

MARIA MANUELA NUNES DE CASTRO MOREIRA

Pasta 12^a

5628

BENZOQUINONAS EXISTENTES EM
ESPÉCIES DE *CYPERUS* DA FLORA PORTUGUESA

CONTRIBUIÇÃO PARA O SEU CONHECIMENTO

PORTO
1990

06-1990
122

MARIA MANUELA NUNES DE CASTRO MOREIRA
Assistente da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto

BENZOQUINONAS EXISTENTES EM ESPÉCIES DE *CYPERUS*
DA FLORA PORTUGUESA

CONTRIBUIÇÃO PARA O SEU CONHECIMENTO



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

FACULDADE DE FARMACIA
U. P.
BIBLIOTECA
Data 02/11/2006
Reg 3628
Cota

Posto 129
3628

PORTO

1990

**Este trabalho foi realizado no Laboratório de Farmacognosia e
teve o apoio financeiro do Instituto Nacional de Investigação
Científica por intermédio do Centro de Estudos de Química
Orgânica, Fitoquímica e Farmacologia da Faculdade de
Farmácia da Universidade do Porto**

**AO ILUSTRE CORPO DOCENTE DA FACULDADE DE
FARMÁCIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO**

**À MINHA FAMÍLIA
AOS MEUS AMIGOS**

AGRADECIMENTOS

O primeiro e mais penhorado agradecimento dirijo-o ao Ex.^{mo} Senhor Professor Doutor António Correia Alves, que se dignou aceitar-me como sua orientanda, recebendo-me no Laboratório de Farmacognosia e colocando à minha disposição todos os meios necessários à realização deste trabalho. Foram, sem dúvida, a sua orientação, o incentivo permanente e a muita estima recebida no Laboratório que proficientemente dirige, determinantes na prossecução deste trabalho, pelo que me permito tornar este agradecimento extensivo a todos os colaboradores do Laboratório de Farmacognosia.

Dos Ex.^{mos} Senhores Professor Doutor José do Vale Serrano e Professor Doutor Alberto Roque da Silva, com quem iniciei a minha actividade profissional, recebi e continuo a receber valiosos ensinamentos e provas da maior amizade, não tendo, por isso, palavras para lhes agradecer.

Evoco aqui, a memória do Professor Doutor Joaquim Polónia, com quem tive a honra de trabalhar no Laboratório que dirigia, não esquecendo a amizade que sempre me dispensou.

A todos quantos nesta Faculdade labutam o meu sincero obrigada, pela afabilidade de uns e a amizade de outros ao longo destes anos de diária convivência.

Para a família e amigos uma só palavra, mas repleta de significado: obrigada.

Ainda, nas pessoas dos seus directores, o meu agradecimento:

- ao Instituto Botânico da Universidade de Coimbra
- ao Instituto Botânico da Universidade do Porto
- ao Instituto de Genética Médica do Porto
- ao Serviço de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

- ao Departamento de Espectrometria de Massa da Universidade de Aveiro
- ao Laboratório de Química- Física e aos Serviços de Espectrometria de Massa e Iconografia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto
- ao Instituto Nacional de Investigação Científica

"É admitido na elaboração da dissertação o aproveitamento, total ou parcial, do resultado de trabalhos já publicados, mesmo em colaboração, devendo, neste caso, o candidato esclarecer qual a sua contribuição pessoal."

Decreto Lei nº 388/70, Artº 8º, parágrafo 2

Alguns dos resultados apresentados nesta dissertação constam dos seguintes trabalhos:

PAÚL, M. I.; MOREIRA, M. M.; ALVES A. CORREIA - "Nota prévia sobre algumas alquil-hidroxibenzoquinonas isoladas de *Cyperus Kalli*", Rev. Portuguesa de Farmácia, XXXIII, 1, 184, 1983.

MOREIRA, M. M.; PAÚL, M. I.; ALVES A. CORREIA -
- "Hidroxi-dietrichequinona isolada de *Cyperus Kalli*", Rev. Portuguesa de Farmácia, XXXV, 1 e 2, 99, 1985.

MOREIRA, M. M.; PAÚL, M. I.; ALVES A. CORREIA -
"Alquil-hidroximetil-p-benzoquinonas isoladas de *Cyperus capitatus*", 10º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, Porto, 1987.

MOREIRA, M. M.; PAÚL, M. I. - "Benzoquinonas de *Cyperaceæ*", Rev. Portuguesa de Farmácia, XXXIX, 3, 1, 1989.

A minha contribuição na realização destes trabalhos consistiu na:

- colaboração no planeamento do trabalho realizado;
- colaboração no trabalho laboratorial realizado;
- colaboração na discussão dos resultados obtidos, que levaram à identificação dos compostos referidos nesses trabalhos e na redacção dos mesmos.

ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE ABREVIATURAS	X
PREFÁCIO	XII
PARTE I - GENERALIDADES	1
1 - CLASSIFICAÇÃO BOTÂNICA	2
1.1 - Nota histórica	2
1.2 - Sistemática e caracteres botânicos das <i>Cyperaceæ</i>	5
1.2.1 - Características e enquadramento taxonómico do género <i>Cyperus</i>	7
1.2.2 - Classificação das espécies em estudo e sinonímia	8
1.3 - Nomes vernáculos e usos tradicionais	14
1.4 - Bibliografia	16
2 - INVESTIGAÇÕES ANTERIORES SOBRE BENZOQUINONAS DE <i>CYPERACEÆ</i>	19
2.1 - Bibliografia	38
3 - MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO DE BENZOQUINONAS	40
3.1 - Detecção	40
3.2 - Extracção	43
3.2.1 - Extracção em Soxhlet	43
	VII

3.2.2 - Extracção por maceração	43
3.3 - Separação e purificação	44
3.4 - Critérios de pureza	44
3.5 - Bibliografia	45
4 - MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS NA IDENTIFICAÇÃO DE p-BENZOQUINONAS	46
4.1 - Espectrofotometria de ultravioleta-visível	46
4.1.1 - Análise dos espectros de UV-visível da p-benzoquinona e seus derivados	47
4.2 - Espectrofotometria de infravermelho	53
4.2.1 - Absorções características das p-benzoquinonas	53
4.3 - Espectrometria de ressonância magnética nuclear protónica	57
4.4 - Espectrometria de massa	59
4.4.1 - Espectros de massa das p-benzoquinonas	60
4.5 - Bibliografia	65
PARTE II - PARTE EXPERIMENTAL	68
1 - MATERIAL BOTÂNICO UTILIZADO	69
2 - MÉTODOS GERAIS E INSTRUMENTOS USADOS	70
2.1 - Secagem e pulverização	70
2.2 - Ensaio preliminar	70
2.3 - Extracção das benzoquinonas	72

2.4 - Purificação dos extractos e isolamento das benzoquinonas	72
2.5 - Cromatografia analítica em camada fina	73
2.6 - Cromatografia líquida de alta pressão	73
2.7 - Pontos de fusão	74
2.8 - Espectrofotometria de infravermelho	74
2.9 - Espectrofotometria de ultravioleta-visível	75
2.10 - Espectrometria de massa	75
2.11 - Espectrometria de ressonância magnética nuclear protónica	75
2.12 - Reagentes e solventes	75
 3 - ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DAS BENZOQUINONAS	
- RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
 3.1 - COMPOSTO 1	76
3.1.1 - <i>C. fuscus</i> L.	76
3.1.2 - <i>C. eragrostis</i> Lam.	85
 3.2 - COMPOSTO 2	87
3.2.1 - <i>C. eragrostis</i> Lam.	87
 3.3 - COMPOSTO 3	98
3.3.1 - <i>C. capitatus</i> Vandelli	98
 3.4 - COMPOSTOS HOMÓLOGOS	113
3.4.1 - <i>C. capitatus</i> Vandelli	113
 3.5 - Bibliografia	149
 4 - CONCLUSÕES	150
	IX

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

EM - Espectrometria de massa por impacto electrónico

m/e - Relação massa/carga

M^+ - Ião molecular

EPR - Ressonância paramagnética electrónica

HPLC - Cromatografia líquida de alta pressão

AUFS - Unidades totais de absorvência

TR - Tempo de retenção

$^1\text{HRMN}$ - Ressonância magnética nuclear protónica

J - Constante de acoplamento em Hertz

δ - Desvio químico em ppm

s - singlete

d - duplete

t - tripleto

q - quarteto

m - multiplete

IV - Espectrofotometria na região de infravermelho

$\tilde{\nu}$ - Número de ondas

PE - Ponto de ebulição

PF - Ponto de fusão

UV-visível - Espectrofotometria na região de ultravioleta-visível

λ - comprimento de onda

ϵ - Coeficiente de absorção molar

La science est toujours un enchaînement de propositions réfutables, et ce qui échappe à toute possibilité de refutation relève de la magie ou de la mystique, non du domaine scientifique.

Ilya Prigogine

(Prémio Nobel da Química em 1977)

PREFÁCIO

Há sempre razões, mais ou menos plausíveis, para fazer alguma coisa ou para fazer coisa nenhuma.

Só que fazer coisa nenhuma é em si mesmo a negação, o vácuo, o nada.

O Homem pode ter vindo do nada mas tende para a perfeição. E esta implica matéria, espírito e construção.

A matéria humana foi sendo burilada ao longo de milhões de anos e, concomitantemente, o espírito foi forçado a evoluir.

Hoje o Homo sapiens ainda é um ser inacabado, não completou o processo evolutivo, mas há muito que abandonou o vácuo, o nada, a negação, pelo que deixou de ter razões para fazer coisa nenhuma.

Então, por força da sua própria natureza, tem de construir, criar e progredir.

E por força da razão, tem razões para descobrir e descobrir-se. À Filosofia cabem estas, à Ciência aquelas.

A Ciência, essa seara infindável, esse campo inesgotável, contém em si uma parcela designada por "Ciências Farmacêuticas".

Aos trabalhadores dessa parcela compete, para além do mais, a busca de princípios activos que, de algum modo, possam contribuir para o enriquecimento do arsenal terapêutico de que já hoje dispomos para prevenir, curar ou diagnosticar as doenças.

E as plantas foram, desde os primórdios da humanidade, fontes inesgotáveis de tais matérias primas, sendo de supor que ainda muito há delas a esperar.

Permito-me citar o Prof. titular de Química Farmacêutica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, Andrejus Korolkovas: "é de presumir que, com o prosseguimento das pesquisas, dezenas ou centenas de princípios activos extraídos de microrganismos, plantas e animais irão enriquecer o arsenal terapêutico e, por sua vez, estimular os químicos a sintetizar produtos iguais ou análogos, sobretudo considerando-se que até agora apenas menos de 10% das plantas terrestres foram estudadas sob o ponto de vista fitoquímico e que a flora e a fauna marinhas só recentemente estão recebendo, sob o aspecto químico, a atenção que merecem."

E se assim é quanto às plantas em geral, é-o, particularmente, em relação às *Cyperaceæ*, pois, como afirmou G. E. Trease, então Prof. jubilado de Farmacognosia da Universidade de Nottingham, "a numerosa família das *Cyperaceæ* está muito pouco estudada, pelo que são necessários mais trabalhos sobre a sua constituição química."

Ao isolarmos e identificarmos benzoquinonas de *Cyperaceæ* pensamos ter contribuído, ainda que muito modestamente, para um melhor conhecimento de uma família cuja classificação botânica, fundamentada apenas em caracteres morfológicos, coloca tantas dificuldades aos taxonomistas.

Na realidade, conforme Allan e col. escreveram, "algumas espécies de *Cyperus* são morfológicamente variáveis, mas estas variações parece não afectarem nem o tipo nem a quantidade de quinonas elaboradas, que podem

ser utilizadas para definir os limites das espécies, sendo de considerar que a distribuição de quinonas nas *Cyperaceæ* e particularmente no género *Cyperus* constituirá um carácter útil para uma classificação natural da família."

Para além do valor taxonómico destes metabolitos secundários biossintetizados por algumas *Cyperaceæ*, é de admitir o possível interesse farmacológico que poderão apresentar compostos deste tipo.

Possa esta simples achega ser um tijolo no edifício do conhecimento das *Cyperaceæ*.

PARTE I

GENERALIDADES

1 - CLASSIFICAÇÃO BOTÂNICA

1.1 - Nota histórica (1)

Tal como a vida das próprias plantas também a classificação botânica se foi desenvolvendo e evoluindo ao longo dos tempos.

O "Pai" da botânica terá sido Theophrastus de Eresus ($\approx$ 370-285 a.C.) (2), que tanto quanto se saiba foi o primeiro a apontar as diferenças essenciais entre Mono e Dicotiledóneas no seu tratado "Historia Plantarum".

Os seus livros - "Historia Plantarum" e "Causæ Plantarum" - só cerca do ano de 1430 foram traduzidos do grego para o latim (3).

Na realidade, durante muitos séculos as plantas continuaram a ser estudadas quase só pelas suas aplicações na Agricultura e na Medicina, o que provavelmente não teria sucedido se a obra de Theophrastus não tivesse ficado "prisioneira da língua".

Contudo o "Pai" da botânica moderna foi sem dúvida Carl Linnæus, natural de Råshult, uma pequena aldeia de Småland, na Suécia, onde nasceu a 23 de Maio de 1707.

A sua obra mais celebrada, não só pelo mérito que lhe é inerente, mas também porque foi escolhida em 1905 como ponto de partida para a moderna nomenclatura botânica, é, sem dúvida, "Species Plantarum", publicada em 1753.

Lineu possuía qualidades de taxonomista fora do vulgar, não se limitando apenas a classificar as plantas, mas também animais e minerais; nem mesmo as doenças escaparam à sua paixão de classificador nato.

O que mais notabilizou o sistema classificativo que criou, denominado "sistema sexual", foi a "nomenclatura binominal" que usou. Antes de Lineu o nome de uma planta correspondia muitas vezes a uma pequena frase descritiva. Por exemplo, o *Ranunculus bulbosus* L. era designado por

Ranunculus foliis ovatis serratis, scaponudo unifloro .

É de referir que outros botânicos que o antecederam, como Bauhin, Ray, Tournefort, etc., haviam sugerido uma designação para as espécies composta por duas palavras, mas coube a Lineu a glória de pôr em prática a ideia e de adoptar a língua latina, para mais fácil compreensão de todos os cientistas.

Em "Species Plantarum" estão classificadas com a nomenclatura binominal cerca de 7300 espécies, cujas designações ainda hoje, em muitos casos, são adoptadas.

Muitos botânicos ilustres o antecederam e muitos outros se lhe seguiram e assim o número de sistemas de classificação que se foram desenvolvendo ao longo dos tempos é hoje considerável.

No entanto, os que comandam as atenções da comunidade científica que se dedica a este ramo do saber são os de Bentham e Hooker e de Engler e Prantl:- o primeiro, escrito entre 1862-83, ainda antes de Darwin ter proposto a sua teoria evolucionista, isto é, quando o dogma da constância das espécies dominava a biologia; o segundo, publicado entre 1887-98 em "Die Naturlichen Pflanzenfamilien", quando a teoria de Darwin começava a ser generalizadamente aceite.

Do ponto de vista filogenético, estes trabalhos têm merecido os maiores elogios por parte dos mais conceituados botânicos quer europeus quer norte-americanos.

Ao longo dos séculos os diversos sistemas de classificação utilizados pelos taxonomistas basearam-se, fundamentalmente, nos caracteres morfológicos das plantas.

Com os avanços tecnológicos do nosso tempo foi possível encarar e desenvolver outros meios que permitem uma mais segura classificação botânica, tendo em conta que, pelo menos em parte, cada um dos sistemas existentes apresenta imperfeições (4).

Neste contexto, o contributo que hoje qualquer um de nós possa dar, utilizando a tecnologia do século XX, será válido se concorrer para um melhor

enquadramento botânico das espécies que, felizmente, ainda povoam a Terra.

Assim, são de inegável interesse as pesquisas cariológicas (3), pois certamente contribuirão para o esclarecimento de problemas taxonómicos que os botânicos enfrentaram no passado e com que ainda hoje se confrontam.

O desenvolvimento da fitoquímica também abriu novas perspectivas neste campo e assim é que a quimiotaxonomia é hoje de relevante importância na sistemática das plantas.

A aplicação da química à taxonomia (5) está em fase de expansão, não podendo por isso avaliar-se plenamente a extensão da sua contribuição que, por certo, no futuro será considerável.

Hegnauer (4), ainda recentemente, a propósito da quimiotaxonomia das plantas superiores, afirmava: "inevitavelmente todos os sistemas de classificação existentes são, em parte, imperfeitos. Nalguns casos os caracteres químicos podem ser muito úteis".

De facto (6), a quimiotaxonomia não difere, fundamentalmente, da taxonomia clássica pois apenas utiliza características inteiramente diferentes - "características moleculares" - que podem ser usadas para elucidar situações de difícil resolução, como, por exemplo, as de índole filogenética, as quais os sistemas classificativos que assentam, essencialmente, nos caracteres morfológicos não esclarecem.

O interesse dos químicos e dos botânicos sistemáticos na relação entre os constituintes químicos e a classificação das plantas foi, praticamente, inexistente durante muito tempo, provavelmente, pela dificuldade dos primeiros em isolar e caracterizar compostos químicos elaborados pelas plantas. Nos finais do nosso século e como consequência dos métodos físico-químicos hoje disponíveis, a fitoquímica sofreu um grande incremento e, assim, os botânicos sistemáticos podem colher os "frutos" que os fitoquímicos vão colocando à sua disposição. Do desenvolvimento da profícua cooperação científica já existente entre fitoquímicos e taxonomistas resultará, certamente, um claro benefício para a taxonomia botânica. Na verdade, o passado recente

aponta para um promissor futuro da quimiotaxonomia.

Ao terminarmos esta resenha histórica, gostaríamos de dar a palavra a R. D. Gibbs, transcrevendo na íntegra as frases com as quais encerra o 3º capítulo da obra "Chemical Plant Taxonomy" (6):

"O historiador, ao olhar para trás, não deixa de prestar atenção ao tempo presente, e (como é humano) gosta de se interrogar sobre o futuro. Se é prudente abstém-se de escrever à cerca do futuro, porém, muitas vezes pode estar, razoavelmente, certo de algumas das suas características.

Neste caso estou certo: que o ritmo será acelerado; que à medida que o percurso se torne mais fácil e rápido mais e mais plantas serão investigadas; que à medida que as técnicas de identificação, isolamento e caracterização se aperfeiçoem, cada vez mais compostos químicos serão descobertos; que a automatização será necessária para processar o vasto volume de informação resultante de toda esta actividade.

Será um mundo melhor para o quimiotaxonomista?"

Desde a publicação de "Historia Plantarum" por Theophrastus muitas páginas brilhantes foram escritas por outros tantos insígnies botânicos e no século XX um dos muitos "volumes" da história da taxonomia das plantas é, em cada dia, mais e mais enriquecido pela INVESTIGAÇÃO FITOQUÍMICA.

1.2 - Sistemática e Caracteres Botânicos das *Cyperaceæ*

As 2ªs. edições da Flora de Portugal de Pereira Coutinho (7) e da Flora Portuguesa de Gonçalo Sampaio (8), embora datando a primeira de 1939 e a segunda de 1947, são as Floras Portuguesas mais modernas de que dispomos, já que a Nova Flora de Portugal de João Amaral Franco não se encontra ainda editada na totalidade.

Será pois necessário recorrer à Flora Europeia (9), obra de incontestável valor e que engloba a flora de Portugal Continental e Insular, já que as duas primeiras publicações citadas não respondem às exigências actuais. E isto porque, ou utilizam em grande parte uma nomenclatura inapropriada, ou não incluem *taxa* existentes no nosso país até então não descobertos, ou não identificados.

De facto, e reportando-nos à família das *Cyperaceæ*, plantas sobre as quais irá versar este trabalho, encontramos em Pereira Coutinho (7) onze espécies do género *Cyperus* e dez em Gonçalo Sampaio (8), enquanto que a Flora Europeia inscreve quinze espécies de *Cyperus* existentes no nosso país.

Em consonância com a Flora Europeia, a família das *Cyperaceæ* pertence à ordem das *Cyperales* sendo aliás a única família desta ordem que, segundo Trease (10), está amplamente distribuída pelo Globo.

Contudo, a classificação desta família pelos métodos botânicos clássicos torna-se difícil e nem sempre precisa, pelo facto de muitos *taxa* destas plantas apresentarem uma extrema redução das suas partes florais (11), como Harborne e col. (12) acentuam em trabalho de índole quimiotaxonómica, recentemente publicado: "... espera-se aplicar os resultados obtidos a estudos taxonómicos da família, pois são de particular interesse os caracteres químicos, num grupo por vezes de difícil classificação, se se atender apenas aos caracteres morfológicos."

As delimitações dos vários géneros constituem ainda motivo de discordância entre os mais conceituados taxonomistas que não chegam a acordo quanto à classificação destas plantas. E assim é, que Kükenthal (13) afirma existirem 606 espécies do género *Cyperus*, distribuídas pelas regiões tropicais e temperadas de todo o mundo, enquanto que para Trease (10) este número é de 550.

Para os níveis taxonómicos supra-género, e de acordo com o sistema de Engler, podemos utilizar a seguinte classificação (4, 10):

Divisão - *Angiospermæ*

Classe - *Monocotyledoneæ*

Ordem - *Cyperales*

Família - *Cyperaceæ*

As *Cyperaceæ* (9) são ervas geralmente glabras e rizomatosas. Caules geralmente duros e muitas vezes trigonais. Folhas muitas vezes graminóides, algumas vezes reduzidas às bainhas. Flores polinizadas pelo vento, hermafroditas ou unissexuais, cada uma na axila de uma gluma e reunidas em espiguetas uni-multifloras. As espiguetas solitárias ou agregadas em inflorescências várias, muitas vezes bractéolas e muitas vezes com uma ou mais glumas vazias. Perianto ausente ou composto de sedas (mais raramente escamas). Usualmente 2 ou 3 estames com anteras fixas na base. Estilete simples; 2 ou 3 estigmas. Ovário unilocular, com um óvulo solitário erecto. Aquénio geralmente com 2 ou 3 ângulos. Sementes endospermicas.

1.2.1 - Características e Enquadramento Taxonómico do Género *Cyperus*

Seria fastidioso enumerar as características dos diferentes géneros de *Cyperaceæ*, mas é óbvio que o devemos fazer em relação ao género *Cyperus*, já que o nosso estudo foi feito sobre espécies a ele pertencentes.

Estas plantas (9) são anuais, bienais ou perenes. Caules roliços ou trigonais, folhosos. Inflorescências de espiguetas reunidas em umbelas ou fascículos, bractéolas. Espiguetas uni-multifloras, roliças ou comprimidas. Glumas dísticas ou, mais raramente, reunidas em espiral. Flores hermafroditas; perianto ausente. 1 a 3 estames. 2 a 3 estigmas. Aquénio lenticular, plano-convexo ou trigonal, sem uma base do estilete persistente.

Kükenthal (13) considera o género *Cyperus* como pertencente à Tribo *Cypereæ*, Subfamília *Scirpoideæ* e à Família *Cyperaceæ*.

Como níveis taxonómicos infra-género e até à espécie utiliza, entre outros, as seguintes categorias taxonómicas:

Subgénero, Parte, Secção e Espécie.

1.2.2 - Classificação das Espécies em Estudo e Sinonímia

Das espécies do género *Cyperus* existentes no nosso país trabalhámos com oito:

A- Género - *Cyperus* (L.) C. B. Clarke

Subgénero I - *Eucyperus* (Griseb.) C. B. Clark

Parte 2 - *Pycnostachys* C. B. Clarke

Secção 22 - *Bobartia*

Espécie - *C. capitatus* Vandelli

B- Género - *Cyperus* (L.) C. B. Clarke

Subgénero I - *Eucyperus* (Griseb.) C. B. Clarke

Parte 2 - *Pycnostachys* C. B. Clarke

Secção 19 - *Fusci* Kunth.

