59 |
| 3.8.2 Fracionamento dos resíduos hexânicos do extrato etanólico das folhas e do rizoma de <i>Caladium bicolor</i> | 64 |
| 3.8.3 Fracionamento dos resíduos hexânicos do extrato etanólico das folhas e do rizoma de <i>Xanthosomas maximilliani</i> | 65 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 66 |
| 4.1 Avaliação do rendimento dos extratos | 66 |
| 4.2 Identificação e determinação estrutural das substâncias puras e em misturas isoladas das espécies estudadas | 71 |
| 4.2.1 Ácidos Graxos | 71 |
| 4.2.2 Substância I | 74 |
| 4.2.3 Substância II | 75 |
| 4.2.4 Substâncias III e IV | 77 |
| 4.2.5 Substância V | 78 |
| 4.2.6 Substâncias VI e VII | 79 |
| 4.2.7 Substância VIII | 80 |
| 4.2.8 Substância IX | 81 |
| 4.2.9 Substância X | 83 |
| 4.2.10 Substâncias XI e XII | 85 |
| 4.2.11 Substância XIII | 86 |
| 4.2.12 Substâncias XIV e XV | 88 |
| 4.2.13 Substância XVI | 90 |
| 4.2.14 Substâncias XVII e XVIII | 92 |
| 4.2.15 Substância XIX | 94 |
| 4.3 Discussão dos resultados | 96 |
| 5. CONCLUSÃO | 99 |
| 6. BIBLIOGRAFIA | 100 |
| ESPECTROS DE RMN | 111 |

RESUMO

O presente trabalho descreve o isolamento e a identificação/determinação estrutural em folhas e raízes/rizomas de espécies de aráceas coletas na reserva de Picinguaba, no estado de São Paulo. As folhas e raízes/rizomas forneceram, após extração com hexano, etanol e etanol aquoso, os respectivos extratos. A composição de ácidos graxos presentes nos extratos hexânicos foram analisados por CG/EM, observando-se a predominância do ácido palmítico, tanto nas folhas, quanto nas raízes de todas as espécies estudadas. A partição dos extratos brutos com solventes orgânicos e o fracionamento cromatográfico dos resíduos das fases resultantes permitiram o isolamento de constituintes apolares, de média polaridade e polares tais como: fitil, palmitato de sitosterol, palmitato de 3- β -hidroxicolest-5-en-7-ona, 3-ona-4-en-coleste e 3-ona-4,22-dien-coleste, α -tocoferol, sitosterol e estigmasterol, 3 β -hidroxicoleste-5-en-7-ona e 3 β -hidroxicoleste-5,22-dien-7-ona, p-hidroxibenzaldeído, ácido p-hidroxibenzóico, sitosterol acil glicosilado, 3 β -hidroxicoleste-5-en-7-ona e 3 β -hidroxicoleste-5,22-dien-7-ona acil glicosilados, 3 β ,8-dihidroxicoleste-5-en-7-ona acil glicosilado, sitosterol e sitosterol e estigmasterol glicosilados. A elucidação estrutural das substâncias isoladas foi baseada em métodos espectrométricos de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono 13.

ABSTRACT

The present work describes the isolation and structural identification from the leaves and roots/tubers of Araceae species which were collected in the Pinguaba/SP-Brazil. The leaves and roots/tubers supply after the extraction with hexane, ethanol, water-ethanol, the respective extracts. The composition of fatty acid present in the hexanic extracts was analysed by GC/MS, it was observed major compounds called palmitic acid in leaves and roots/tubers all the species that were studied. The partition from of the extracts crude with organic solvent and partition chromatography from of residues phases was obtain the isolation of the apolares medium and polares constituents, as such: phytol, β -sitosterol palmitate, 3- β -hidroxy-cholest-5-en-7-one palmitate, cholest-4-en-3-one e cholest-4,22-dien-3-one, α -tocopherol, sitosterol and stigmasterol, 3 β -hidroxy-cholest-5-en-7-one e 3 β -hidroxy-cholest-5,22-dien-7-one, p-hidroxybenzaldehyde, acid p-hidroxybenzoic, acylglucosyl sitosterol, acylglucosyl 3 β -hidroxy-cholest-5-en-7-one e 3 β -hidroxy-cholest-5,22-dien-7-one, acylglucosyl 3 β ,8-dihidroxy-cholest-5-en-7-one, 3 β -O- β -D-glucopyranosylsitosterol and 3 β -O- β -D-glucopyranosylstigmasterol.

The structural elucidation from the substances that was isolated was analysed by $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$.