Espécie - *C. difformis* L.

C- Género - *Cyperus* (L.) C. B. Clarke

Subgénero I - *Eucyperus* (Griseb.) C. B. Clarke

Parte 2 - *Pycnostachys* C. B. Clarke

Secção 14 - *Luzuloidei* Kunth.

Espécie - *C. eragrostis* Lam.

D- Género - *Cyperus* (L.) C. B. Clarke

Subgénero I - *Eucyperus* (Griseb.) C. B. Clarke

Parte 1 - *Choristachys* C. B. Clarke

Secção 7 - *Esculenti* Kükenth.

Espécie - *C. esculentus* L.

E- Género - *Cyperus* (L.) C. B. Clarke

Subgénero III - *Pycneus* (P. Beauv.) C. B. Clarke

Parte 2 - *Zonati* C. B. Clarke

Secção 4 - *Flavescentes* Kükenth.

Espécie - *C. flavescentis* L.

F- Género - *Cyperus* (L.) C. B. Clarke

Subgénero I - *Eucyperus* (Griseb.) C. B. Clarke

Parte 2 - *Pycnostachys* C. B. Clarke

Secção 19 - *Fusci* Kunth.

Espécie - *C. fuscus* L.

G- Género - *Cyperus* (L.) C. B. Clarke

Subgénero I - *Eucyperus* (Griseb.) C. B. Clarke

Parte 1 - *Choristachys* C. B. Clarke

Secção 6 - *Rotundi* C. B. Clarke

Espécie - *C. longus* L.

H- Género - *Cyperus* (L.) C. B. Clarke

Subgénero I - *Eucyperus* (Griseb.) C. B. Clarke

Parte 1 - *Choristachys* C. B. Clarke

Secção 6 - *Rotundi* C. B. Clarke

Espécie - *C. rotundus* L.

A cada uma destas espécies corresponde um maior ou menor número de sinónimos que compilamos no quadro I. Ao consultá-lo apercebemo-nos das dificuldades que enfrentaram e ainda enfrentam quantos têm de lidar com esta matéria.

O Código Internacional de Nomenclatura Botânica, de 1972, impõe regras que vão no sentido de obstar a um conjunto de discrepâncias que vinham a ocorrer praticamente desde Lineu, na designação e classificação dos diferentes *taxa*.

Esta uniformização de nomenclatura é de todo conveniente, não só para os botânicos, mas também para os fitoquímicos, pois só se poderão entender, entre si, se os vocábulos usados por uns significarem o mesmo para os outros.

QUADRO I

SINONÍMIA DAS ESPÉCIES ESTUDADAS ^(a)

<i>C. capitatus</i> Vandelli	<i>C. difformis</i> L.	<i>C. eragrostis</i> Lam.
<i>C. aegyptiacus</i> Gloxin	<i>C. complanatus</i> Forsk.	<i>C. declinatus</i> Moench.
<i>C. macrorrhizus</i> Nees	<i>C. holoschocinoides</i> Jan.	<i>C. vegetus</i> Willd.
<i>C. schoenoides</i> Griseb.	<i>C. protractus</i> Link.	<i>C. monandrus</i> Roth.
<i>C. mucronatus</i> Mabilie	<i>C. oryzetorum</i> Stendel.	<i>C. ochrocephalus</i>
<i>C. kalli</i> Murbeck	<i>C. Goeringii</i> Stendel.	Stend.
<i>Schoenus mucronatus</i> L.	<i>C. lateriflorus</i> Torr.	<i>C. prionotropis</i> Stend.
<i>Schoenus maritimus</i> Lam.		<i>C. glaber</i> Pourr.
<i>Scirpus kalli</i> 3 ·Alpini Forsk.		<i>C. gracilis</i> J. Buch.
<i>Mariscus mucronatus</i>		<i>C. Buchananii</i> Kirk.
Gaertner		<i>C. serrulatus</i> S. Wats.
<i>Galilea mucronata</i> Parl.		<i>C. vegetus</i> α - <i>obtusangulus</i> O. Ktze
<i>Chlorocyperus aegyptiacus</i>		<i>Eucyperus vegetus</i>
Rikli		Palla
		<i>C. depressus</i>
		Moench. ^(b)

(a) - op. cit. (13); (b) - op. cit. (9)

QUADRO I

SINONÍMIA DAS ESPÉCIES ESTUDADAS (a)

<i>C. esculentus</i> L.	<i>C. flavescens</i> L.	<i>C. fuscus</i> L.
<i>C. aureus</i> Ten.	<i>C. flavescens</i> Pall.	<i>C. ferrugineus</i> Forsk.
<i>C. melanorhizus</i> Del.	<i>C. poaeformis</i> Pursh.	<i>C. Haworthii</i> S. F.
<i>C. hydra</i> H. B. K.	<i>C. xanthimus</i> Presl.	Gray
<i>C. nervosus</i> Roem.	<i>C. pallidus</i> Kit ex Kanitz	<i>C. Forskalii</i> Dietr.
<i>C. Tenorii</i> Presl.	<i>C. abyssinicus</i> Schweinf.	<i>C. fuscus a nigricans</i>
<i>C. Tenorianus</i> Roem.	<i>C. Durandii</i> Boeck.	Neilr.
e Schult.	<i>Pycrus flavescens</i>	<i>C. fuscus-ater</i> γ
<i>C. Sieberianus</i> Link.	Reichb.	Litwinowi Meinsh.
<i>C. pallidus</i> Savi.	<i>Chlorocyperus flavescens</i>	<i>C. cyprius</i> Post
<i>C. damiettensis</i> A. Dietr.	Rikli	<i>Eucyperus fuscus</i>
<i>C. retusus</i> Nees.	<i>Distimus flavescens</i> Raf.	Rikli
<i>C. scirpoides</i> R. Br. ex		<i>C. calidus</i> A. Kerner ^(b)
Hochst.		<i>C. virescens</i> Hoffm. ^(b)
<i>C. Buchananii</i> Boeck.		
<i>C. esculentus b-aureus</i>		
Richter.		
<i>C. Fenzelianus</i> C. B. Clarke		
<i>Chlorocyperus aureus</i> Palla		
<i>Picrus esculentus</i> (L.) Hayek. ^(b)		

(a) - op. cit. (13); (b) - op. cit. (9)

QUADRO I

SINONÍMIA DAS ESPÉCIES ESTUDADAS (a)

<i>C. longus</i> L.	<i>C. rotundus</i> L.	
<i>C. procerus</i> Marsch.- -Bieb ex Georgi	<i>C. odoratus</i> Osbeek.	<i>C. pallescens</i> Loscos et Pardo
<i>C. hybridus</i> Hausskn.	<i>C. hexastachyos</i> Rottb.	<i>C. stoloniferus</i> var.
<i>C. longus x rotundus</i> Hausskn.	<i>C. ferrugineus</i> Forsk.	<i>pallidus</i> Boeck.
<i>C. longus</i> A. eu-longus Aschers et Graebner.	<i>C. tetrastachyos</i> Desf.	<i>C. herbicavus</i> Meliss.
<i>Chlorocyperus longus</i> Palla	<i>C. esculentus</i> Savi.	<i>C. proteinolepis</i> Boeck.
	<i>C. hydra</i> Michx.	<i>C. longus</i> Boeck.
	<i>C. olivaris</i> Targ.-Tozz.	<i>C. purpureovariegatus</i> Boeck.
	<i>C. radicosus</i> Sibth. et Smith	<i>C. rotundus</i> Koorders
	<i>C. patulus</i> M. Bieb.	<i>Chlorocyperus</i> <i>rotundus</i> Palla
	<i>C. agrestis</i> Willd. ex Link.	<i>Pycneus rotundus</i> (L.) Hayek. ^(b)
	<i>C. rubicundus</i> Willd.	
	<i>C. maritimus</i> Bojer	
	<i>C. leptostachyus</i> Griff.	
	<i>C. curvatus</i> Llanos.	
	<i>C. laevissimus</i> Stend.	
	<i>C. micreilema</i> Stend.	

(a) - op. cit. (13); (b) - op. cit. (9)

1.3 - Nomes Vernáculos e Usos Tradicionais (14, 15, 16)

A família das *Cyperaceæ* encontra-se mais ou menos disseminada por todo o mundo, pelo que as diferentes populações indígenas das várias regiões do Globo utilizam estas plantas quer com fins medicinais, quer como alimento, quer mesmo nos rituais tribais de iniciação sexual e magia, desde tempos remotos.

No nosso país, junça é o nome vernáculo genericamente utilizado para designar várias espécies do género *Cyperus* e muito particularmente o *C. longus* L., vulgarmente conhecido como junça-ordinária, junça-de-cheiro ou albafor. Esta espécie, bem conhecida dos agricultores, é altamente prejudicial aos prados, sendo mesmo considerada uma praga nos meios agrícolas.

Para a tribo Zulu já o *C. longus* L. tem aplicação medicinal no tratamento de doenças do estômago, principalmente nas crianças.

Os tubérculos de *C. rotundus* L., em Portugal Continental conhecido pelos nomes vernáculos de juncinha, junça-brava, junça-de-conta e na Ilha da Madeira por coquinho, são utilizados na alimentação de suínos.

Por toda a península indiana o tubérculo fresco é aplicado nos seios, sob a forma de pasta ou emplastro quente, com fins galactogénicos. É também utilizado para o tratamento de úlceras da pele. O nome vernáculo desta espécie é barik-moth em concani e bimbal em marata. No continente asiático são múltiplos os usos que as populações dão a esta planta. Na Indochina administram-na às mulheres durante o parto; no Vietnam usam-na como diurético, emenagogo e como remédio para cefaleias. Mas em Africa também tem várias aplicações, sendo, por exemplo, utilizado em Tripoli o seu tubérculo na forma de pasta, em doenças cardíacas, ou queimado para perfumar o ambiente. Esta espécie é bem conhecida quer em Cabo Verde, onde possui as designações vernáculas de vista e jégé em crioulo, quer em Angola país onde o nome vulgar é ndanda em kimbundu.

O *C. esculentus* L., denominado junça-doce nos Açores, coquinho na Madeira e junça-de-comer, junquinha-mansa, junquinha-avelanada, junça-mansa, juncinha-avelanada e junça-doce no Continente, tem larga utilização na Europa e em África. Assim, os espanhóis preparam uma bebida muito apreciada a partir da chufa, designação dada ao rizoma da planta. Um pouco por toda a Europa os tubérculos são utilizados tanto na alimentação humana como na dos suínos. Na África também é muito usada, sendo conhecida entre os zulus pelo nome de intsikane. Os zulus mascam as raízes para alívio da indigestão, especialmente quando este distúrbio é acompanhado de mau hálito. As raparigas desta etnia que pretendam uma menstruação antecipada, comem uma papa na qual introduzem uma mão cheia de raízes fervidas. Um pouco por toda a África Ocidental os tubérculos são usados na alimentação das populações locais. Em Cabo Verde os nativos conhecem-na por potona em crioulo e em Angola por nkau, kingamba, tehiguamba, etc.. Os rizomas são vendidos nos mercados da Costa do Ouro sob o nome de tiger-nut, sendo esta parte edível da planta muito procurada pelos apreciadores. Contudo, não são só os europeus e os africanos que lhe atribuem virtudes alimentares ou curativas. Os chineses utilizam-na como estimulante estomacal, sedativo e tónico.

Para além das utilizações alimentares e medicinais, estas plantas têm aplicações muito diversas.

Assim, na Índia o *C. malaccensis* Lam. - loho - e o *C. tagetiformis* Roxb. - sâvo loho ou bârik em concani - são utilizados para a confecção de esteiras e o último é também usado para o fabrico de papel.

Curiosamente, o antecessor do papel, o papiro, obtém-se precisamente de uma *Cyperaceæ* - o *C. papyrus* L.

Em Angola o *C. flabelliformis* Rottb., designado por njinje ou ji-jinje em kimbundu, e o *C. mutans* Vahl., que no mesmo dialecto recebe o nome de ntole, tole ou intole, são aproveitados pelos indígenas para o fabrico de

esteiras, tapetes, cestos e outros artefactos semelhantes e característicos do seu artesanato.

Já as tribos Sotho do Sul utilizam o *C. fastigiatus* Rottb., cujo nome vernáculo é mothoto, como ingrediente de uma preparação utilizada para afastar as trovoadas e tempestades. Esta mesma receita é usada no primeiro dia das cerimónias de iniciação sexual.

Os zulus preparam uma mistura de raízes de várias espécies de *Cyperus* com outras plantas, que administram como remédio para a impotência e esterilidade.

Por sua vez, as raparigas mpondo preparam o leito nupcial com uma espécie pertencente à família das *Cyperaceæ*.

Na América do Sul, concretamente na região amazónica, os nativos preparam um extracto bruto de rizomas de *C. corymbosus* Rottboll, vulgarmente conhecido por piri-piri, que utilizam com fins abortivos.

São inúmeras as aplicações que os autóctones das várias regiões do Globo dão a estas plantas e fastidioso seria enumerá-las com mais pormenor num texto desta índole.

1.4 - Bibliografia

- 1 - HUTCHINSON, J. - "The Families of Flowering Plants", 3ª edição, Oxford University Press, 1973.
- 2 - RAY, P. M.; STEEVES, T.A.; FULTZ, S.A. - "Botany", CBS College Publishing, Philadelphia, 1983.
- 3 - FERNANDES, A. - "Os Portugueses e o Mundo - Conferência Internacional: Contribuições Portuguesas para o Progresso da Taxonomia Botânica", Vol. IV, Ed. Fundação Engº António de Almeida,

Porto, 1985.

- 4 - HEGNAUER, R. - Phytochemistry, 25(7), 1519-1535, 1986.
- 5 - STREET, H. E. (Ed.) - "Essays in Plant Taxonomy", Academic Press, London, 1978.
- 6 - SWAIN, T. (Ed.) - "Chemical Plant Taxonomy", Academic Press, London, 1963.
- 7 - COUTINHO, A. X. P. - "FLORA DE PORTUGAL", (2ª edição) de R. T. Palhinha, Bertrand (Irmãos) Lda, Lisboa, 1939.
- 8 - SAMPAIO, G. - "Flora Portuguesa" (2ª edição) de A. Pires de Lima, Imprensa Moderna Lda, Porto, 1947.
- 9 - TUTIN, T. G. et al. (Eds) - "Flora Europae", vol. V, Cambridge University Press, London, 1980.
- 10 - TREASE, G. E.; EVANS, W. C. - "Pharmacognosy", 12ª edição, Baillière Tindall, London, 1983.
- 11 - ALLAN, R. D.; WELLS, R. J.; MACLEOD, J. K. - Phytochemistry, 17, 263-266, 1978.
- 12 - HARBORNE, J. B.; WILLIAMS, C. A.; WILSON, K. L. - Phytochemistry, 24, 4, 751-766, 1985.
- 13 - KUKENTHAL, G. - "Das Pflanzenreich", IV. 20 . (101. Heft), H. R. Engelmann (J. Cramer), Neudruck, 1956.

- 14 -WATT, J. M.; BREYER-BRANDWIJK, M. G. - "Medicinal and Poisonous Plants of Southern and Eastern Africa", 2ª edição, E & S Livingstone Ltd., Edinburg, 1962.
- 15 -FEIJÃO, R. O. - "Elucidário Fitológico", Vol. II e III, Instituto Botânico de Lisboa, 1961 e 1963.
- 16 - GARBARINO, J. A.; GAMBARO, V.; CHAMY, M. C. - Journal of Natural Products, 48, 2, 323-325, 1985.

2 - INVESTIGAÇÕES ANTERIORES SOBRE BENZOQUINONAS DE *CYPERACEÆ* (1, 2, 3)

As quinonas são dicetonas derivadas de compostos aromáticos, com estrutura $O=C-(C=C)_n-C=O$, estando os dois grupos carbonilo situados no mesmo ou em diferentes anéis.

As benzoquinonas naturais, muito particularmente as "bioquinonas", ocupam lugar de relevo em muitos processos metabólicos, quer no reino animal, quer no reino vegetal. De facto, ubiquinonas e plastoquinonas existem em células e tecidos de microrganismos, plantas superiores e animais, incluindo o homem, desempenhando papel importante como transportadores de electrões.

Mais de noventa benzoquinonas foram já obtidas de seres vivos, tendo as plantas superiores e os fungos fornecido a maior quantidade. Exceptuando as "bioquinonas", as restantes benzoquinonas elaboradas pelas plantas encontram-se distribuídas por cerca de vinte famílias. Uma delas é, evidentemente, a das *Cyperaceæ*.

Nas plantas florais, e, para além das "bioquinonas", as outras benzoquinonas localizam-se, maioritariamente, nas raízes, rizomas, lenhos ou cascas, existindo, contudo, noutros tecidos. Contribuem muito pouco para a coloração natural da planta, pois de facto, ainda que possam estar presentes nas folhas, flores e frutos, estão normalmente mascaradas por outros pigmentos.

Os estudos fitoquímicos realizados nas ultimas décadas em espécies pertencentes a esta família têm-se centrado no isolamento e identificação de outros compostos que não benzoquinonas, tais como (4): óleos voláteis, taninos, ácidos fenólicos, flavonóides, sesquiterpenóides, etc.

Para além de um extenso trabalho de pesquisa e identificação levado a cabo por uma equipa de investigadores australianos da Universidade de James Cook (5), sobre mais de 100 espécies pertencentes a 29 géneros, e de um outro,

de dimensões mais modestas, realizado por Bureau e col. (6), mas este apenas sobre 2 espécies pertencentes ao mesmo género, tanto quanto indicam os dados bibliográficos de que dispomos, nada mais foi publicado no que concerne a benzoquinonas extraídas de *Cyperaceæ*.

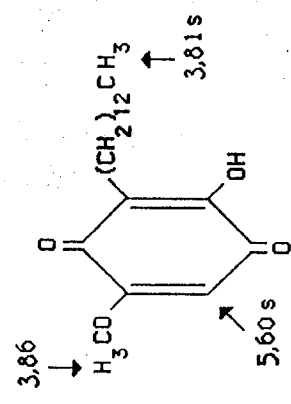
É de realçar o facto de esta família elaborar tão considerável número de benzoquinonas e de tipo tão diversificado — alquil-, alcenil-, furano-, furanopirano- e flavanonoquinonas — como aliás Thomson (7) assinala.

Nos quadros II a VIII, além das respectivas fórmulas de estrutura e da indicação da espécie de que foram isoladas, procuramos reunir as características físicas e espectrais mais importantes destes compostos.

O trabalho realizado por Allan e col. possibilitou a estes investigadores a obtenção de dados que lhes permitiram fazer duas sugestões principais, de índole taxonómica (5): a transposição do género *Remirea* da subfamília *Rhynchosporoideæ* para a subfamília *Scirpoideæ* e a manutenção das secções do género *Cyperus*, descritas por Kukenthal, com alterações na colocação de algumas espécies nessas secções.

QUADRO II

Alquil-benzoquinonas

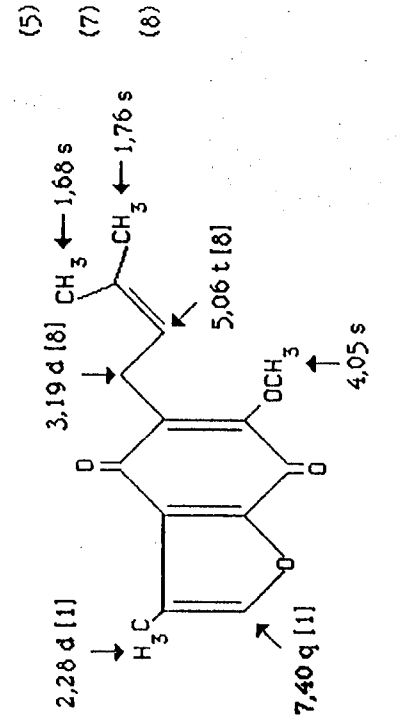
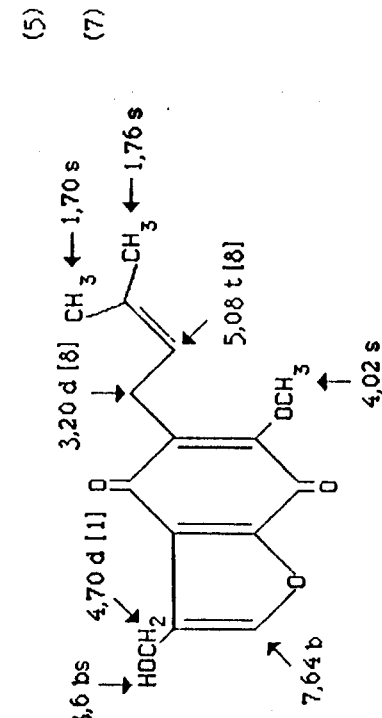
ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ máx. nm (log ε)	IV [KBr] ν máx. cm ⁻¹	ESPECTRO de MASSA m/e (I ₂)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ	B I B L.
<i>Cyperus surinamensis</i> Rottb.	Éter metílico da Rapanona C ₂₀ H ₃₂ O ₄	90	287	3360 1630 1600 1200	338 M ⁺ +2 (9) 336 M ⁺ (41) 310 (5) 308 (30) 169 (40) 168 (100)		(6)

Alcenil-benzoquinonas

22

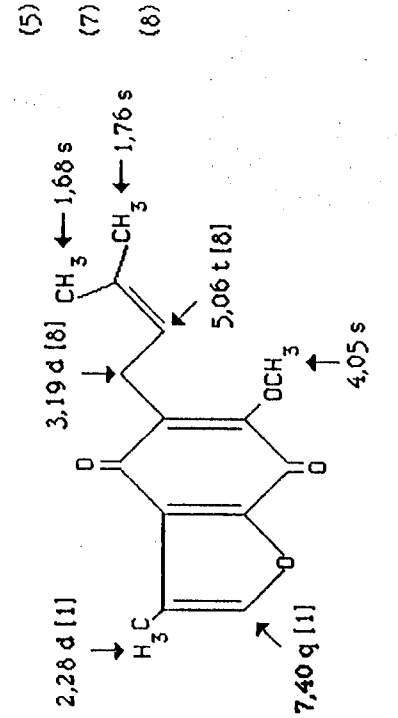
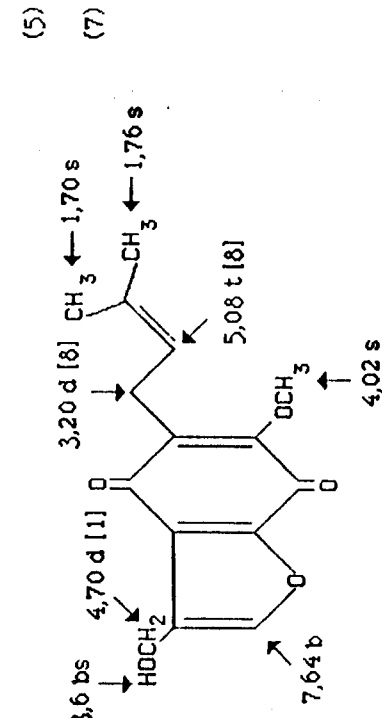
QUADRO IV

Furano-benzoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ máx (log ε)	IV [Nujol] ν máx cm ⁻¹	ESPECTRO de MASSA m/e (I%)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ [J]	B I B L
<i>Cyperus dietrichiae</i> var. <i>brevibracteatus</i> (Domin) Kükenth.	Breviquinona C ₁₅ H ₁₆ O ₄	60,5 - 61,5	265 (4,11) 318 (3,74) 498 (3,06)	1680 1660 1605	260 M ⁺ (100) 245 (78) 230 (42) 227 (42) 217 (62) 204 (16) 191 (14)		(5) (7) (8)
<i>Cyperus dietrichiae</i> var. <i>brevibracteatus</i> (Domin) Kükenth.	Hidrobrevi-quinona C ₁₅ H ₁₆ O ₅	69 - 69,5	266 (3,99) 314 (3,75) 418 (3,03)	3420 1675 1640	276 M ⁺ (16) 258 (100) 243 (23) 227 (20) 215 (28)		(5) (7)

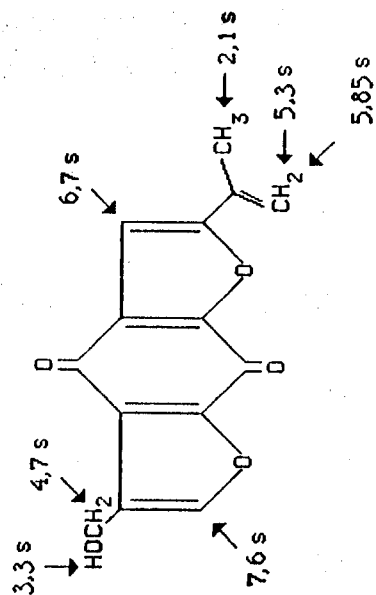
QUADRO IV

Furano-benzoquinonas

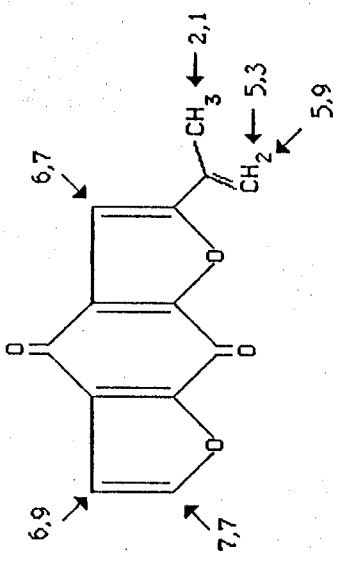
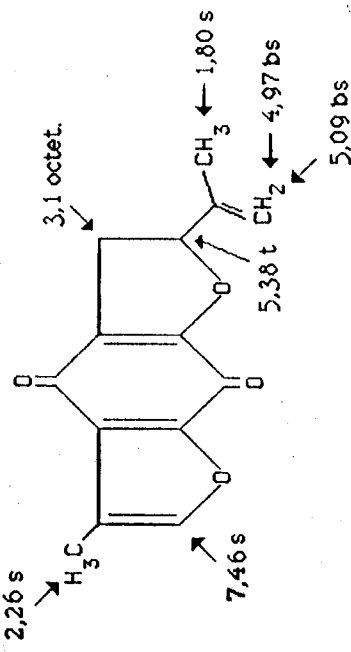
ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ nm máx (log ε)	IV [Nujol] ν cm ⁻¹ máx	ESPECTRO de MASSA m/e (I%)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ [J]	B I B L
<i>Cyperus dietrichiae</i> var. <i>brevibracteatus</i> (Domin) Kükenth.	Breviquinona C ₁₅ H ₁₆ O ₄	60,5 - 61,5	265 (4,11) 318 (3,74) 498 (3,06)	1680 1660 1605	260 M ⁺ (100) 245 (78) 230 (42) 227 (42) 217 (62) 204 (16) 191 (14)	 (5) (7) (8)	
<i>Cyperus dietrichiae</i> var. <i>brevibracteatus</i> (Domin) Kükenth.	Hidroxbrevi- quinona C ₁₅ H ₁₆ O ₅	69 - 69,5	266 (3,99) 314 (3,75) 418 (3,03)	3420 1675 1640	276 M ⁺ (16) 258 (100) 243 (23) 227 (20) 215 (28)	 (5) (7)	

QUADRO V di-Furano-benzoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ nm máx. (log ε)	IV [Nujol] ν cm ⁻¹ máx.	ESPECTRO de MASSA m/e (I%)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ	B I B L.
<i>Cyperus stoloniferus</i> Retz.	Hidroxipera- quinona C ₁₄ H ₁₀ O ₅	166 - 168	262 (4,62)	3420	258 M ⁺		(2)
<i>C. eragrostis</i> Lam.			347 (3,49)	1673			(5)
<i>C. vaginatus</i> R. Br.			473 (3,62)	1660 (sh)			(9)
<i>C. vaginatus</i> subesp. <i>gymnocaulus</i> (Stendel) Kükenth.							
<i>C. haspan</i> L.							
<i>C. subulatus</i> R. Br.							
<i>C. caniculis</i> (R. Br.) Boeck							
<i>C. decurposus</i> (R. Br.) F. Muell							
<i>C. asvaricus</i> Houtt.							
<i>C. cyperoides</i> (L.) O. Ktze.							



QUADRO V di-Furano-benzoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ nm máx. (log ε)	IV [Nujol] ν cm ⁻¹ máx.	ESPECTRO de MASSA m/e (I%)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ	B I B L.
<i>Cyperus compressus</i> L.	Demetilciper- quinona C ₁₃ H ₈ O ₄	136 - 138	Semelhante ao da Ciper- quinona	Não publicado	228 M ⁺ (100) 115 (16)		(2) (5) (9)
<i>C. aristatus</i> Rottb.							
<i>Cyperus Alopecuroides</i> Rottb.	Dihidrociper- quinona C ₁₄ H ₁₂ O ₄	113 - 114	275 (4,28)	1675	244 M ⁺ (66)		(2) (5) (6) (9)
<i>C. platystylis</i> R. Br.			334 (3,93)	1640	229 (40)		
<i>C. alternifolius</i> L.			463 (2,75)		216 (90)		
<i>C. surinamensis</i> Rottb.					214 (40)		
<i>Remirea maritima</i> Aubl.					201 (100)		
<i>Pimbristylis dichotama</i> L.					144 (20)		
					137 (23)		
					109 (68)		

QUADRO V

di-Furano-benzoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ máx. (log ε)	IV [Nujol] ν máx. cm ⁻¹	ESPECTRO de MASSA m/e (I%)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ [J]	B I B L.
<i>Cyperus alternifolius</i> L.	Tetrahidrociperaquinona A e B	A: 143 - 144	264 (3,66)	1685	248 M ⁺ +2 (30)		(5)
<i>Remirea maritima</i> Aubl.	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	B: 101 - 101,5	323 (4,36)	1640	246 M ⁺ (100)		(7)
			480 (2,50)	1625	233 (74)		(9)
			A e B (idênticos)	A e B (idênticos)	218 (60)		
					203 (92)	A e B (idênticos)	(5)
<i>Cyperus caninus</i> (R. Br.) Boeck	Conicaquinona	189 - 191	261 (4,35)	1691	244 M ⁺ (60)		(7)
	C ₁₃ H ₈ O ₅		316 (3,56)	1680	229 (100)		
			423 (3,48)	1668	173 (6)		
					43 (20)		
					42 (50)		
					A e B (idênticos)		

QUADRO VI

tetra-Furano-benzoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ _{máx} nm (log ε)	IV [Nujol] ν _{máx} cm ⁻¹	ESPECTRO de MASSA m/e (I%)	¹ HRMN (CDCl ₃) δ	B I B L.
<i>Cyperus caninus</i> (R. Br.) Boeck	Diciperaquí- nona A C ₂₈ H ₁₈ O ₈	280,5 - 282	233 (4,61) 257 (4,60) 338 (3,73) 462 (3,88)	1670	482 M ⁺ (80) 467 (100) 280 (8) 265 (7) 109 (17)		

QUADRO VI

tetra-Furano-benzoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ _{máx} nm (log ε)	IV [Nujol] ν _{máx} cm ⁻¹	ESPECTRO de MASSA m/e (I%)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ [J]	B I B L
<i>Cyperus coarctatus</i> (R. Br.) Boeck	Diciperaqui- nona B C ₂₈ H ₁₈ O ₈	248 - 249	230 (4,52) 257 (4,36) 286 sh (4,21) 335 (3,74) 466 (3,78)	1675 1670	482 M ⁺ (100) 467 (60) 439 (8) 280 (8) 267 (8) 216 (14) 109 (20)		(7)

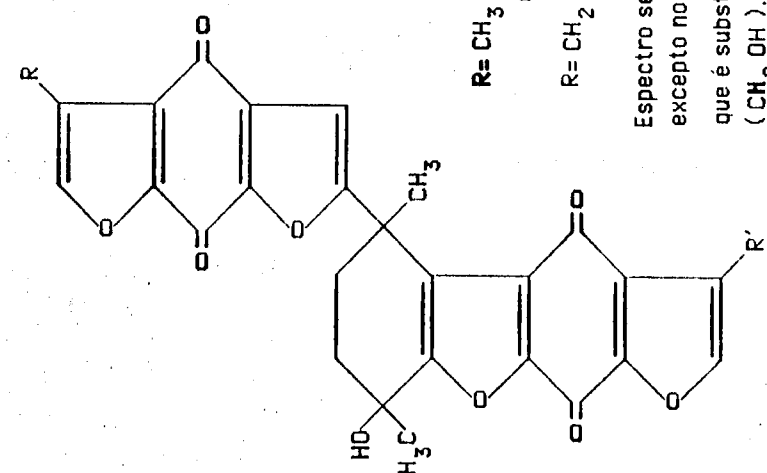
QUADRO VI

tetra-Furano-benzoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ nm máx (log ϵ)	IV [Nujol] $\hat{\nu}$ cm ⁻¹ máx	ESPECTRO de MASSA m/e (12)	¹ HRMN (C ₅ D ₅ N) δ	B I B L.
<i>Cyperus canalicus</i> (R. Br.) Boeck	Diciperaqui- nona C C ₂₈ H ₂₀ O ₉	280,5 - 282	229 (4,74) 256 (4,34) 285 (3,98) 333 (3,88) 449 (3,86)	3560 1685 1670	500 M ⁺ (10) 485 (20) 482 (95) 467 (100) 439 (4) 283 (20) 109 (22)		

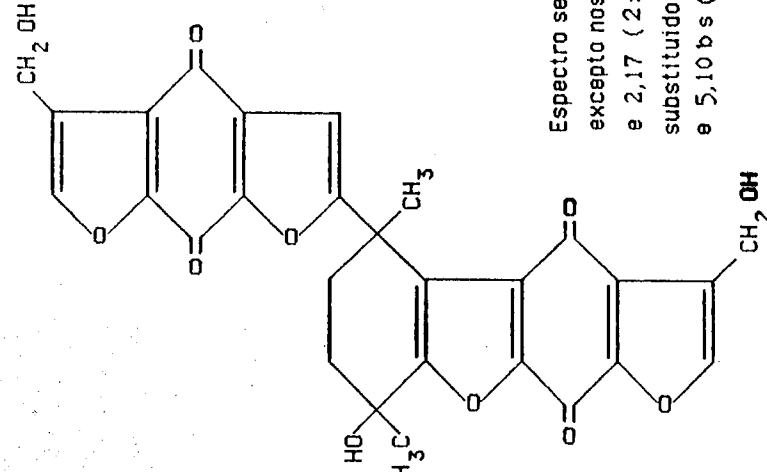
QUADRO VI

tetra-Furano-benzoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ nm máx. (log ϵ)	IV [Nujol] ν cm ⁻¹ máx.	ESPECTRO de MASSA m/e (I%)	¹ H RMN (C ₅ D ₅ N) δ	B I B L.
<i>Cyperus caazicus</i> (R. Br.) Boeck	Diciperaqui- nona D C ₂₈ H ₂₀ O ₁₀	206 - 210	229 (4,73) 257 (4,32) 288 (3,95) 333 (3,88) 452 (3,81)	3400 1670	516 M ⁺ (9) 498 (100) 483 (92) 467 (14) 295 (18) 204 (11) 109 (7)	 R = CH₃ e R' = CH₂ OH ou R = CH₂ OH e R' = CH₃ Espectro semelhante ao do C excepto no sinal δ 1,92 (CH₃) que é substituído por δ 5,00 bs (CH₂ OH).	

QUADRO VI

tetra-Furano-benzoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ máx. nm (log ϵ)	IV [Nujol] ν máx. cm ⁻¹	ESPECTRO de MASSA m/e (I ²)	¹ H RMN (C ₅ D ₅ N) δ	B I B L.
<i>Cyperus conicus</i> (R. Br.) Boeck	Diciperaqui- nona E C ₂₈ H ₂₀ O ₁₁	192 - 196	229 (4,72) 257 (4,32) 285 sh (3,96) 332 (3,89) 450 (3,81)	3400 1670	532 M ⁺ (6) 514 (68) 499 (44) 496 (34) 481 (34) 453 (14) 295 (14) 109 (5)		(7)

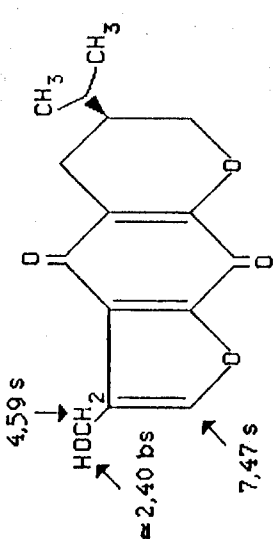
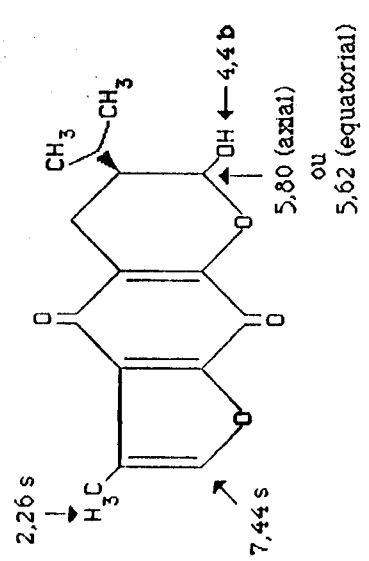
Espectro semelhante ao do C
excepto nos sinais δ 1,92
e 2,17 (2 x CH₃) que são
substituídos por δ 5,00 bs
e 5,10 bs (2 x CH₂ OH).

QUADRO VII

Furanopirano-benzoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ máx. (log ε)	IV [Nujol] ν máx. cm ⁻¹	ESPECTRO de MASSA m/e (I%)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ [J]	B I B L.
<i>Cyperus distans</i> L.	(3R) - Scabequinona C ₁₅ H ₁₆ O ₄	119 - 120	270 (3,95)	1695	260 M ⁺ (100)		(5)
<i>C. scaber</i> (R. Br.) Boeck			324 (3,86)	1645	245 (30)	2,26 d [1]	(7)
			434 (2,84)	1605	217 (80)	1,64 m	(8)
					192 (24)	2,70 d d [18; 4; 2,2]	
					189 (22)	1,02 d [6]	
					163 (22)	4,47 sext. [11; 4,6; 2,2]	
					70 (40)	3,78 t [11; 10]	
						2,16 d d [10; 18]	
						7,44 q [1]	
<i>Cyperus distans</i> L.	(3R) - Dihidro-scabequinona C ₁₅ H ₁₈ O ₄	140 - 141	311 (4,15)	1675	264 M ⁺ +2 (36)		(5)
<i>C. scaber</i> (R. Br.) Boeck			447 (2,38)	1650	262 M ⁺ (100)	1,32 d [7]	(7)
				1630	249 (20)	3,5 m	
				1600	247 (26)	4,74 t [10; 10]	
					219 (80)	4,2 d d [10; 6]	
					194 (46)		
					165 (32)		
					70 (34)		

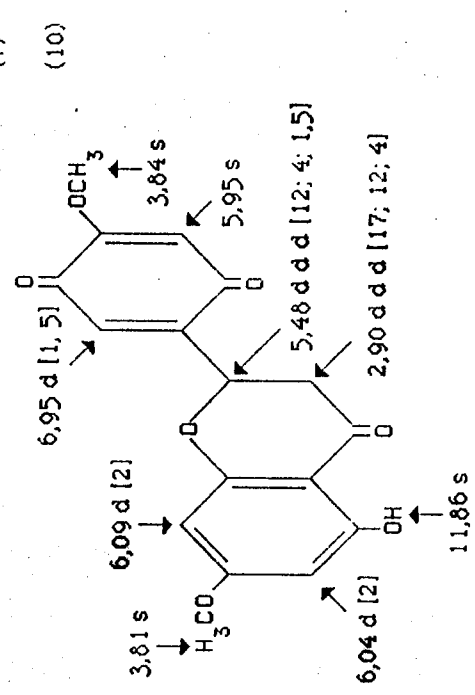
QUADRO VII Furanopirano-benzoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV λ nm máx. (log ϵ)	IV ν cm ⁻¹ máx.	ESPECTRO de MASSA m/e (1%)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ	B I B L.
<i>Cyperus distans</i> L. <i>C. scaber</i> (R. Br.) Boeck	(3R) - Hidroxi- scabequinona C ₁₅ H ₁₆ O ₅	87 - 89	[Etanol] 269 (4,00) 320 (3,89) 430 (2,78)	[Nujol] 3550 3220 1680 1645 1605	Não publicado		(7)
<i>Cyperus distans</i> L. <i>C. scaber</i> (R. Br.) Boeck	(3R) - Scabe- quinonol C ₁₅ H ₁₆ O ₅	137 - 139	[?] 268 324 431	[?] 3485 1675 1650 1615	Não publicado		(7)

QUADRO VIII

Flavanonoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ máx. nm (log ε)	IV [Nujol] ν cm ⁻¹ máx.	ESPECTRO de MASSA m/e (12)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ [J]	B I B L.
<i>Remirea maritima</i> Aubl.	Remerin C ₁₇ H ₁₄ O ₇	190 - 200 (dec)	288 (4,30)	1675	332 M ⁺ +2 (16)	(7)	
			340 sh (4,00)	1640	330 M ⁺ (100)	(10)	
				1600	329 (26)		
					314 (16)		
					167 (70)		
					166 (20)		
					164 (18)		
					69 (20)		



QUADRO VIII Flavanonoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ máx (log ϵ)	IV [Nujol] $\bar{\nu}$ cm ⁻¹ máx	ESPECTRO de MASSA m/e (1%)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ [J]	B I B L.
<i>Cyperus brevibracteatus</i>	Breverin C ₁₈ H ₁₆ O ₇	186 - 187	270 (4,21)	1670	346 M ⁺ + 2 (17)	(7)	
			289 (4,28)	1645	344 M ⁺ (100)	(10)	
			332 (3,60)	1630	343 (38)		
				1615	328 (38)		
				1600	315 (16)		
					181 (72)		
					180 (22)		
					166 (16)		
					164 (15)		
					86 (26)		
					84 (40)		

$R = CH_3, R' = H$
 $R = H, R' = CH_3$
 $R = CH_3, R' = CH_3$

QUADRO VIII

Flavanonoquinonas

ESPÉCIE	QUINONA	PONTO de FUSÃO °C	UV [Etanol] λ nm máx. (log ϵ)	IV [Nujol] $\bar{\nu}$ cm ⁻¹ máx.	ESPECTRO de MASSA m/e (13)	¹ H RMN (CDCl ₃) δ [J]	B I B L.
<i>Cyperus scaber</i> (R. Br.) Beck	Scaberin C ₁₉ H ₁₈ O ₇	184 (dec)	268 (4,31) 285 sh (4,22) 355 (3,67)	1675 1640 1600	360 M ⁺ +2 (36) 358 M ⁺ (100) 357 (20) 343 (62) 342 (95) 329 (15) 328 (24) 327 (45) 195 (72) 194 (14) 166 (54)	(7) (10)	

2.1 - Bibliografia

- 1 - MORTON, R.A. - "Biochemistry of Quinones", Academic Press, London, 1965.
- 2 - THOMSON, R.H. - "Naturally Occurring Quinones", 2ª edição, Academic Press, London, 1971.
- 3 - GOODWIN, T.W. (Ed.) - "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments", 2ª edição, Academic Press, Vol. I, 1976.
- 4 - TREASE, G. E.; EVANS, W. C. - "Pharmacognosy", 12ª edição, Baillière Tindall, London, 1983.
- 5 - ALLAN, R. D.; WELLS, R. J.; CORRELL, R. L.; MACLEOD, J. K. - Phytochemistry, 17, 263-266, 1978.
- 6 - BUREAU, L.; FOURNET, A.; BRUNETON, J. - Plantes médicinales et phytothérapie, XIX, 1, 17-21, 1985.
- 7 - THOMSON, R.H. - "Naturally Occurring Quinones III", Chapman and Hall, London, 1987.
- 8 - ALLAN, R. D.; DUNLOP, R. W.; KENDALL, M.J.; WELLS, R. J. - Tetrahedron Letters, 1, 3-5, 1973.
- 9 - ALLAN, R. D.; CORRELL, R. L.; WELLS, R. J. - Tetrahedron Letters, 53, 4669-4672, 1969.

10 - ALLAN, R. D.; WELLS, R. J.; MACLEOD, J. K. - Tetrahedron Letters, 1, 7-8,
1973.

3 - MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO DE BENZOQUINONAS

3.1 - Detecção (1, 2, 3)

Dispomos de uma série de testes baseados em reacções coradas que facilmente permitem a sua detecção no material em estudo.

Embora estas reacções não possam fornecer resultados absolutamente concludentes, são contudo de grande valia, sobretudo no início de uma investigação, já que apenas é necessária uma pequena quantidade de material vegetal ou mesmo um pouco de extracto bruto. Têm ainda a vantagem de poderem ser executadas em solução ou por pulverização dos cromatogramas.

Os testes de diagnóstico não dispensam, como é óbvio, os estudos aprofundados que subsequentemente serão levados a cabo, mas são, sem dúvida, um primeiro passo útil no longo caminho que constitui o percurso conducente à identificação destas substâncias.

a) Reacção de Bornträger

É uma reacção de fácil execução, pois basta, após extracção por maceração num solvente orgânico apropriado, juntar a este, depois de separado, solução de hidróxido de sódio, de potássio ou de amónio. Nestas condições a fase aquosa alcalina apresentar-se-á corada se existirem no extracto hidroxiquinonas. Este facto poderá constituir uma preciosa indicação da presença de quinonas num extracto bruto ou, após purificação e obtenção do espectro na zona do visível, contribuir para a elucidação do número e posição dos grupos hidroxilos presentes na molécula.

No Quadro IX são apresentadas as cores originadas por algumas hidroxi-p-benzoquinonas em solução alcalina e os respectivos máximos de absorção na região do visível.

QUADRO IX*

Benzoquinonas	Cor	Et OH
		$\lambda_{\text{máx.}}$ nm
2-hidroxi-5-metil-	vermelha	493
2,3-di-hidroxi-5,6-di-metil-	púrpura-azulada	522
2,5-di-hidroxi-	vermelha-azulada	505

*Valores referidos por THOMSON, R. H. - *op. cit.*(2), pág. 41.

Nos cromatogramas torna-se fácil detectar a presença de quinonas hidroxiladas por exposição dos mesmos aos vapores de amónia.

b) Reacção com nitrato de zircónio

Esta reacção dá indicação da presença de quinonas contendo grupos hidroxilo em átomos de carbono contíguos.

c) Reacção com o reagente de Shibata

As cores obtidas pela utilização do reagente de Shibata, solução metanólica a 0,5% de acetato de magnésio, constituem uma óptima ajuda na detecção de quinonas hidroxiladas.

d) Reacção de Craven-Kesting

Este ensaio destina-se a detectar quinonas não hidroxiladas, especialmente benzoquinonas e naftoquinonas, tendo-se, de início, admitido a necessidade da existência de, pelo menos, uma posição livre no anel quinonóide para que a reacção fosse positiva. Contudo, está hoje demonstrado que este facto não é imperativo, pois caso existam substituintes do tipo halogénio ou alcóxilo, o reagente removê-los-á. No entanto, é de notar que o teste de Craven-Kesting não permite estabelecer resultados satisfatórios com

hidroxiquinonas, já que a presença do grupo hidroxilo mascara a cor azul característica do ensaio.

Esta reacção baseia-se no facto de as quinonas sofrerem facilmente a adição de Michael, obtendo-se soluções intensamente coradas de azul (azul-esverdeadas ou violeta-azuladas) se a reacção é positiva.

e) Reacção com o azul de leucometileno

Este teste permite detectar benzoquinonas e naftoquinonas. Pulverizando os cromatogramas com este reagente as quinonas aparecem como manchas azuis em fundo branco.

f) Reacção com o ditionito de sódio

As benzoquinonas são compostos corados enquanto os quinóis respectivos são incolores ou menos intensamente corados, pelo que a obtenção de leuco-derivados por redução com ditionito de sódio em meio neutro ou alcalino, por simples agitação da solução ou por pulverização do cromatograma, seguida de fácil re-oxidação quer pelo oxigénio do ar, quer por outros processos, com reaparecimento da cor primitiva, permite distinguir as quinonas de outros compostos naturais que lhe estão próximos.

Convém, contudo, sublinhar que os leuco-compostos de benzoquinonas não hidroxiladas não se oxidam rapidamente pelo oxigénio do ar.

Para além do ditionito de sódio, podem utilizar-se com idênticos resultados outros redutores, dentre os quais destacamos o boroidreto de sódio, particularmente conveniente quando as reduções são seguidas espectrofotometricamente.

3.2 - Extracção

Detectada a presença de quinonas no material em estudo, procede-se à obtenção dos extractos brutos, para, depois da separação dos diversos constituintes e sua purificação, se executarem os ensaios que permitam conhecer as respectivas estruturas.

Para a extracção destes compostos utiliza-se, preferencialmente, um dos seguintes processos.

- Extracção em Soxhlet
- Extracção por maceração

3.2.1 - Extracção em Soxhlet

Submete-se o material vegetal, reduzido a pó, a extracções sucessivas em aparelho de Soxhlet com solventes de polaridade crescente.

Obtêm-se, assim, diversos extractos com composição diferente, uma vez que os solventes orgânicos dissolvem as substâncias com polaridades afins, o que permite um primeiro fraccionamento, ainda que grosseiro.

3.2.2 - Extracção por maceração

A outra via de extracção consiste na maceração do material vegetal em solvente orgânico apropriado.

Para a extracção de benzoquinonas o solvente mais usado é o clorofórmio. A maceração é executada, de preferência, com agitação por várias horas, separando-se o líquido extractivo por filtração. Repete-se esta operação o número de vezes necessário até que o solvente se apresente incolor ou fracamente corado.

Como é óbvio, o facto de se operar à temperatura ambiente, tem nítidas

vantagens em relação ao processo anterior, já que as quinonas são em muitos casos termo-sensíveis.

É necessário ter em conta que algumas quinonas são foto-sensíveis, pelo que é prudente manuseá-las ao abrigo da luz, muito especialmente quando se desconhece a sua identidade.

3.3 - Separação e Purificação

O fraccionamento dos extractos brutos é usualmente efectuado através de métodos cromatográficos.

A cromatografia em coluna, em placa e de alta pressão são sem dúvida os processos mais eficientes e mais comumente utilizados na separação e purificação de benzoquinonas.

Nos últimos anos a cromatografia líquida de alta pressão adquiriu lugar de destaque na separação e purificação de produtos naturais, já que as limitações ao seu uso, desde que se disponha da necessária aparelhagem, são muito reduzidas.

Após a separação cromatográfica recorre-se à cristalização, tendo em vista a obtenção da substância em estado de maior pureza.

3.4 - Critérios de pureza

Uma vez os compostos isolados deve fazer-se a confirmação de que eles se encontram num estado de pureza adequado.

Na verdade, através da cromatografia analítica, realizada em diferentes desenvolvimentos, do ponto de fusão e do espectro de absorção na região de IV, podemos desde logo fazer uma avaliação conveniente do grau de pureza da substância.

De facto, desde que os valores de R_f , o ponto de fusão e o espectro se mantenham inalterados, após repetidas cristalizações, é lícito considerar-se que

a substância está suficientemente pura, podendo então encetar-se o caminho da identificação.

3.5 - Bibliografia

- 1 - TREASE, G. E.; EVANS, W. C. - "Pharmacognosy", 12ª edição, Baillière Tindall, London, 1983.
- 2 - THOMSON, R. H. - "Naturally Occurring Quinones", 2ª edição, Academic Press, London, 1971.
- 3 - GOODWIN, T. W. (Ed.) - "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments", 2ª edição, Vol. 2, 1976.

4 - MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS NA IDENTIFICAÇÃO DE p-BENZOQUINONAS

Se no passado os métodos de análise utilizados na identificação de compostos obtidos a partir de produtos naturais eram, essencialmente, métodos químicos, actualmente usam-se cada vez 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 vantagens sobre as técnicas puramente químicas, principalmente quando se trata de produtos naturais, quase sempre difíceis de obter e, conseqüentemente, disponíveis apenas em quantidades diminutas.

Na verdade, estes métodos, para além de exigirem pequenas quantidades de substância, fornecem informações rigorosas acerca da estrutura das moléculas.

Os métodos instrumentais que vamos referir para a determinação estrutural das p-benzoquinonas são a espectrofotometria de ultravioleta-visível e de infravermelho, a espectrometria de ressonância magnética nuclear e a espectrometria de massa.

4.1 - Espectrofotometria de Ultravioleta-visível

A generalidade das p-benzoquinonas naturais contêm substituintes alquilo e/ou hidroxilo e/ou alcóxido, pelo que em termos práticos os seus espectros podem ser identificados por comparação com espectros de compostos conhecidos ou de compostos modelo (1).

Para este tipo de compostos as transições electrónicas que dão lugar a uma absorção na região UV-visível são, como se sabe, transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

4.1.1 - Análise dos espectros UV-visível da p-benzoquinona e seus derivados

Os espectros electrónicos de p-benzoquinonas têm sido amplamente analisados e discutidos ao longo dos últimos anos em numerosas publicações, sendo certo que para o químico que trabalha com produtos naturais são importantes as informações obtidas através de interpretações, por vezes empíricas, provenientes da compilação de dados dos muitos espectros já estudados (2).

No espectro da p-benzoquinona podem distinguir-se três zonas de absorção (2, 3, 4), arbitrariamente designadas por bandas 1, 2 e 3:

Banda 1: intensa, com $\lambda_{\text{máx.}}$ cerca de 240 nm e ϵ aproximadamente 20000.

Banda 2: média, com $\lambda_{\text{máx.}}$ cerca de 285 nm e ϵ aproximadamente 300.

Banda 3: muito fraca, situando-se na região do visível (410-500 nm) e ϵ próximo de 100.

No quadro X pode observar-se a posição espectral destas três bandas em diferentes solventes.

QUADRO X

MÁXIMOS DE ABSORÇÃO (nm) DA p-BENZOQUINONA*

SOLVENTE	BANDA 1		BANDA 2		BANDA 3	
	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\log \epsilon$
Hexano	240	4,29	276	2,53	410-476	1,14-1,04
Ciclo-hexano	243	4,2	282	2,8	430	1,2
Tetracloreto de carbono	250	4,17	282	2,51	432-454	1,22
Clorofórmio	246	4,42	288	2,50	439	1,35
Dioxano	238	4,25	286	2,4	455	1,2
Água	246	4,33	296	2,49	425	1,33
Etanol	242	4,26	285	2,6	434-454	1,26-1,22

*Valores referidos por MORTON, R. A. - *op. cit.* (3), pág. 31

A introdução de substituintes (5) no núcleo produz alterações na localização das bandas, alterações estas que dependem não só do número e localização dos substituintes mas, também, da sua natureza. Assim, a introdução (6) de um primeiro substituinte promove o deslocamento batocrómico (< 10 nm) da banda 1, que por vezes se desdobra e exibe dois picos tendo, aproximadamente, a mesma intensidade ($\epsilon \approx 20000$).

Por sua vez, a banda 2 sofre deslocamentos batocrómicos mais pronunciados do que a banda 1. De facto, se o substituinte for o radical metilo o deslocamento para o vermelho será da ordem dos 27 nm, para o etilo 30 nm, para o metoxilo 69 nm e para o hidroxilo 81 nm, valores obtidos em soluções clorofórmicas.

No que concerne à intensidade desta banda, ela apresenta, na maioria dos casos, valores de ϵ inferiores a 1000.

Por seu lado, a banda 3, quando existe, sofre pequenas alterações. Todavia, quando o deslocamento da banda 2 é grande, a banda 3 porque é bastante fraca, é mascarada pela sobreposição daquelas. O quadro XI mostra o que acabamos de expor.

Convém ainda realçar que as ligações de hidrogénio entre o carbonilo e o hidroxilo, quando existem, não têm muito significado devido à diluição a que se trabalha.

À medida que o número de substituintes vai aumentando, vão-se verificando alterações no posicionamento das bandas de absorção, sem que se possam tirar conclusões definitivas para fins de identificação. Porém, e como se pode observar no quadro XII, é possível obter algumas indicações úteis. Por exemplo, no que diz respeito à banda 2, o efeito de um segundo grupo metilo é maior para os compostos 2,3-dissubstituídos, sendo certo que, quando dois substituintes idênticos não estão em posições contíguas, o segundo exerce muito menor efeito do que o primeiro (7).

No quadro XIII mostram-se as posições de $\lambda_{\text{máx.}}$ de p-benzoquinonas di e poli-substituídas com diferentes substituintes, sendo uma vez mais evidente o facto de haver maior deslocamento da banda 2 quando as posições 2 e 3 estão ocupadas.

Se estivermos em presença de uma p-benzoquinona desconhecida, muito contribuirá para a sua melhor identificação a comparação espectral com compostos modelo cuja estrutura já é conhecida.

QUADRO XI

MÁXIMOS DE ABSORÇÃO (nm) DE ALGUMAS 1,4-BENZOQUINONAS MONO-SUBSTITUÍDAS*

SOLVENTE	BANDA 1		BANDA 2		BANDA 3	
	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\log \epsilon$
Substituinte: -CH ₃						
Hexano	244-250	4,4-4,33	304	2,79	430-453	1,3
Ciclo-hexano	245	4,3	308	2,8	428	1,4
Clorofórmio	249-255	4,33-4,27	315	2,8	436	1,38
Etanol	246	4,14	312	2,77	429-438	1,27-1,3
Substituinte: -C ₂ H ₅						
Hexano	244	4,37	307	2,93	434-455	1,53
Clorofórmio	248-256	4,3-4,29	318	2,95	437-472	1,53
Substituinte: -C ₁₂ H ₂₅ ; -C ₁₄ H ₂₉ ; -C ₁₆ H ₃₃ ; -C ₁₈ H ₃₇						
A única modificação importante diz respeito à Banda 3 cuja intensidade sobe para o dobro.						
Substituinte: -OH						
Clorofórmio	256	4,14	369	3,07		
Tetracloreto de carbono	253	4,2	372	2,57		
Substituinte: -OCH ₃						
Hexano	248	4,02	343	3,04		
Clorofórmio	254	4,26	357	3,21		
Tetracloreto de carbono	254	4,18	351	3,27		

*Valores referidos por MORTON, R. A. - *op. cit.* (3), pág. 36

QUADRO XII

MÁXIMOS DE ABSORÇÃO (nm) DE ALGUMAS 1,4-BENZOQUINONAS DI-SUBSTITUÍDAS*

SOLVENTE	BANDA 1		BANDA 2		BANDA 3	
	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\log \epsilon$
Substituintes: 2,3-Di-metil-						
Hexano	246~252	4,23-4,15	327	3,03	435	1,38
Clorofórmio	250~257	4,26-4,20	337	3,05	425	1,55
Etanol	248-254	4,22-4,2	334	2,60	432	1,48
Substituintes: 2,5-Di-metil-						
Hexano	249-256	4,34-4,30	305	2,45	437	1,35
Clorofórmio	255~262	4,36-4,32	310	2,45	432	1,45
Etanol	251	4,28	310	2,50	435	1,4
Substituintes: 2,6-Di-metil-						
Hexano	250-255	4,3-4,27	307	2,5	433	1,35
Clorofórmio	255	4,29	319	2,54	429	1,45
Etanol	253	4,29	317	2,54	426	1,32
Substituintes: 2,5-Di-hidroxi-						
Clorofórmio	256	4,14	369	3,07		
Tetracloroeto de carbono	253	4,2	372	2,57		
Substituintes: 2,3-Di-metoxi-						
Clorofórmio	254	4,17	398	3,17		
Substituintes: 2,5-Di-metoxi-						
Clorofórmio	278-284	4,37-4,38	370	2,48		
Substituintes: 2,6-Di-metoxi-						
Clorofórmio	287	4,28	377	2,78		

*Valores referidos por MORTON, R. A. - *op. cit.* (3), pág. 37

Por vezes, procedimento tão simples como a obtenção do espectro em solução alcoólica alcalina basta para evidenciar a presença de uma hidroxip-benzoquinona, devido ao marcado deslocamento da absorção para o visível.

QUADRO XIII

MÁXIMOS DE ABSORÇÃO (nm) DE ALGUMAS 1,4-BENZOQUINONAS COM DIFERENTES SUBSTITUINTES*

COMPOSTO	SOLVENTE	BANDA 1		BANDA 2	
		$\lambda_{\text{máx.}}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\log \epsilon$
2-Metoxi-3-metil-	CCl_4	254	4,12	374	3,13
2-Metoxi-5-metil-	CHCl_3	264	4,32	365	2,88
2-Metoxi-6-metil-	CCl_4	263	4,23	355	2,97
2-Metoxi-3,5-dimetil-	CCl_4	264	4,23	382	2,91
2-Metoxi-3,6-dimetil-	CCl_4	265	4,15	376	2,89
2-Metoxi-5,6-dimetil-	CCl_4	269	4,30	355	2,60
2-Metoxi-3,5,6-trimetil-	CCl_4	271	4,24	390	2,59
2-Hidroxi-5-metil-	CHCl_3	268	4,21	380	2,87
2-Hidroxi-5,6-dimetil-	CHCl_3	272	4,30	378	2,46
2-Hidroxi-3-metil-	CHCl_3	255	4,17	396	3,16
2-Hidroxi-3,5-dimetil-	CHCl_3	263	4,30	402	2,94
2-Hidroxi-3,6-dimetil-	CHCl_3	266	4,24	402	2,94
2-Hidroxi-3,5,6-trimetil-	CHCl_3	272	4,29	409	2,65
		280	4,30		

*Valores indicados por MORTON, R.A. - *op. cit.* (3), pág. 38

É ainda de referir que as p-benzoquinonas apresentam espectros de UV-visível que se distinguem, facilmente, dos das o-benzoquinonas que aliás são compostos naturais raros. De facto, os espectros das o-benzoquinonas mostram três bandas de absorção que se comparadas com as dos isómeros *para* se situam a maiores comprimentos de onda e são de menor intensidade (1).

4.2 - Espectrofotometria de infravermelho

A localização das bandas de absorção características dos diferentes grupos funcionais é a base para a interpretação destes espectros; todavia, essa interpretação é amplamente baseada em relações empíricas assentes numa extensa compilação de dados.

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

Pode, pois, obter-se informação útil acerca dos grupos característicos de uma molécula orgânica através da posição, intensidade e forma das bandas de IV. Todavia, diversos factores podem afectar qualquer um destes parâmetros, sendo de destacar os factores intramoleculares, como a conjugação e ligações de hidrogénio.

4.2.1 - Absorções características das p-benzoquinonas

Os espectros (8) devem ser obtidos de preferência a partir de soluções em solventes inertes, nos quais as forças intermoleculares são de negligenciar.

Porém, devido à fraca solubilidade das quinonas nos solventes convenientes, os espectros obtidos no estado sólido são hoje de aceitação generalizada. Para corroborar a afirmação anterior, atente-se no facto de a 2,5-di-hidroxi-p-benzoquinona apresentar a banda do carbonilo, em solução, a 1642 cm^{-1} e no estado sólido a 1615 cm^{-1} . Este afastamento é devido à existência de ligações de hidrogénio intermoleculares que no estado sólido não são de negligenciar.

No estudo dos espectros de absorção de IV das p-benzoquinonas há uma zona cuja observação cuidadosa é indispensável. Essa região corresponde às vibrações de alongamento do grupo carbonilo. A absorção a 1669 cm^{-1} (em solução) é a absorção normal para um cetona $\alpha\beta\text{-}\alpha'\beta'$ di-insaturada (9).

Nesta região (8, 10) podem observar-se duas zonas distintas. Na primeira, compreendida entre cerca de $1550\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ e atribuída às vibrações de alongamento $\text{C}=\text{C}$, as p-benzoquinonas, em geral, apresentam uma banda e por vezes mais do que uma, cuja intensidade é aumentada pela presença de substituintes. Na segunda, de $1620\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$, apresentam uma ou duas bandas muito intensas devidas ao alongamento $\text{C}=\text{O}$. Os substituintes mais comuns nas benzoquinonas naturais são, como já referimos, os grupos alquilo, alcoxilo e hidroxilo.

Observando o quadro XIV pode constatar-se que:

- a banda ou bandas de vibração de alongamento da ligação $\text{C}=\text{O}$ situam-se a ν mais altos do que os da ligação $\text{C}=\text{C}$.
- a introdução de substituintes dadores de electrões (alquilo, metoxilo, hidroxilo) deslocam a absorção correspondente ao alongamento $\text{C}=\text{O}$ para menores ν .
- as ligações de hidrogénio baixam a frequência de absorção do grupo $\text{C}=\text{O}$.
- as vibrações de alongamento da ligação $\text{C}=\text{C}$ são deslocadas para maiores ν por introdução de substituintes alquilos.

- as bandas de alongamento C=C nos três compostos hidroxilados situam-se a valores de ν ligeiramente menores do que os alquil compostos do mesmo tipo e grau de substituição e a sua intensidade aumenta consideravelmente sendo as bandas quase tão fortes como as do alongamento C=O.

Embora a posição das bandas de absorção das ligações C=O e C=C seja muito importante, por si só, não chega para caracterizar uma quinona.

QUADRO XIV

REGIÃO CARACTERÍSTICA DOS ESPECTROS DE IV DE ALGUMAS p-BENZOQUINONAS*

Benzoquinona	$\bar{\nu}_{(C=C)}=1550-1620\text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{(C=O)}=1620-1700\text{ cm}^{-1}$
1,4-benzoquinona	1592 (m)	1664 (F)
2-metil-1,4-benzoquinona	1595 (m)	1664 (F)
2,3-dimetil-1,4-benzoquinona	1603 (m)	1661 (F)
2,5-dimetil-1,4-benzoquinona	1613 (F)	1642 (F);1667 (F)
5-hidroxi-2-metil-1,4-benzoquinona	1605 (F)	1629 (F);1656 (F)
2-metil-5-metoxi-1,4-benzoquinona	1608 (F)	1653 (F);1681 (F)
2,6-dimetil-1,4-benzoquinona	1613 (m)	1653 (F)
2,3,5-trimetil-benzoquinona	1620 (m)	1650 (F)
5-hidroxi-2,3,1,4-benzoquinona	1610 (F)	1629 (inf.);1658 (F)
3-hidroxi-2,5-dimetil-1,4-benzoquinona	1563 (m);1610 (F)	1634 (F);1658 (F)

*Valores referidos em J. Am. Chem. Soc. *op. cit.* (10), pág. 651.

Espectros obtidos no estado sólido.

F - forte

m - média

inf. - inflexão

Uma outra área do espectro de IV de grande importância é a que corresponde ao alongamento da ligação -O-H do hidroxilo. A sua absorção situa-se na zona de cerca de $3\ \mu\text{m}$.

As quinonas naturais quelatadas são numerosas e podem ser reconhecidas pelo deslocamento da banda de absorção do carbonilo, simultaneamente com o deslocamento da banda do hidroxilo, para menores frequências, ou mesmo pela completa ausência desta banda (11).

Para a observação dos grupos característicos mais importantes e mais frequentes interessa, sobretudo, o exame da região de cerca de $1550\text{-}3300\ \text{cm}^{-1}$, sendo óbvio que a análise de todo o espectro é sempre imprescindível.

A região do espectro compreendida entre 910 e $1430\ \text{cm}^{-1}$ é normalmente rica em bandas de absorção e inflexões, contendo absorções provocadas pelas vibrações de alongamento e de flexão. Daí que esta região de "impressão digital" seja altamente selectiva pois de facto se a impressão digital apresentar diferenças, relativamente a um padrão, pode afirmar-se, com segurança, não se tratar do mesmo composto.

Existem outras zonas do espectro onde os diferentes grupos substituintes revelam absorção característica, pelo que é possível estabelecer correlações valiosas em termos de diagnóstico. A título de exemplo, refira-se que as benzoquinonas com um átomo de hidrogénio isolado ligado ao núcleo apresentam, normalmente, uma banda média ou forte em $880\text{-}910\ \text{cm}^{-1}$, mas se existirem dois átomos de hidrogénio adjacentes, verificar-se-á a presença de uma banda de absorção de intensidade média ou forte em $805\text{-}840\ \text{cm}^{-1}$ (12).

A região de vibrações de deformação por flexão da ligação C-H, situada em $650\text{-}1000\ \text{cm}^{-1}$, é outra área do espectro a analisar cuidadosamente. Assim, uma absorção localizada perto de $720\ \text{cm}^{-1}$ (13) é causada por vibrações de deformação por flexão do grupo $-(\text{CH}_2)_n-$ para $n \geq 4$.

Substituintes alquílicos de cadeia média ou longa provocam o aparecimento de bandas de absorção próximo de 2920 , 2840 , 1455 e $1380\ \text{cm}^{-1}$ (metilo) cm^{-1} (14, 15).

Em benzoquinonas com substituintes do tipo olefínico o aparecimento de uma banda de absorção média ou forte a 690 cm^{-1} é sinal claro de uma dupla ligação em posição "cis", enquanto que a localização da banda a 970 cm^{-1} é característica de uma posição "trans" (16,17,18).

O espectro de IV encerra informações úteis para uma correcta elucidação estrutural do composto em análise, mas não é senão uma das técnicas a que o químico recorre e, felizmente, outras existem de tão grande ou maior valia para a confirmação da hipótese de estrutura do composto em causa.

Uma dessas técnicas analíticas é a espectrometria de ressonância magnética nuclear.

4.3 - Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear Protónica (19, 20, 21, 22, 23)

A ressonância magnética nuclear protónica é um método de grande utilidade na identificação de substâncias puras, não podendo, por si só, substituir outros métodos mais antigos, tais como o IV ou UV, mas complementando-os de forma valiosa.

Existem atlas e sistemas computadorizados de espectros de $^1\text{HRMN}$, o que permite comparar amostras desconhecidas com padrões, pelo que a $^1\text{HRMN}$ constitui um precioso método de diagnóstico.

Da observação de um espectro de $^1\text{HRMN}$ pode colher-se um conjunto de informações muito úteis acerca da molécula em estudo, quer de natureza qualitativa quer quantitativa, dentre as quais destacamos:

a) o número de sinais indica-nos quantas "espécies" de protões diferentes há na molécula;

b) as posições dos sinais informam-nos acerca do ambiente electrónico de

cada "espécie" de próton;

c) as intensidades dos sinais revelam-nos quantos prótons de cada "espécie" existem na molécula;

d) o desdobramento do sinal diz-nos da vizinhança química do próton em causa.

Como se vê, a partir da utilização do valor do desvio químico, da integração dos sinais obtidos e do valor das constantes de acoplamento, a $^1\text{HRMN}$ oferece-nos preciosas informações.

Dos espectros realizados em aparelhos de baixa resolução (60 MHz) passou-se, com o avanço tecnológico dos últimos anos, aos espectros obtidos em aparelhos de alta resolução (200, 300, 500 MHz) com uma evidente melhoria de resultados.

Uma vez que a $^1\text{HRMN}$ é actualmente uma técnica de rotina em estudos estruturais de moléculas orgânicas, encontram-se na literatura inúmeros dados referentes aos valores do desvio químico de p-benzoquinonas, alguns dos quais compilamos no quadro XV.

QUADRO XV

VALORES DE δ , RELATIVAMENTE AO TMS, OBSERVADOS EM $^1\text{HRMN}$
(60 MHz) DE p-BENZOQUINONAS*

p-Benzoquinonas	H-2	H-3	H-5	H-6	Restantes posições
p-Benzoquinona (a)	6,72	6,72	6,72	6,72	-
2-Metil (a)	-	6,58(m)	6,70(m)	6,70(m)	Me-2,07 (d)
2,6-Dimetil (a)	-	6,50(m)	6,50(m)	-	Me-2,03 (d)
2-Metil-5-isopropil (a)	-	6,55(q)	-	6,47(d)	Me-2,02 Isopropil-3,00(m)
2,6-Dimetoxi (b)	-	5,86(m)	5,86(m)	-	OMe-3,84
2-Metoxi-5-metil (a)	-	5,74	-	6,40(q)	Me-1,98(d) OMe-3,74
2,3-Dimetoxi-5-metil(a)	-	-	-	6,26(q)	Me-1,95(d) OMe-3,90;3,88

*Valores referidos por GOODWIN, T. W. - *op. cit.*(1), pág. 224

(a) Em CCl_4

(b) Em CHCl_3

4.4 - Espectrometria de massa (24, 25, 26)

A espectrometria de massa veio nos últimos cinquenta anos — o protótipo dos modernos espectrómetros de massa foi construído em 1940 por Nier — permitir um notável avanço na identificação e elucidação estrutural de novas moléculas.

Dentre as várias aplicações analíticas da espectrometria de massa, sem dúvida a sua utilização para a determinação de estruturas é das mais importantes. É uma aplicação que data da década de cinquenta e hoje de uso

generalizado, na determinação de massas moleculares, na detecção da presença de certos grupos funcionais, etc., permitindo, assim, deduzir a estrutura molecular de um composto.

Um espectro de massa consiste num registo em gráfico ou em tabela de um conjunto de sinais representando cada um deles um fragmento iónico do composto em análise. Esses sinais são ordenados de acordo com os respectivos valores da relação massa/carga. O fragmento com valor de m/e mais elevado é, normalmente, o ião molecular (M^+), cuja massa representa a massa molecular da substância em análise.

Através da determinação exacta da massa molecular, só possível em aparelhos de alta resolução, pode estabelecer-se a sua fórmula molecular. Analogamente, através da determinação da massa exacta dos vários fragmentos é possível fazer a previsão de uma estrutura para o composto em estudo. Ao sinal mais intenso, que se designa por pico base, atribui-se arbitrariamente o valor 100. As intensidades dos restantes sinais são-lhe referidas em percentagem.

Uma das grandes vantagens da espectrometria de massa, tanto do ponto de vista analítico como na investigação da estrutura de compostos orgânicos, é a pequena quantidade de substância que exige. Nos aparelhos modernos são necessárias quantidades da ordem dos décimos de miligrama ou mesmo dos microgramas, chegando aos nanogramas nas técnicas de ionização suave recentemente surgidas.

4.4.1 - Espectros de massa das p-benzoquinonas

Uma característica comum a estes espectros é a existência de picos correspondentes à perda de uma ou duas moléculas de monóxido de carbono. Nos espectros das benzoquinonas o pico correspondente ao ião molecular é normalmente intenso, sendo, com frequência, o pico base.

Para o anel quinonóide das p-benzoquinonas os principais processos de

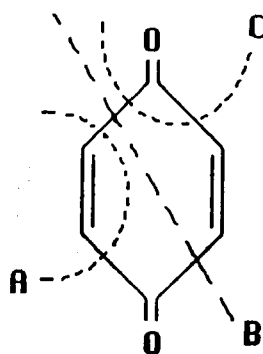
fraccionamento são os seguintes (27):

FRAGMENTAÇÕES

A = $M^+ - 26$, m/e 82

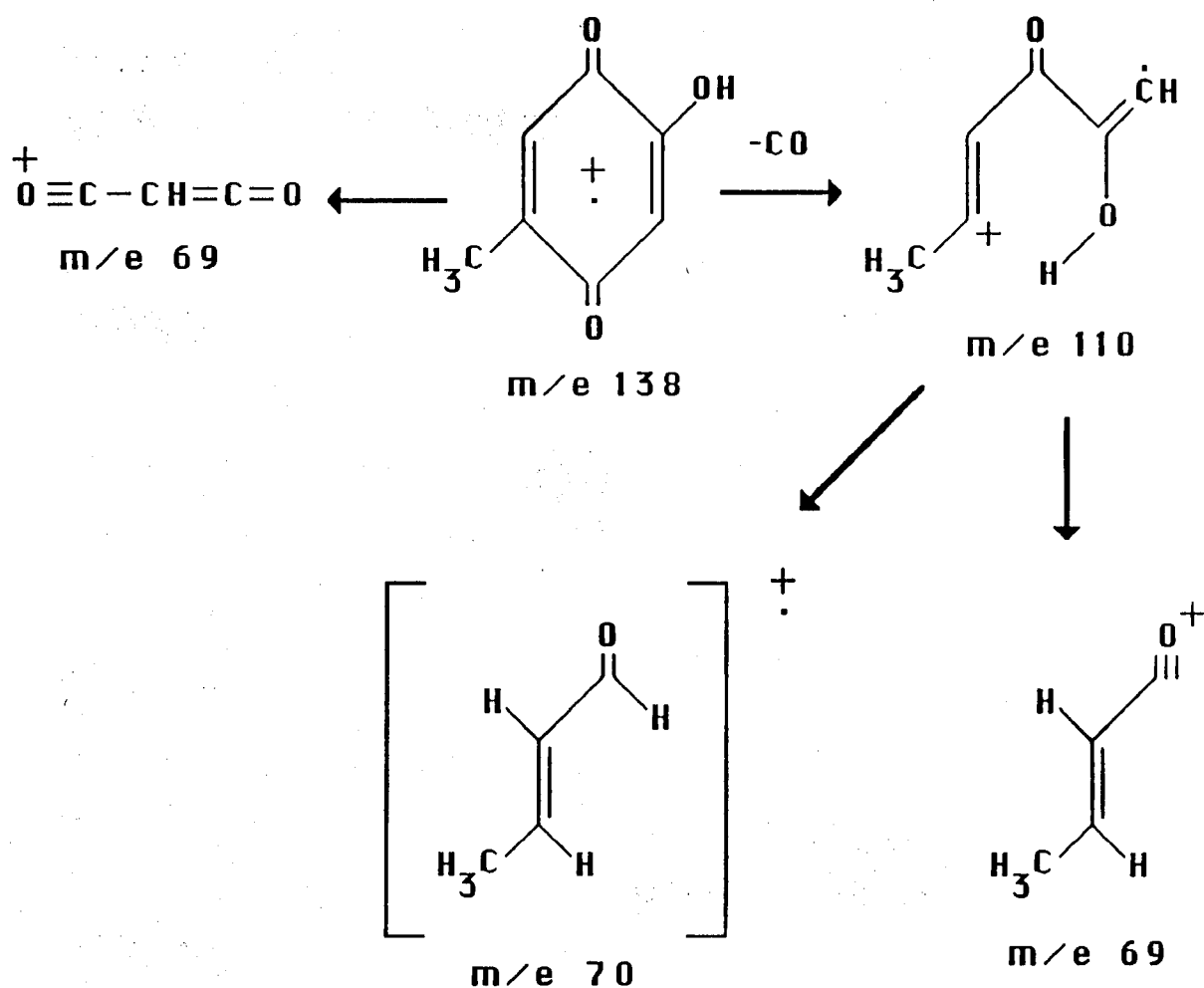
B = $M^+ - 54$, m/e 54

C = $M^+ - 28$, m/e 80



O fragmento A corresponde a $M^+ - C_2H_2$, o B a $M^+ - C_2H_2CO$ e o C a $M^+ - CO$. A perda de duas moléculas neutras de CO com formação do ião ciclobutadieno é, também, um modo comum de fraccionamento destes compostos. Nas p-benzoquinonas assimetricamente substituídas como, por exemplo, na 2,3-di-metil-p-benzoquinona, a fragmentação A conduz à eliminação de um fragmento neutro correspondente ao acetileno mais substituído e do mesmo modo na fragmentação B é eliminado o fragmento neutro mais altamente substituído.

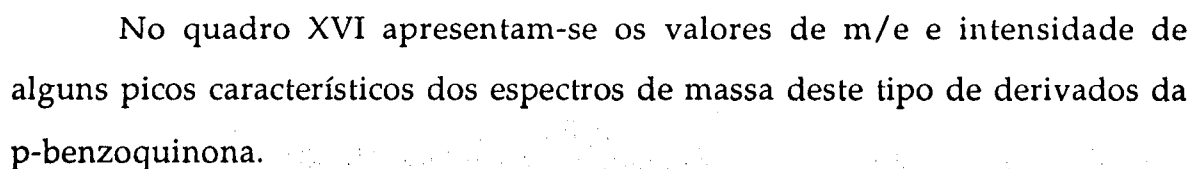
Uma característica que distingue os espectros das benzoquinonas hidroxiladas resulta do facto da fragmentação C ser acompanhada por um rearranjo de hidrogénio. Assim, e de acordo com R. Thomson (28), compostos como a 2-hidroxi-5-metil-1,4-benzoquinona, sofrem a seguinte fragmentação:



O pico a m/e 70 resulta de uma dupla transferência de hidrogénio, enquanto que o pico a m/e 69 recebe a contribuição em 40% de C_3HO_2^+ — fragmento que surge frequentemente nos espectros de compostos onde existe o sistema $-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}-$ sendo os restantes 60% devidos à fragmentação do ião m/e 110, como mostra o esquema anterior.

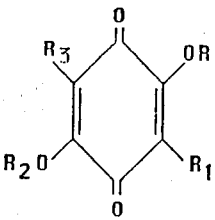
As 1,4-benzoquinonas, frequentemente, originam picos $M+2$ cuja intensidade é maior do que a resultante da abundância isotópica relativa. Na origem destes picos estaria a água como fornecedora de hidrogénio, o potencial redox destes compostos ou ainda, nalguns casos, uma transferência de

Os espectros de compostos derivados da p-benzoquinona do tipo hidroxi(metoxi) alquil-p-benzoquinona apresentam picos razoavelmente intensos devidos a iões resultantes de clivagem benzílica (32, 33), iões estes que correspondem a fragmentos quinónicos e hidroquinónicos. Assim, e a título de exemplo, os espectros de massa de quinonas tais como a embelina, a bovinona, etc., apresentam, entre outros, picos a valores de m/e 153, 154 e 155 atribuídos aos fragmentos (a), (b) e (c), respectivamente (34, 35).

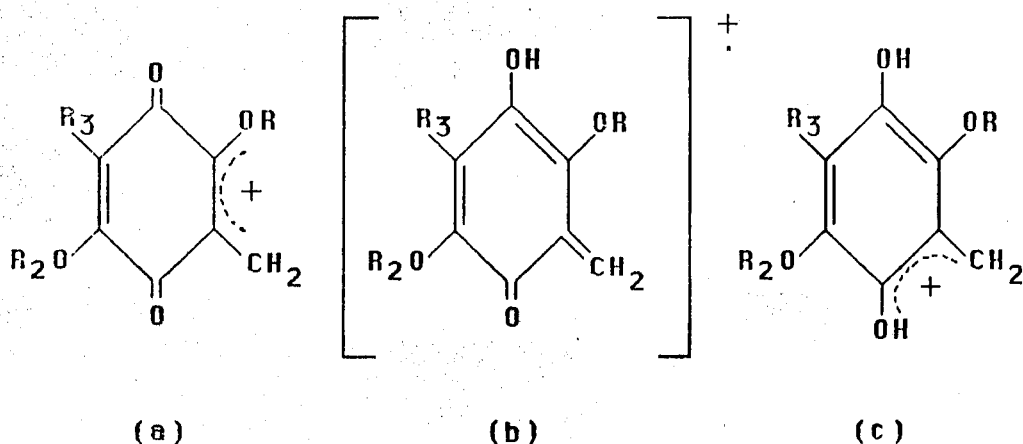


QUADRO XVI

ALGUNS PICOS CARACTERÍSTICOS DOS ESPECTROS DE MASSA DE DERIVADOS DA p-BENZOQUINONA*

		<u>m/e (intensidade relativa em %)</u>				
		(a)	(b)	(c)	M ⁺	M+2
Embelina	R ₁ =C ₁₁ H ₂₃ R=R ₂ =R ₃ =H	153 (26)	154 (100)	155 (38)	294 (30)	
Rapanona	R ₁ =C ₁₃ H ₂₇ R=R ₂ =R ₃ =H	153 (28)	154 (100)	155 (40)	322 (31)	
Éter metílico da rapanona	R ₁ =C ₁₃ H ₂₇ R=R ₃ =H R ₂ =CH ₃	167 (27)	168 (100)	169 (44)	336 (50)	
Éter dimetílico da rapanona	R ₁ =C ₁₃ H ₂₇ R=R ₂ =CH ₃ R ₃ =H	181 (31)	182 (34)	183 (31)	350 (100)	352 (20)
Maesaquinona	R ₁ =C ₁₃ H ₂₆ -CH=CH-C ₄ H ₉ R=R ₂ =H R ₃ =CH ₃	167 (25)	168 (52)	169 (51)	418 (100)	420 (6)

*Valores referidos em Chem. Pharm. Bull., 16(9), 1968, pág. 1712



4.5 - Bibliografia

- 1 - GOODWIN, T. W. (Ed.) - "Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments", 2ª edição, Academic Press, London, Vol. 2, 1976, pág. 210.
- 2 - THOMSON, R. H. - "Naturally Occurring Quinones", 2ª edição, Academic Press, London, 1971, pág. 44.
- 3 - MORTON, R. A. (ed.) - "Biochemistry of Quinones", Academic Press, London, 1965, pág. 31.
- 4 - PASTO, D. J.; JOHNSON, C. R. - "Determinación de Estructuras Orgánicas", Editorial Reverté S. A., Barcelona, 1974, pág. 108.
- 5 - THOMSON, R. H., *op. cit.*, pág. 45
- 6 - MORTON, R. A. - *op. cit.*, pág. 35.
- 7 - MORTON, R. A. - *op. cit.*, pág. 36.
- 8 - JOSIEN, M. L.; DESCHAMPS, J. - Journal de Chimie Physique, 885-894, 1956.
- 9 - THOMSON, R. H., *op. cit.*, pág. 64
- 10 - YATES, P.; ARDAO, M. I.; FIESER, L. F. - J. Am. Chem. Soc., 78, 650-652, 1956
- 11 - THOMSON, R. H., *op. cit.*, pág. 66

- 12 - THOMSON, R. H., *op. cit.*, pág. 68 e 69
- 13 - DYER, J. R. - "Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos", Editora Edgar Blücher Lda., São Paulo, 1969.
- 14 - NATORI, S.; OGAWA, H.; YAMAGUCHI, K.; NISHIKAWA, H. - Chem. Pharm. Bull., 11 (10), 1343-1345, 1963.
- 15 - SHUKLA, Y. N.; THAKUR, R. S. - Phytochemistry, 24, 5, 1091-1092, 1985.
- 16 - CRESWELL, C. J.; RUNQUIST, O. A.; CAMPBELL, M. M. - "Spectral Analysis of Organic Compounds", 2ª edição, Burgess Publishing Company, Minneapolis, 1972, pág. 85.
- 17 - OGAWA, H.; NATORI, S.; - Chem. Pharm. Bull., 13(4), 511-516, 1965.
- 18 - SEKI, K.; KANEKO, R. - Chemistry and Industry, 19 April, 349-350, 1975.
- 19 - DYER, J. R. - *op. cit.*, cap. 4.
- 20 - CRESWELL, C. J.; RUNQUIST, Q. A.; CAMPBELL, M. M. - *op. cit.*, cap. 4.
- 21 - HAWS, E. J. ; HILL, R.R., MOWTHORPE, D. J. - "The Interpretation of Proton Magnetic Resonance Spectra", Heyden & Son, Lda., London, 1973.
- 22 - MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. - "Química Orgânica", 6ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1966, pág. 487-524.
- 23 - GOODWIN, T. W. (Ed.) - *op. cit.*, pág. 223-227.

- 24 - CRESWELL, C. J.; RUNQUIST, Q. A.; CAMPBELL, M. M. - *op. cit.*, cap. 7.
- 25 - SEIBL, J. - "Espectrometria de Masas", Editorial Alhambra, Madrid, 1973.
- 26 - MOURÃO, M. C. - Revista Portuguesa de Farmácia, XXXVII, 4, 100-104, 1987.
- 27 - THOMSON, R. H. - *op. cit.*, pág. 78.
- 28 - THOMSON, R. H. - *op. cit.*, pág. 80.
- 29 - UKAI, S.; HIROSE, K.; TATEMATSU, A.; GOTO, T. - Tetrahedron Letters, 49, 4999-5002, 1967.
- 30 - APLIN, R. T.; PIKE, W. T. - Chemistry and Industry, Nov. 26, 2009, 1966.
- 31 - THOMSON, R. H. - *op. cit.*, pág. 83.
- 32 - CHANG, M.; NETZLY, D. H.; BUTLER, G.; LYNN, D. G. - J. Am. Chem. Soc., 108, 7858-7860, 1986.
- 33 - OGAWA, H.; SAKAKI, S.; YOSHIHIRA, K.; NATORI, S. - Tetrahedron Letters, 11, 1387-1392, 1968.
- 34 - OGAWA, H.; NATORI, S. - CHEM. PHARM. BULL., 16 (9), 1709-1720, 1968.
- 35 - THOMSON, R. H. - *op. cit.*, pág. 141.

PARTE II

PARTE EXPERIMENTAL

1 - MATERIAL BOTÂNICO UTILIZADO

Utilizámos neste trabalho os órgãos subterrâneos de plantas da flora portuguesa pertencentes a espécies do género *Cyperus*.

O material vegetal, colhido em diferentes regiões do país, foi classificado por botânicos sistemáticos, encontrando-se exemplares de herbário depositados nos Institutos Botânicos das Universidades de Coimbra e do Porto.

No quadro XVII referenciam-se os locais e datas de colheita das espécies estudadas.

QUADRO XVII

LOCAL E DATA DE COLHEITA DAS ESPÉCIES ESTUDADAS

<u>Espécie</u>	<u>Local</u>	<u>Data</u>
<i>C. capitatus</i> Vand.	Figueira da Foz (arredores)	Outubro, 1981
<i>C. difformis</i> L.	Coimbra (arredores)	Outubro, 1981
<i>C. eragrostis</i> Lam.	Régua	Agosto, 1980
<i>C. esculentus</i> L.	Maia	Julho, 1988
<i>C. flavescens</i> L.	Vilar da Veiga	Agosto, 1978
<i>C. fuscus</i> L.	Coimbra (arredores)	Novembro, 1980
<i>C. longus</i> L.	Ilha Terceira - Angra do Heroísmo	Novembro, 1978
<i>C. rotundus</i> L.	Ilha Graciosa - St ^a . Cruz	Outubro, 1978

2 - MÉTODOS GERAIS E INSTRUMENTOS USADOS

2.1 - Secagem e Pulverização

O material vegetal foi sujeito a secagem em estufa a cerca de 30 °C, ao abrigo da luz. Em seguida foi reduzido a pó grosso.

2.2 - Ensaio Preliminar

Este ensaio teve por objectivo a pesquisa de compostos quinónicos no material vegetal.

Uma amostra de cerca de 0,5 g de pó foi deixada a macerar em clorofórmio durante 12 horas. Após filtração, o extracto clorofórmico foi concentrado e submetido aos ensaios já descritos no subcapítulo 3.1 (Parte I). Para a análise deste extracto por cromatografia em camada fina utilizámos cromatofolhas, artº 5553 Merck, nos seguintes desenvolventes:

- a) Tolueno
- b) Diclorometano
- c) Tolueno/acetato de etilo (4:1)

Se se detectavam quinonas procedia-se à extracção da totalidade do pó. Este ensaio foi positivo em quatro das oito espécies estudadas. No quadro XVIII compilamos estes resultados.

QUADRO XVIII

PESQUISA DE QUINONAS NOS TAXA ESTUDADOS

*TAXA	<u>Presença de Quinonas</u>
<i>Género Cyperus</i>	
Subgénero <i>Eucyperus</i>	
Secção <i>Rotundi</i>	
Espécie <i>C. longus</i> L.	-
<i>C. rotundus</i> L.	-
Secção <i>Esculenti</i>	
Espécie <i>C. esculentus</i> L.	+
Secção <i>Luzuloidei</i>	
Espécie <i>C. eragrostis</i> Lam.	+
Secção <i>Fusci</i>	
Espécie <i>C. difformis</i> L.	-
<i>C. fuscus</i> L.	+
Secção <i>Bobartia</i>	
Espécie <i>C. capitatus</i> Vand.	+
Subgénero <i>Pycneus</i>	
Secção <i>Flavescentes</i>	
Espécie <i>C. flavesceus</i> L.	-

*A classificação é a de KÜKENTHAL em "Das Pflanzenreich", IV, 20 (101 : Heft), 1956.

2.3 - Extracção das Benzoquinonas

O material vegetal foi sujeito a extracção por éter de petróleo P.E. 40-60 °C, utilizando um aparelho de Soxhlet, a qual teve por fim desengordurar o material, pelo que o extracto étereo foi rejeitado.

Em seguida, o pó foi macerado em clorofórmio, com renovação do solvente de 12 em 12 horas, até esgotamento completo. Os líquidos extractivos foram reunidos e concentrados em evaporador rotativo BÜCHI R 110, sob pressão reduzida e à temperatura de 40-60 °C.

2.4 - Purificação dos Extractos e Isolamento das Benzoquinonas

O método que adoptámos para o isolamento das benzoquinonas foi a cromatografia preparativa em placa usando as seguintes condições:

- a) 30 g de gele de sílica, art^o 7731 Merck, foram agitados com 60 cm³ de água destilada obtendo-se uma suspensão homogénea. Com esta suspensão preparámos placas de 0,25 mm de espessura que após secagem ao ar foram activadas por aquecimento na estufa a 100 °C, durante 30 minutos.
- b) As câmaras utilizadas tinham 23x23x7 cm e foram previamente saturadas com os desenvolves.
- c) Os desenvolves usados no isolamento das benzoquinonas foram os seguintes:

- Tolueno
- Clorofórmio/tolueno (75:25)

- Clorofórmio/tolueno (95:5)
- Clorofórmio.

Após o desenvolvimento, as zonas de adsorvente que se apresentavam coradas foram destacadas e extraídas com clorofórmio. A solução clorofórmica foi então concentrada e em seguida sujeita a uma cromatografia analítica em camada fina nos três desenvolvedores citados em 2.5.

No caso de o cromatograma mostrar mais do que uma zona corada, a solução clorofórmica correspondente à extração de cada uma delas foi submetida a nova cromatografia preparativa, com o mesmo ou outro desenvolvedor, repetindo-se a operação, tantas vezes quantas as necessárias, até se obter uma só mancha.

Após a separação cromatográfica, e através de recristalizações, procurávamos obter a substância cristalina no estado de pureza necessário.

2.5 - Cromatografia Analítica em Camada Fina

Para a cromatografia analítica usámos cromatofolhas de gele de sílica, artº 5553 Merck, com 0,2 mm de espessura.

Os desenvolvedores utilizados foram os seguintes:

- Tolueno
- Diclorometano
- Tolueno/acetato de etilo (4:1)

2.6 - Cromatografia Líquida de Alta Pressão

Recorremos à HPLC em fase reversa, quer com fins analíticos, quer com fins preparativos.

Os instrumentos usados foram:

a) Aparelho de HPLC Varian 5000

Detector UV-50

Integrador com sistema de tratamento de dados Vista 401

b) Sistema HPLC modular isocrático Gilson:

Bomba modelo 302

Módulo manométrico modelo 802 C

Válvula de injeção Rheodyne modelo 7125

Detector UV-visível modelo HM/Holocrome

Cabeça analítica tipo 5 SC

Cabeça preparativa tipo 50 SC

Registador potenciométrico Omniscrite (Houston Instrument)

A fase móvel foi filtrada por filtros Schleicher & Schuell (0,2 μm) e desgasificada por ultra-sons a 50/60 Hz num aparelho Astrasons, 13 HT, durante 30 minutos.

As amostras foram previamente filtradas por filtros Millipore (0,45 μm).

2.7 - Pontos de fusão

Os pontos de fusão foram determinados em microscópio Köffler e não corrigidos.

2.8 - Espectrofotometria de Infravermelho

Os espectros na região de IV foram registados com as substâncias dispersas em brometo de potássio na concentração de 1% e utilizando um aparelho Perkin-Elmer, modelo 257.

2.9 - Espectrofotometria de Ultravioleta-visível

Para a obtenção dos espectros de UV-visível utilizámos um espectrofotómetro Hitachi U-2000 munido de tintas de quartzo com 1 cm de espessura.

2.10 - Espectrometria de Massa

Os espectros de massa foram obtidos pela técnica de impacto electrónico a 70 eV com um espectrómetro Hitachi Perkin-Elmer, modelo RMU-6M, ou com um aparelho Varian 112 S Geometria Inversa.

2.11 - Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear Protónica

Os espectros de ^1H RMN foram obtidos num espectrómetro Varian XL-200, de 200 MHz, ou com um aparelho Perkin-Elmer de 220 MHz.

Os desvios químicos são expressos em p.p.m. (δ) em relação ao tetrametilsilano usado como padrão interno; as constantes de acoplamento são referidas em Hertz. Os espectros foram registados a partir de soluções feitas em deuteroclorofórmio.

2.12 - Reagentes e Solventes

Foram utilizados reagentes e solventes Merck e Carlo Erba de grau de pureza "pro-análise" ou "puro".

Os espectros de UV-visível foram obtidos a partir de soluções feitas em etanol para espectroscopia, artº 980 Merck.

Para a fase móvel da HPLC foi usado acetonitrilo LiChrosolv, artº 30 Merck.

3 - ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DAS BENZOQUINONAS

- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - COMPOSTO 1

3.1.1 - *C. fuscus* L.

A parte subterrânea (450 g) de *C. fuscus* L., após secagem e pulverização como se refere no subcapítulo 2.1 (Parte II), foi extraída por maceração em clorofórmio, originando 7,5 g de extracto de cor acastanhada preparado pela técnica descrita no subcapítulo 2.3 (Parte II).

O extracto clorofórmico foi purificado através de sucessivas cromatografias preparativas em camada fina, cujas condições experimentais estão descritas no subcapítulo 2.4 (Parte II). O desenvolvimento utilizado foi o tolueno.

Os cromatogramas apresentavam uma zona corada. A sílica correspondente a esta zona foi destacada e a substância nela adsorvida extraída por clorofórmio, o qual foi evaporado à secura e o produto sólido obtido recromatografado nas mesmas condições.

O produto assim isolado cristalizou do clorofórmio sob a forma de cristais aciculares de cor vermelha (17,5 mg), com PF 180-182 °C (decomposição).

A cromatografia analítica em camada fina, levada a cabo em três desenvolvimentos, mostrou os seguintes valores de R_f:

<u>Desenvolvimento</u>	<u>R_f</u>	<u>Cor</u>
Tolueno	0,26	Magenta
Diclorometano	0,68	Magenta
Tolueno/acetato de etilo (4:1)	0,85	Magenta

O espectro de UV-visível (Figura 1) mostrava os seguintes máximos de absorção e respectivos valores de log ϵ :

Et OH
 $\lambda_{\text{máx.}}$ nm: 257,0 (4,45); 346,5 (3,35) e 475,0 (3,60)

O espectro da substância em solução alcoólica alcalina não apresentava alterações em relação ao anteriormente registado.

O espectro de IV (Figura 2) evidenciava, entre outras, uma banda forte situada a 1660 cm^{-1} relativa à frequência de vibração do grupo carbonilo e ausência da banda típica do hidroxilo.

O exame destes espectros levou-nos a admitir que:

- estaríamos em presença de uma p-benzoquinona não hidroxilada, não só porque o espectro de UV-visível em meio alcalino não evidenciava desvio batocrómico, como também pela ausência da banda característica do hidroxilo na zona de cerca de $3\text{ }\mu\text{m}$ no espectro de IV;

- poderia tratar-se de uma quinona conjugada ou altamente substituída já que o espectro de UV-visível da substância apresentava um marcado deslocamento batocrómico em relação à 1,4-benzoquinona, como mostramos no quadro XIX.

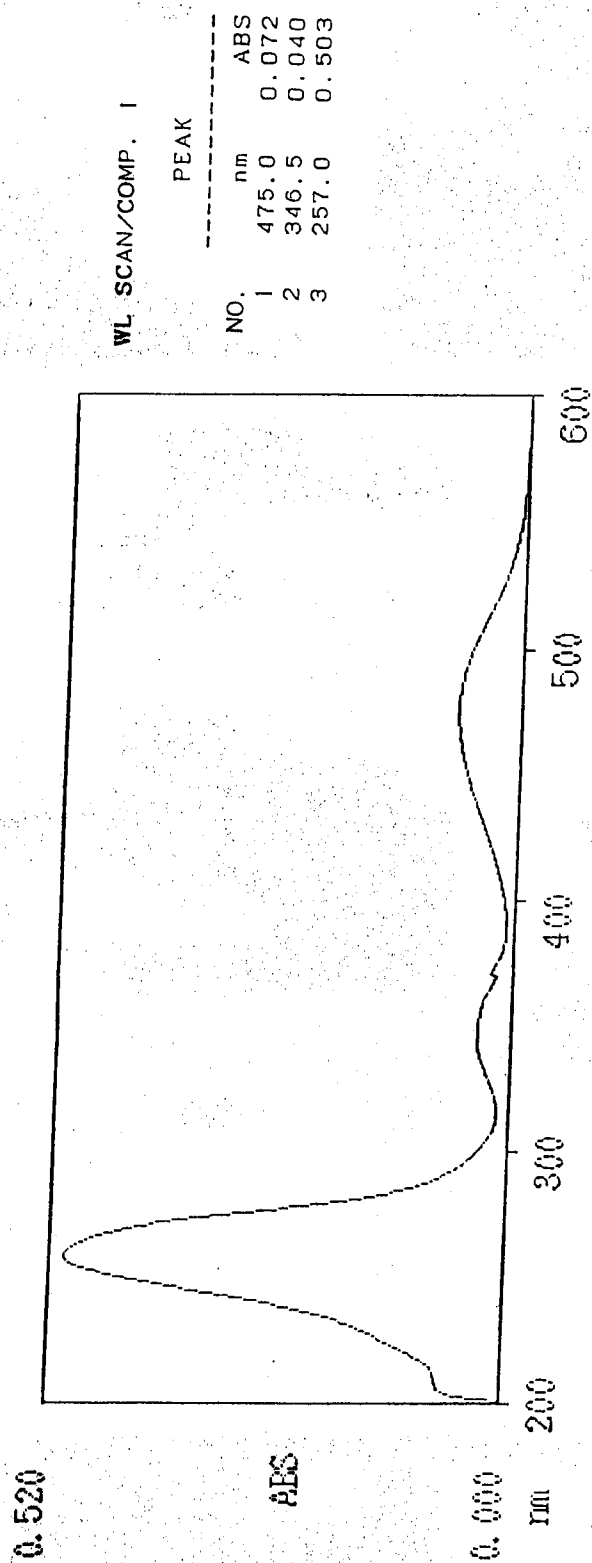


Fig. 1 : ESPECTRO DE UV-VISÍVEL DO COMPOSTO 1

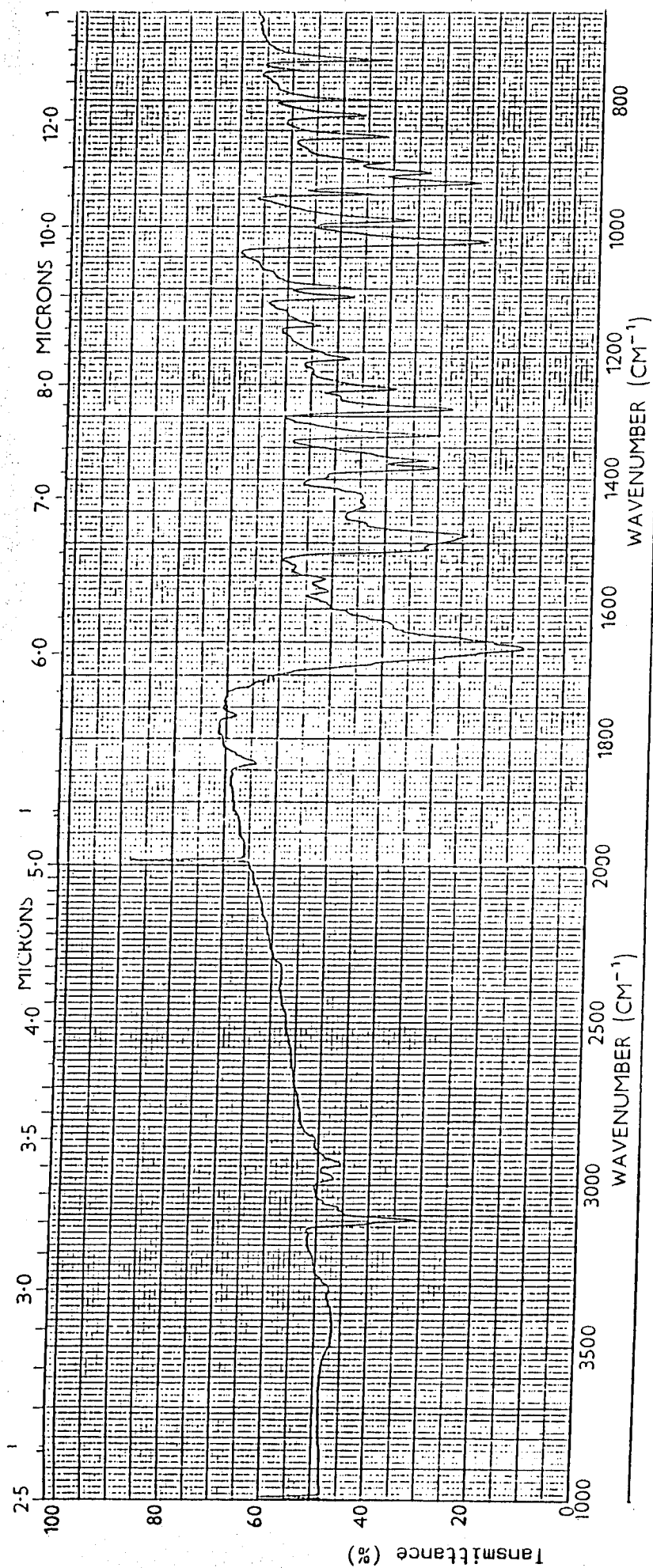


Fig- 2 : ESPECTRO DE I. V. DO COMPOSTO 1

QUADRO XIX

DESLOCAMENTO DOS VALORES DE $\lambda_{\text{máx.}}$ DO COMPOSTO 1 EM RELAÇÃO À p-BENZOQUINONA (*)

<u>1,4-Benzoquinona</u>			<u>COMPOSTO 1</u>			$\Delta\lambda$
Et OH $\lambda_{\text{máx.}}$	nm	log ϵ	Et OH $\lambda_{\text{máx.}}$	nm	log ϵ	
242		4,26	257		4,45	15
285		2,6	346,5		3,35	61,5
434-454		1,26-1,22	475		3,60	41

(*) - Valores referidos por MORTON, R. A. - (1).

O espectro de massa (Figura 3) apresentava o pico correspondente ao íão molecular a m/e 242, o qual é simultaneamente o pico base, e que poderia ser atribuído a $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$.

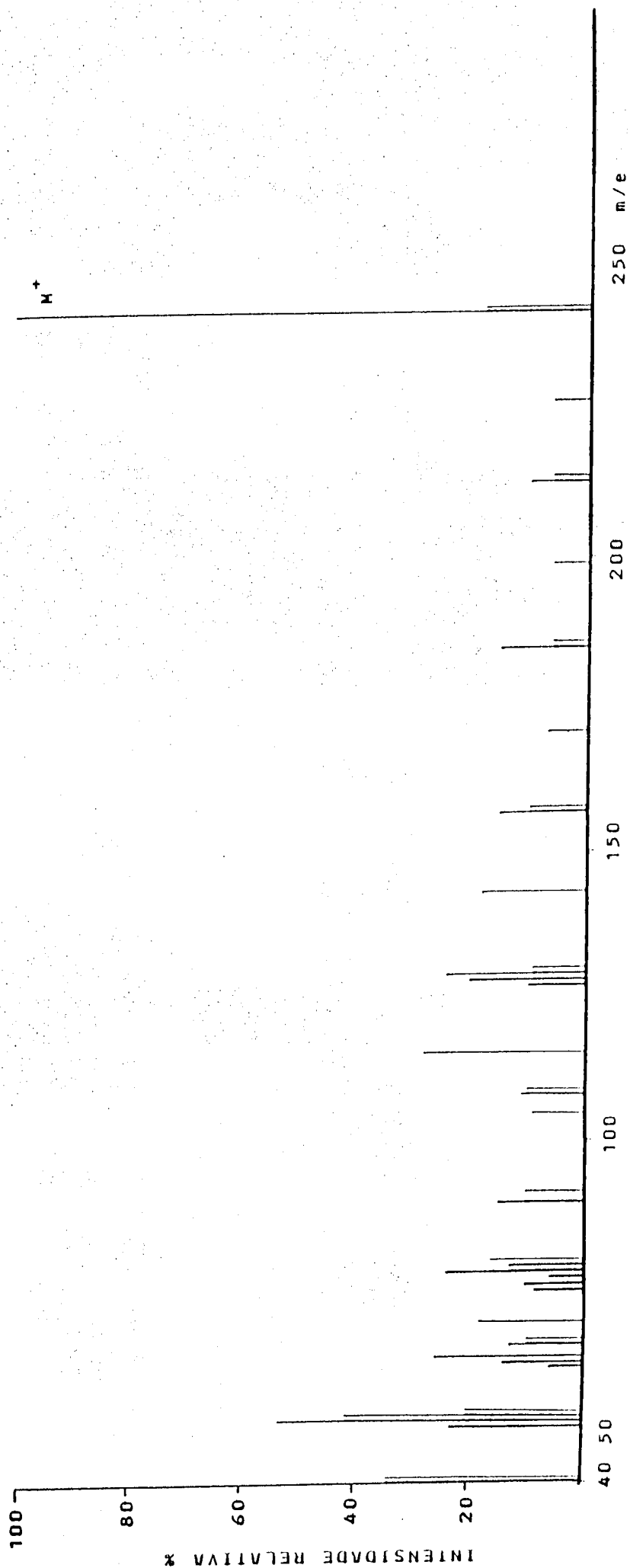


Fig. 3: ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 1

(Picos de intensidade relativa superior a 5%)

De facto, o espectro de $^1\text{HRMN}$ (Figura 4) confirmava a existência de dez prótons na molécula em estudo. No quadro XX compilamos as características deste espectro.

QUADRO XX

CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO DE $^1\text{HRMN}$ DO COMPOSTO 1

DESVIO QUÍMICO(δ)	nº de H	TIPO DE PROTÕES
2,08	3	Metílicos
2,29	3	Metílicos
5,29	1	Metilénicos
5,86	1	Metilénicos
6,70	1	Aromáticos
7,46	1	Aromáticos

Os resultados analíticos por nós obtidos, quando comparados com os referidos na literatura (2, 3, 4), indicavam que a substância deveria ser a ciperquinona, como mostra o quadro XXI, composto anteriormente isolado de outras espécies de *Cyperaceæ* por Allan e col..

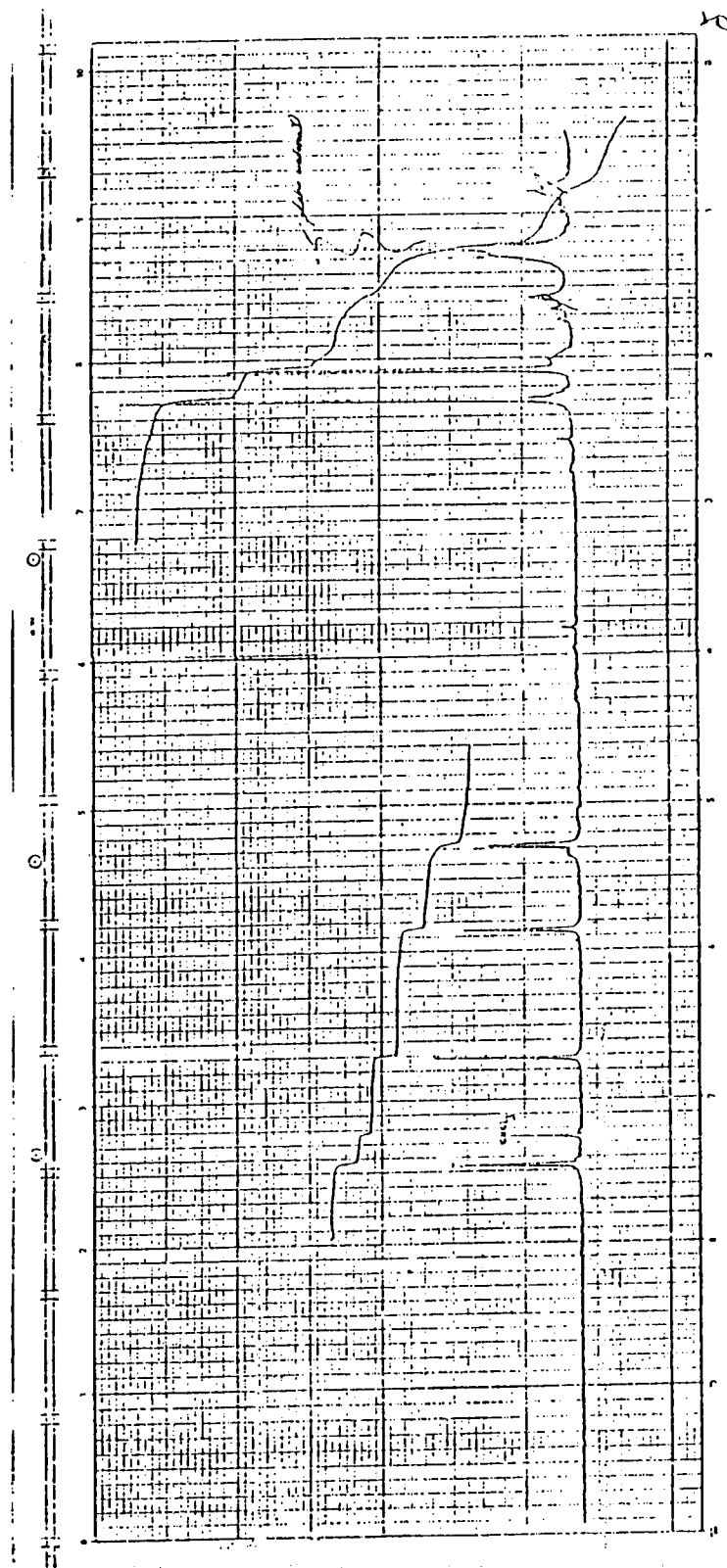


Fig. 4 : ESPECTRO DE ^1H RMN A 220 MHz DO COMPOSTO 1

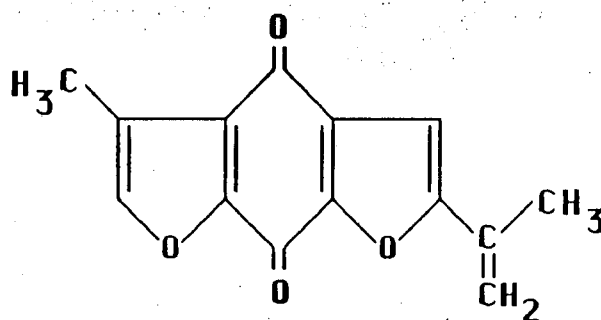
QUADRO XXI

COMPARAÇÃO DOS DADOS ANALÍTICOS DO COMPOSTO 1 E DA CIPERAQUINONA

	COMPOSTO 1	CIPERAQUINONA
P. F.	180-182 °C (dec.)	182-183 °C (dec.)
CROMATOGRAFIA ANALÍTICA	Desenv.: Diclorometano Rf: 0,68 Desenv.: Tolueno/aceta- to de etilo (4:1) Rf: 0,85	Desenv.: Diclorometano Rf: 0,69 Desenv.: Benzeno/aceta- to de etilo (4:1) Rf: 0,84
UV-visível		
Et OH		
$\lambda_{\text{máx.}}$ nm	257,0; 346,5; 475,0	259; 347; 473;
(log ϵ)	(4,45); (3,35); (3,60)	(4,46); (3,50); (3,63)
IV		
$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	(KBr): 1660; 1650 (inf.)	(NUJOL): 1665; 1650 (inf.)
EM	M ⁺ : m/e 242 (100%)	M ⁺ : m/e 242 (100%)
¹ H RMN		
(δ)	2,08 - 3 H, s 2,29 - 3H, s 5,29 - 1H, s 5,86 - 1H, s 6,70 - 1H, s 7,46 - 1H, s	2,08 - 3H, bs 2,29 - 3H, d J=1 5,28 - 1H, bs 5,85 - 1H, bs 6,70 - 1H, bs 7,43 - 1H, bs

Tendo-nos sido possível obter uma amostra autêntica de ciperaquinona (*), procedemos à comparação cromatográfica e espectrofotométrica no IV dessa amostra com a nossa substância, no sentido de confirmarmos a

Efectivamente, a cromatografia cruzada com aquele padrão, nos três desenvolves e nas condições já referidas no subcapítulo 2.5 (Parte II), originou sempre uma única mancha; o espectro de IV (Figura 5) da amostra padrão é sobreponível com o da substância por nós isolada, o que veio confirmar que o composto 1 é idêntico à CIPERAQUINONA



3.1.2 - *C. eragrostis* Lam.

Os cromatogramas apresentavam duas zonas coradas que designamos por zona A e zona B. A sílica correspondente à zona A, de Rf mais alto, foi

85

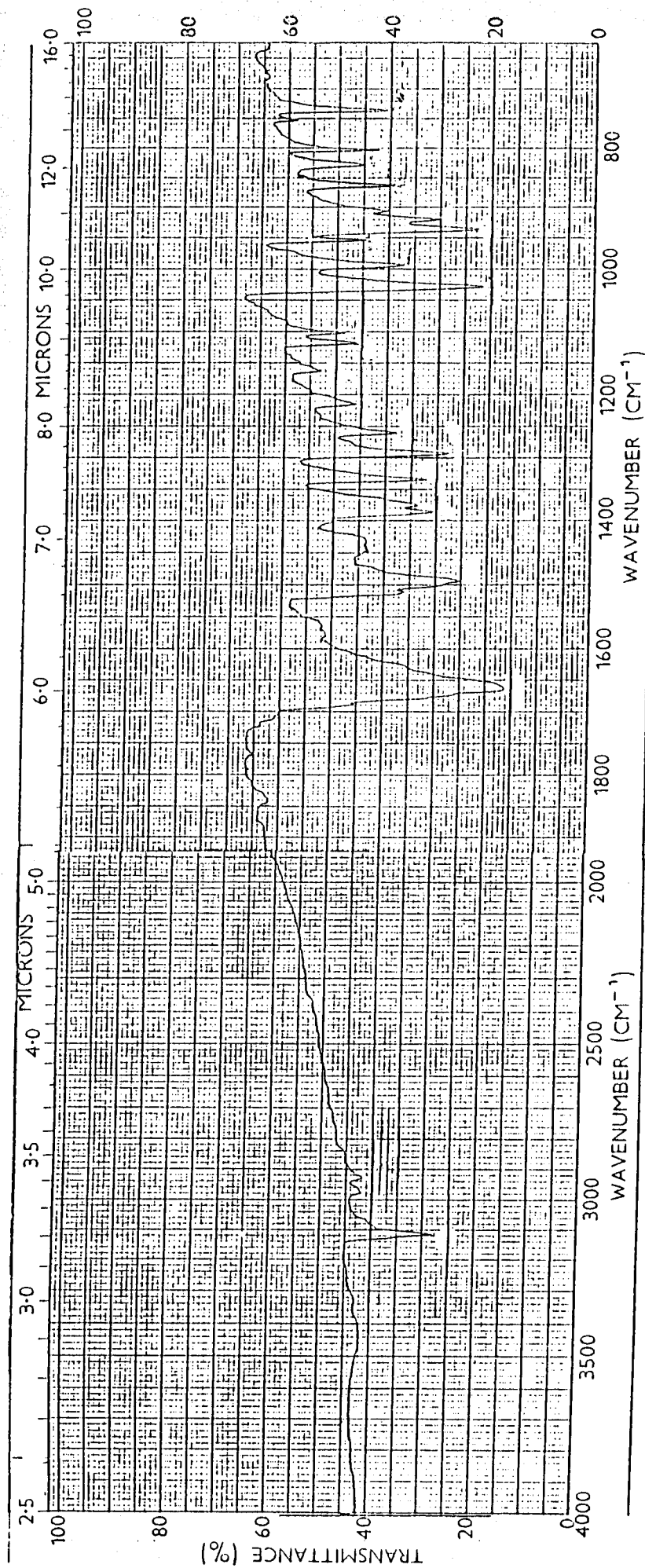


Fig. 5: ESPECTRO DE I.V. DA CIPERAQUINONA

destacada e a substância nela adsorvida extraída por clorofórmio, o qual foi evaporado à secura e o produto sólido obtido recromatografado nas mesmas condições. De novo a sílica da zona do cromatograma que se apresentava corada foi removida e a substância nela adsorvida extraída por clorofórmio. Este foi evaporado à secura e o sólido obtido cristalizou do clorofórmio sob a forma de cristais de cor vermelha (72 mg), com P.F. 180-182 °C (decomposição).

A cromatografia analítica em camada fina, nos três desenvolves e segundo condições experimentais atrás descritas, mostrou idênticos valores de R_f e as mesmas colorações que o composto 1.

O espectro de massa apresentava o ião molecular a m/e 242, o qual era simultaneamente o pico base.

Estes dados eram indicativos da identidade desta substância com o composto 1 (ciperquinona) que havíamos isolado de *C. fuscus* L..

De facto, a cromatografia cruzada com aquele composto, nos três desenvolves já referidos, originou sempre uma única mancha e o seu espectro de IV é perfeitamente sobreponível com o do composto 1.

Assim, concluímos que o composto isolado é idêntico à CIPERAQUINONA

3.2 - COMPOSTO 2

3.2.1 - *C. eragrostis* Lam.

Como referimos no subcapítulo 3.1.2 (Parte II), a cromatografia preparativa do extracto clorofórmico obtido por maceração da parte subterrânea de *C. eragrostis* Lam., apresentava duas zonas coradas que designamos por zona A e zona B.

A sílica correspondente zona B, de R_f mais baixo, foi destacada e a substância nela adsorvida extraída por clorofórmio, o qual foi evaporado à secura e o produto sólido obtido recromatografado nas mesmas condições

experimentais mas utilizando como desenvolvimento o clorofórmio.

O produto assim isolado cristalizou do clorofórmio/hexano sob a forma de cristais laminares de cor vermelha escura (28 mg) com PF 166 °C (decomposição).

A cromatografia analítica em camada fina, levada a cabo em três desenvolvedores, mostrava os seguintes valores de R_f:

<u>Desenvolvente</u>	<u>R_f</u>	<u>Cor</u>
Tolueno	0,02	Vermelha
Diclorometano	0,07	Vermelha
Tolueno/acetato de etilo (4:1)	0,35	Vermelha

O espectro de UV-visível (Figura 6), que é muito semelhante ao da ciperquinona como mostramos no quadro XXII, apresentava os seguintes máximos de absorção e respectivos valores de log ϵ :

Et OH
 $\lambda_{\text{máx.}}$ nm: 257,5 (4,49); 341,0 (3,49) e 475,5 (3,61)

O espectro da substância em solução alcoólica alcalina não mostrava alterações em relação ao anteriormente registado.

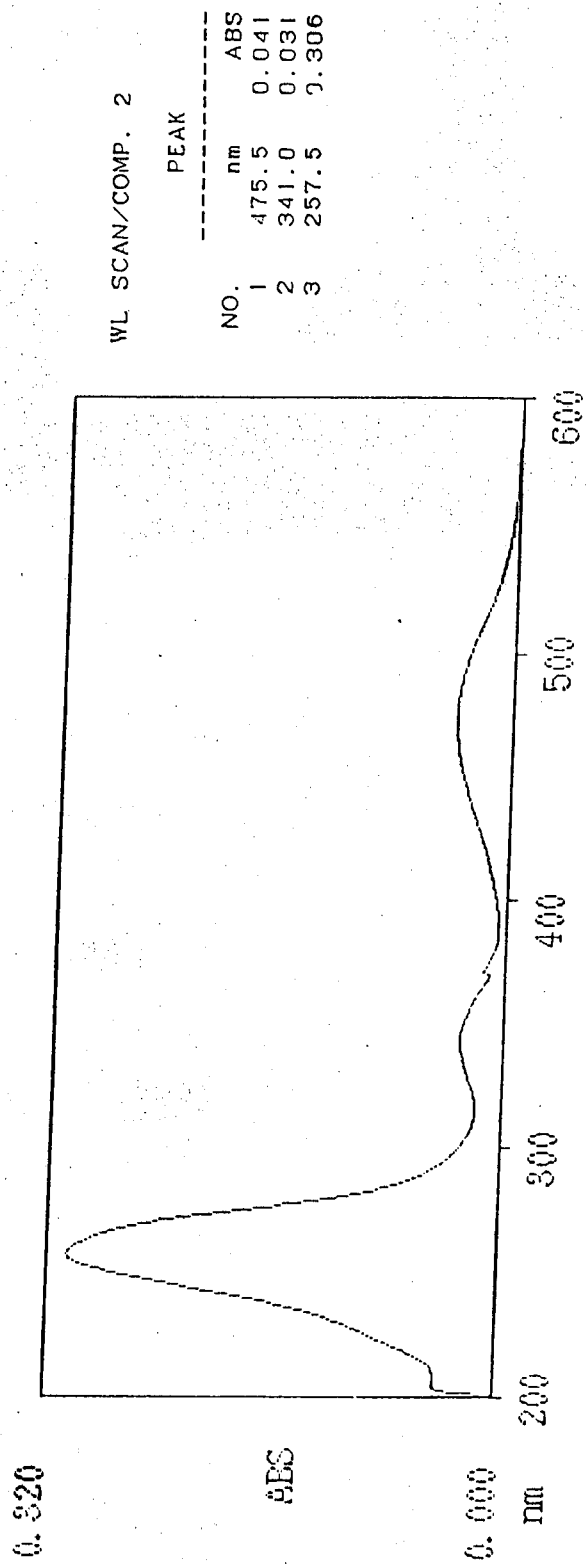


Fig. 6 : ESPECTRO DE UV-VISÍVEL DO COMPOSTO 2

QUADRO XXII

VALORES DE $\lambda_{\text{máx.}}$ ($\log \epsilon$) DO COMPOSTO 2 E DA CIPERAQUINONA

<u>COMPOSTO 2</u>			<u>CIPERAQUINONA</u>		
Et OH			Et OH		
$\lambda_{\text{máx.}}$	nm	($\log \epsilon$)	$\lambda_{\text{máx.}}$	nm	($\log \epsilon$)
257,5		(4,49)	257,0		(4,45)
341,0		(3,49)	346,5		(3,35)
475,5		(3,61)	475,0		(3,60)

O espectro de IV (Figura 7) evidenciava, entre outras, uma banda larga e intensa a 3390 cm^{-1} característica da frequência de vibração da ligação -O-H e duas bandas situadas a 1668 (forte) e 1690 (inflexão) cm^{-1} atribuíveis à frequência de vibração da ligação -C=O.

O exame destes espectros fez-nos suspeitar de que deveríamos estar em presença de uma quinona semelhante à ciperaquinona, mas em cuja molécula existiria o grupo -OH. De facto, a presença deste grupo era claramente indicada no espectro de IV.

O espectro de massa (Figura 8) apresenta o ião molecular a m/e 258, atribuível a $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ e, tal como no espectro da ciperaquinona, o pico correspondente ao ião molecular é o pico base.

O espectro de $^1\text{HRMN}$ (Figura 9) mostra sinais cujas atribuições apresentamos no quadro XXIII. O sinal correspondente ao protão do hidroxilo não é observável neste espectro, embora Allan e col. (2) o refiram em δ 3,3. Após deuteração o espectro registado (Figura 10) não mostrou alterações em relação ao anterior.

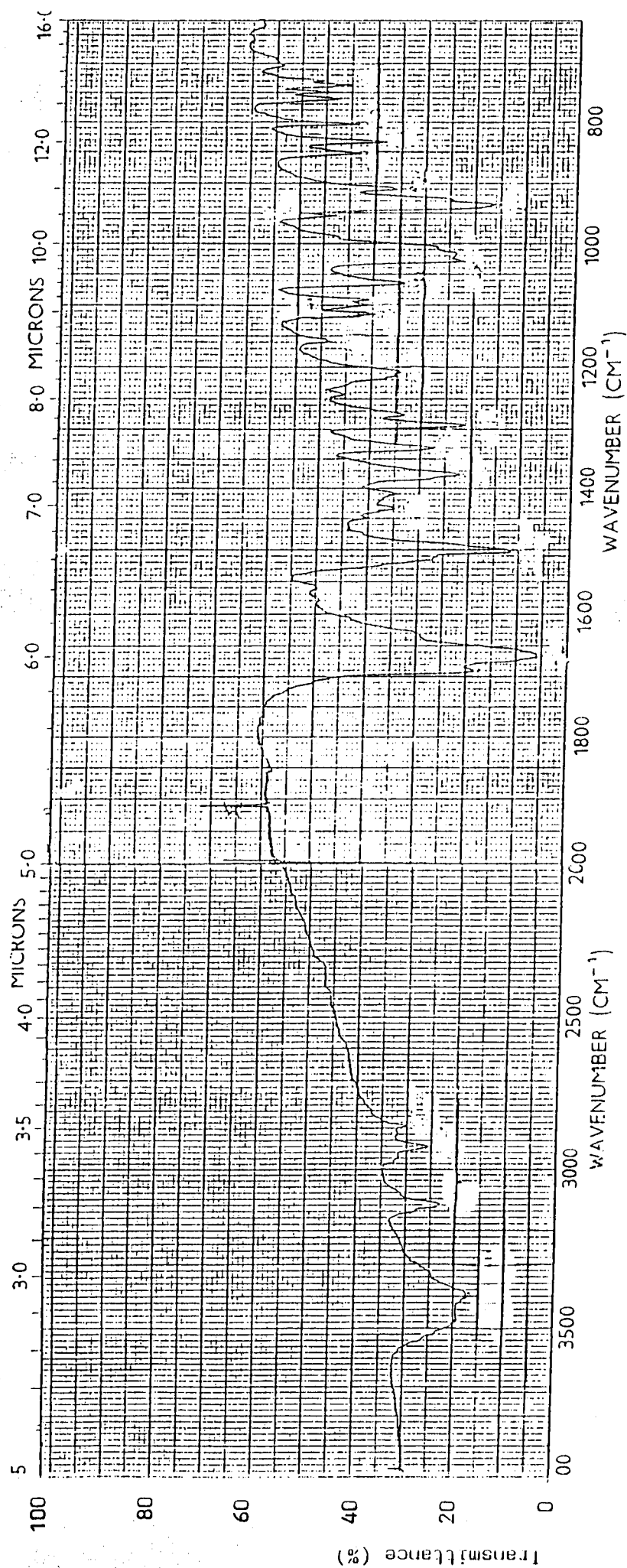


Fig- 7 : ESPECTRO DE I. V. DO COMPOSTO 2

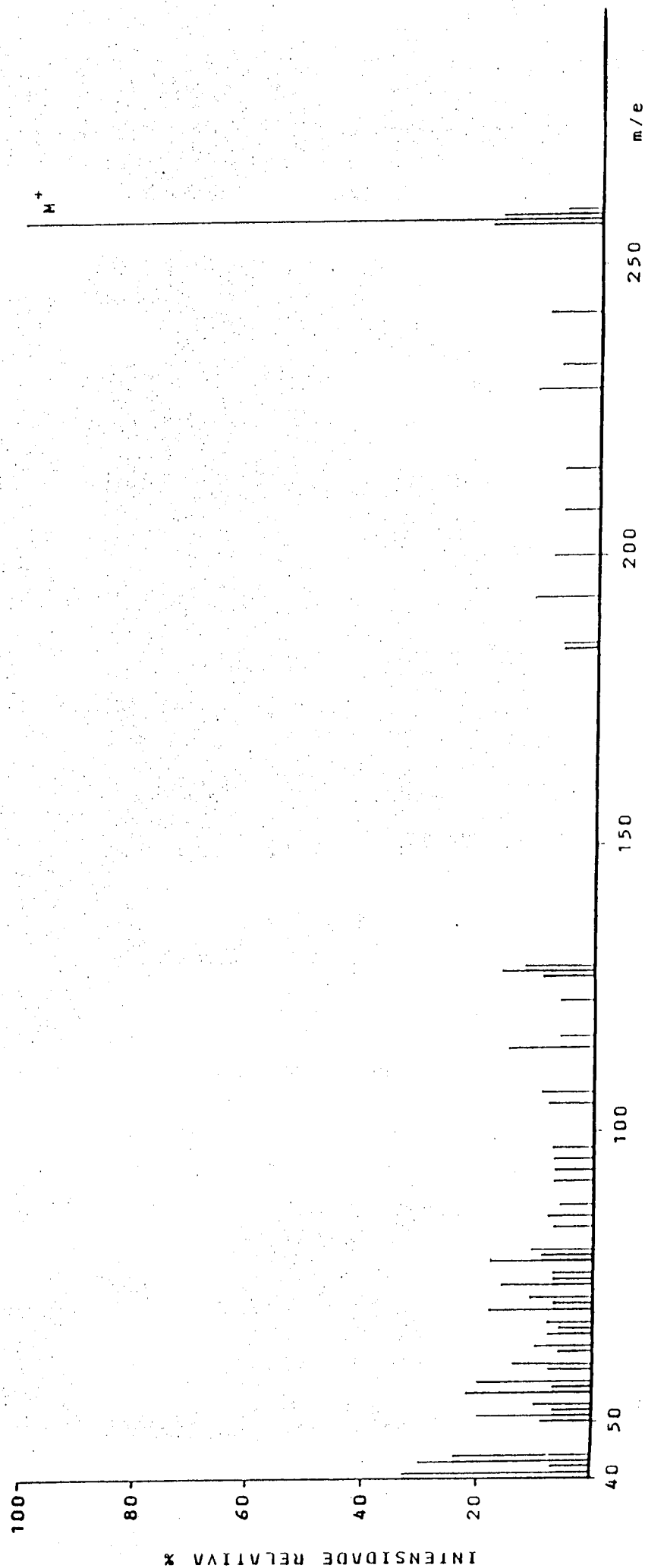


Fig. 8: ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 2
(Picos de intensidade relativa superior a 5%)

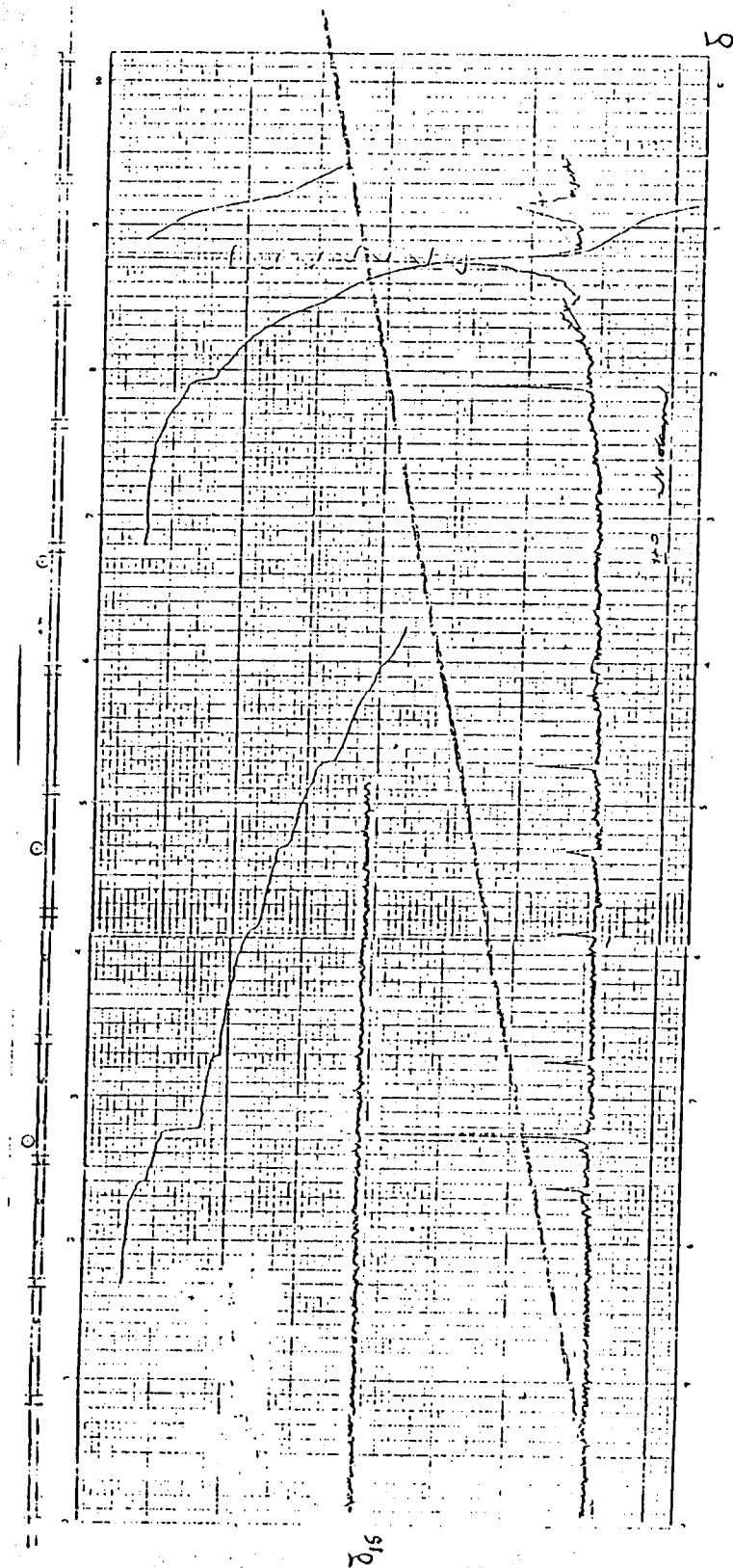


Fig. 9 : ESPECTRO DE $^1\text{HRMN}$ A 220 MHz DO COMPOSTO 2

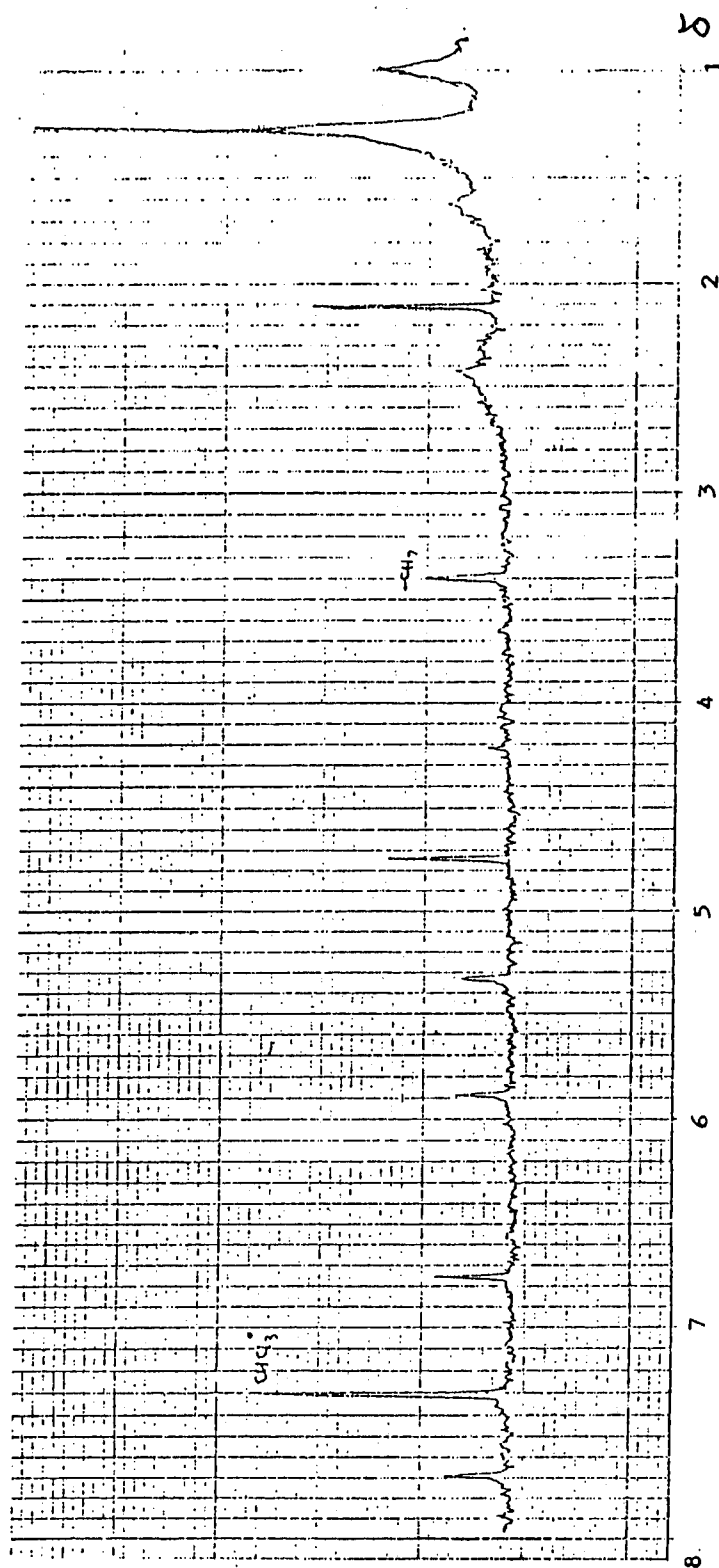
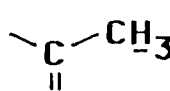
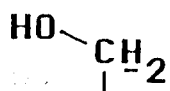
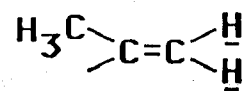
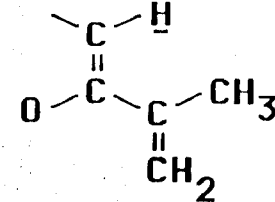
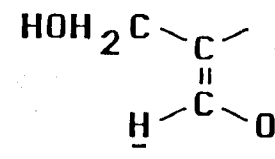


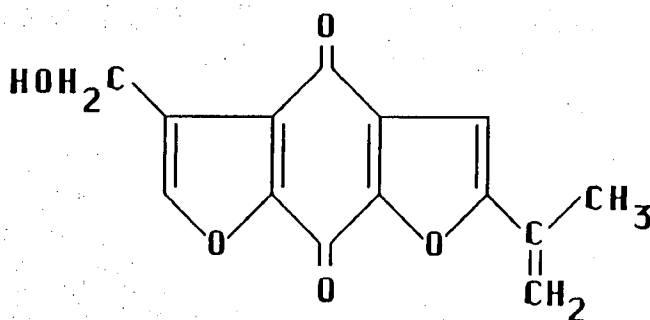
Fig. 10 : ESPECTRO DE $^1\text{HRMN}$ A 220 MHz DO COMPOSTO 2
APÓS ADIÇÃO DE CD_3OD .

QUADRO XXIII

CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO DE 1RMN DO COMPOSTO 2

δ	nº de H	ATRIBUIÇÕES
2,10	3	
4,72	2	
5,31	1	
5,88	1	
6,74	1	
7,63	1	

Estes resultados analíticos por nós obtidos, quando comparados com os referidos na literatura (2, 3, 4, 5), como mostra o quadro XXIV, indicavam que o composto 2 deveria ser idêntico à HIDROXICIPERAQUINONA, anteriormente isolada desta mesma espécie por Allan e col. (3).



COMPOSTO 2

QUADRO XXIV

COMPARAÇÃO DOS DADOS ANALÍTICOS DO COMPOSTO 2 E DA HIDROXICIPERAQUINONA

	COMPOSTO 2	HIDROXICIPERA- QUINONA
P. F.	164-166 °C (dec.)	166-168 °C (dec.)
CROMATOGRAFIA ANALÍTICA	Desenv.: Diclorometano Rf: 0,07 Desenv.: Tolueno/aceta- to de etilo (4:1) Rf: 0,35	Desenv.: Diclorometano Rf: 0,08 Desenv.: Benzeno/aceta- to de etilo (4:1) Rf: 0,34
UV-visível		
Et OH		
$\lambda_{\text{máx.}}$ nm	257,5; 341,0; 475,5	262; 347; 473;
(log ϵ)	(4,49); (3,49); (3,61)	(4,62); (3,49); (3,62)
IV		
$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	(KBr): 3390; 1650 (inf.); 1668	(NUJOL): 3420; 1673; 1660(inf.)
EM	M ⁺ : m/e 258	M ⁺ : m/e 258
¹ HRMN (δ)	2,10 - 3 H, s 4,72 - 2H, s 5,31 - 1H, s 5,88 - 1H, s 6,74 - 1H, s 7,63 - 1H, s	2,1 - 3H, bs 3,3 - 1H, s (desaparece após deuteração) 4,7 - 2H, bs 5,3 - 1H, bs 5,85 - 1H, bs 6,7 - 1H, s 7,6 - 1H, s

3.3 - COMPOSTO 3

3.3.1 - *C. capitatus* Vand.

A parte subterrânea (600 g) de *C. capitatus* Vand., após secagem e pulverização como se refere no subcapítulo 2.1 (Parte II), foi extraída por maceração em clorofórmio originando 10,5 g de extracto de cor acastanhada preparado pela técnica descrita no subcapítulo 2.3 (Parte II).

O extracto clorofórmico foi purificado através de sucessivas cromatografias preparativas em camada fina, cujas condições experimentais estão descritas no subcapítulo 2.4 (Parte II). O desenvolvimento usado foi o clorofórmio. Os cromatogramas apresentavam duas zonas coradas que designamos por zona A e zona B. A sílica correspondente à zona B, de Rf mais baixo, foi destacada e a substância nela adsorvida extraída por clorofórmio, o qual foi evaporado à secura e o produto sólido obtido recromatografado nas mesmas condições mas usando como desenvolvimento clorofórmio/tolueno (95:5). De novo a sílica correspondente à zona do cromatograma que se apresentava corada foi removida e a substância nela adsorvida extraída por clorofórmio. Este foi evaporado à secura e o sólido obtido cristalizou do éter de petróleo PE 40-60 °C sob a forma de cristais laminares de cor amarela (18 mg), com PF 67-70 °C.

A cromatografia analítica em camada fina, levada a cabo em três desenvolvimentos, mostrou os seguintes valores de Rf:

<u>Desenvolvente</u>	<u>Rf</u>	<u>Cor</u>
Tolueno	0,07	Violácea
Diclorometano	0,35	Violácea
Tolueno/acetato de etilo (4:1)	0,62	Violácea

O espectro de massa (Figura 11) mostrava o ião molecular a m/e 390, o qual é simultaneamente o pico base, atribuível a C₂₄ H₃₈ O₄.

O espectro de UV-visível (Figura 12) apresentava máximos de absorção e respectivos valores de log ϵ , em:

Et OH
 $\lambda_{\text{máx.}}$ nm: 213,0 (4,09); 280,5 (4,23) e 429,0 (2,81)

O espectro de UV-visível da solução alcoólica alcalina (Figura 13), mostrava máximos de absorção localizados em:

Et OH/OH⁻
 $\lambda_{\text{máx.}}$ nm: 211,5; 288,0 e 515,0

Em virtude da solução alcoólica alcalina da substância apresentar cor violácea e o espectro de UV-visível desta solução evidenciar um marcado deslocamento batocrômico, bem como pela existência de uma banda a 3340 cm⁻¹ observada no espectro de IV (Figura 14), admitimos que o composto 3 deveria ser uma hidroxiquinona. Este último espectro mostrava bandas significativas cujas atribuições apresentamos no quadro XXV.

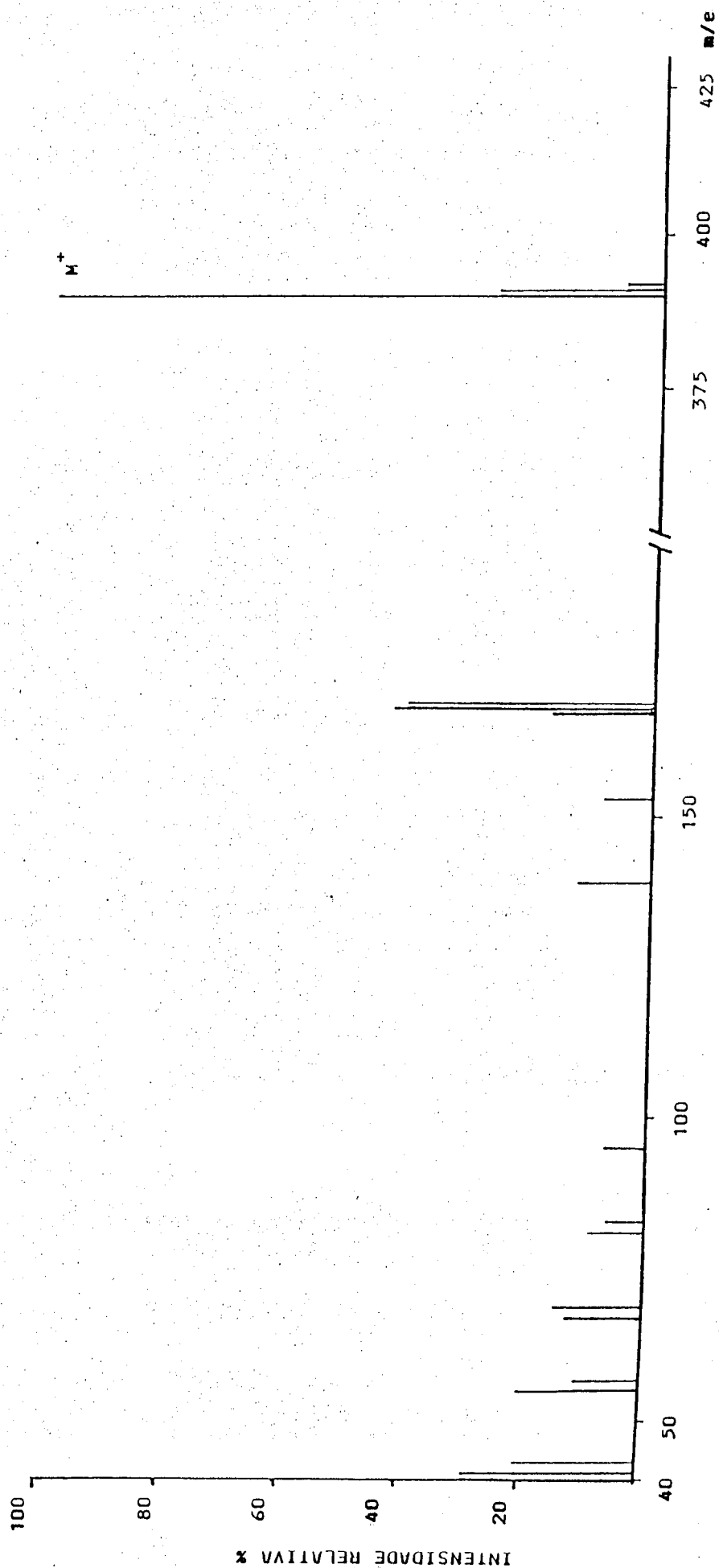
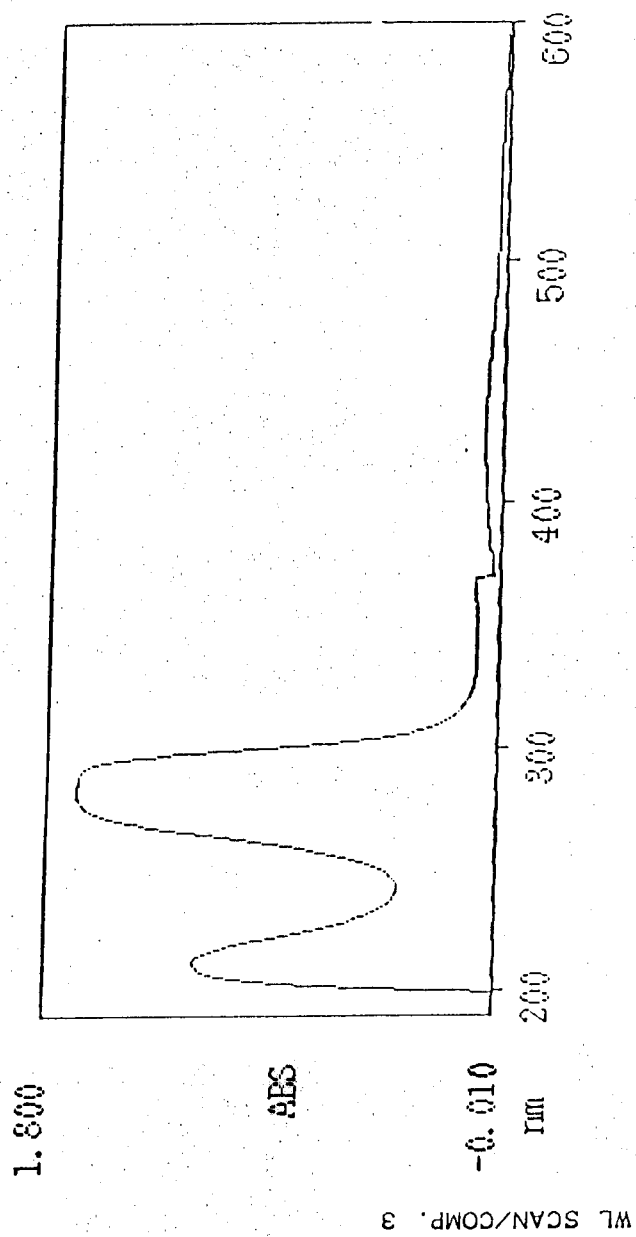


Fig. 11 : ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO 3
(Picos de intensidade relativa superior a 5 %)

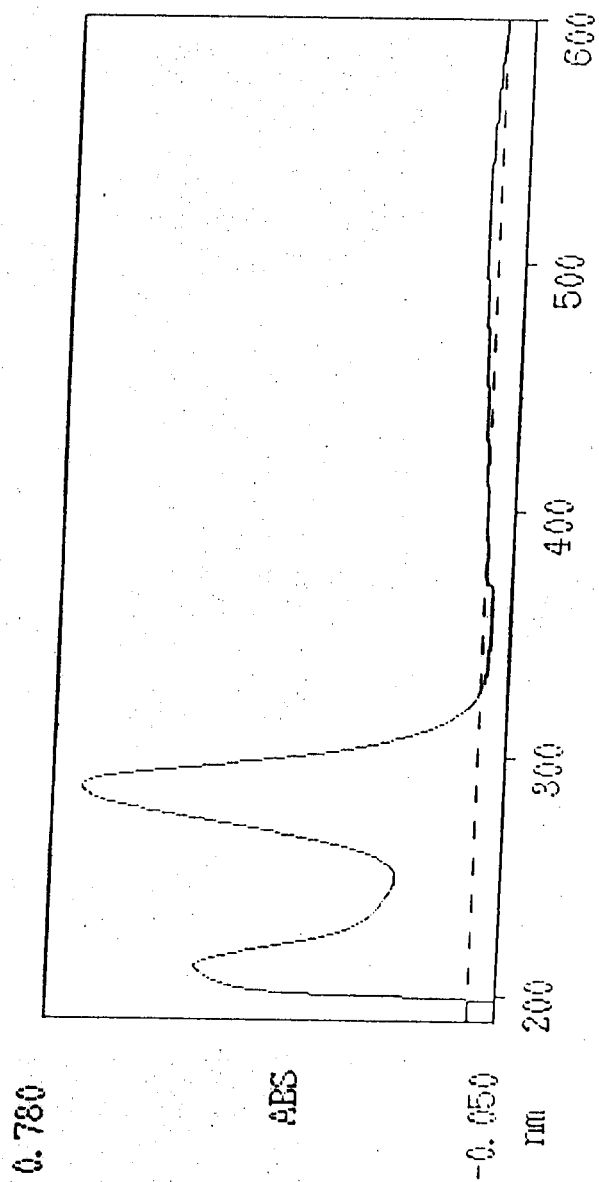


WL SCAN/COMP. 3

PEAK		
NO.	nm	ABS
1	429.0	0.064
2	280.5	1.686
3	213.0	1.207

Fig. 12 : ESPECTRO DE UV-VISÍVEL DO COMPOSTO 3





WL SCAN/COMP. 3/OH

ABS

NO.	PEAK	
	nm	ABS
1	515.0	0.019
2	288.0	0.725
3	211.5	0.508

Fig. 13 : ESPECTRO DE UV-VISÍVEL DO COMPOSTO 3 EM MEIO ALCALINO

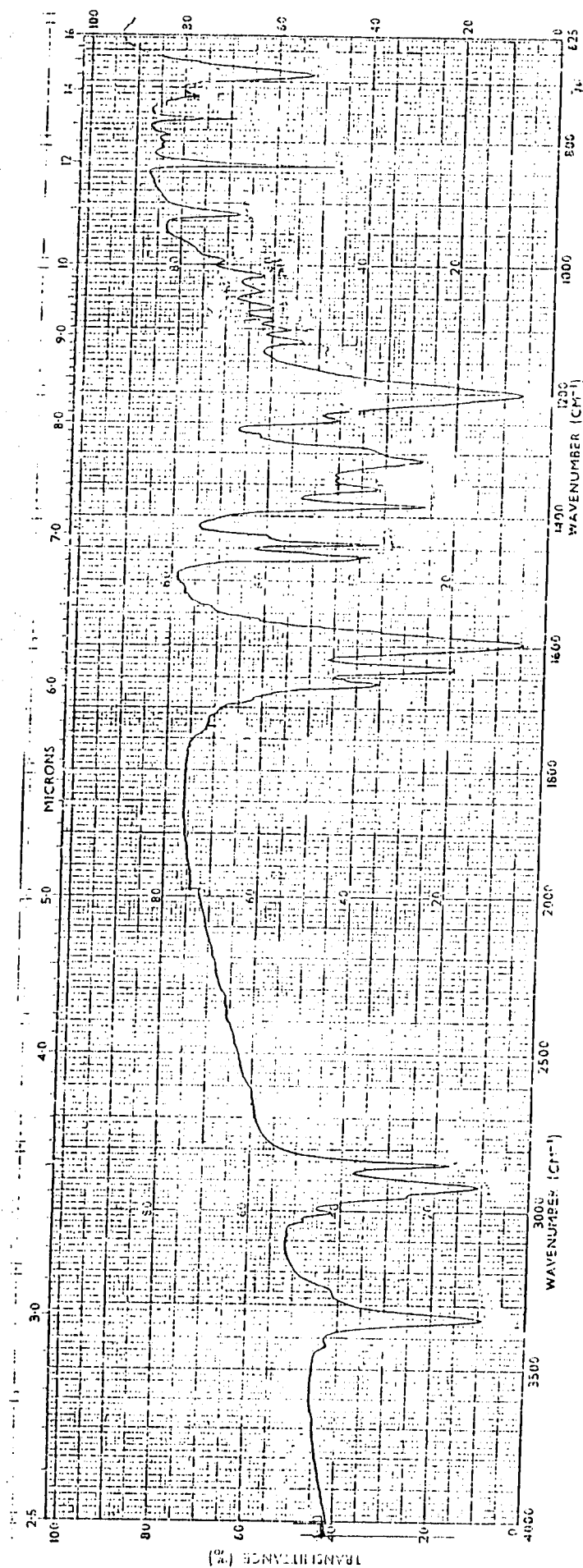


Fig. 14 : ESPECTRO DE I. V. DO COMPOSTO 3

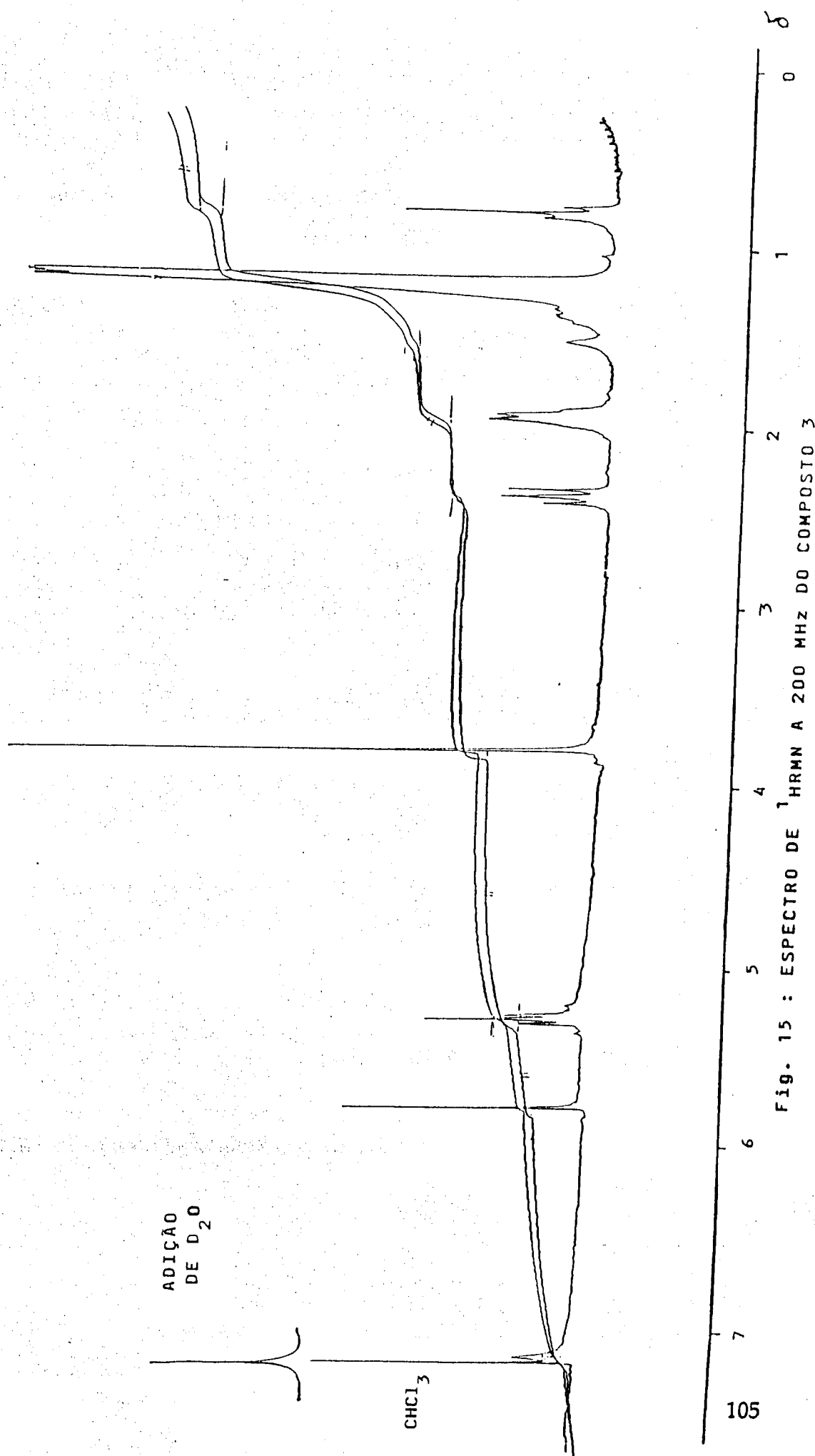
QUADRO XXV

ALGUMAS ABSORÇÕES DE IV DO COMPOSTO 3

$\bar{\nu}$ (KBr) cm^{-1}	ATRIBUIÇÕES
3340	HIDROXILO
2920	CADEIA CARBONADA
2850	
1455	
1380	
722	
1660	CARBONILO QUINÓNICO
1635	
1595	
1200	METOXILO
690	LIGAÇÕES C-H "cis" ETILÉNICAS

O espectro de $^1\text{HRMN}$ (Figura 15) mostrava os seguintes sinais:

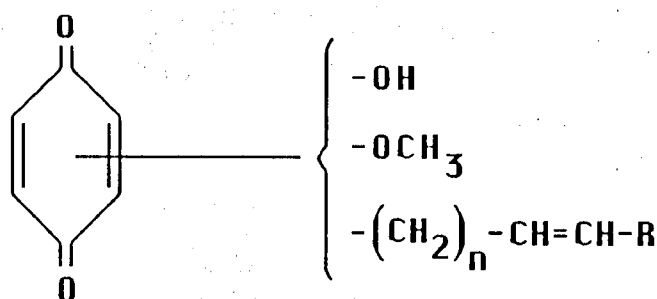
δ			
7,13	1 H, s	-OH (desaparece após deuteração)	
5,73	1 H, s	Q -H	
5,23	2 H, m	-CH=CH-	
3,75	3 H, s	-O CH ₃	
2,33	2 H, t	Q-CH ₂ -	
1,89	4 H, m	2(CH ₂) ligados a -CH=CH -	
1,17	n H, m	(CH ₂) _n	
0,76	3 H, t	R-CH ₃	



A dupla irradiação em δ 1,89 transformou o multipeto em δ 5,23 num singeto e a irradiação em δ 5,23 transformou o multipeto em δ 1,89 num tripeto (Figuras 15.1 e 15.2), o que mostra que há acoplamento entre os respectivos protões.

O singeto em δ 5,73 indica, claramente, que o protão quinonóide e a cadeia carbonada não são vicinais.

Em face destes resultados admitimos que o composto 3 seria uma p-benzoquinona trissubstituída, possuindo um grupo -OH, um grupo -OCH₃ e uma cadeia alcénica.



A posição relativa dos substituintes no núcleo quinónico foi estabelecida por comparação dos dados espectrais de UV-visível e de IV do composto 3 com os de outros compostos de estrutura conhecida. Como se mostra no quadro XXVI esta comparação levou-nos a concluir que o composto 3 seria uma 3-alcenil-2-hidroxi-5-metoxi-1,4-benzoquinona.

O comprimento da cadeia alcénica foi estabelecido através da espectrometria de massa. O espectro de massa mostra que esta cadeia contém 17 átomos de carbono, já que o ião molecular, m/e 390 (100%), fragmenta-se originando picos intensos a valores de m/e 167 (23%), 168 (87%) e 169 (81%) que, tal como se refere no subcapítulo 4.4.1 (Parte I), poderão ser atribuídos aos seguintes iões:

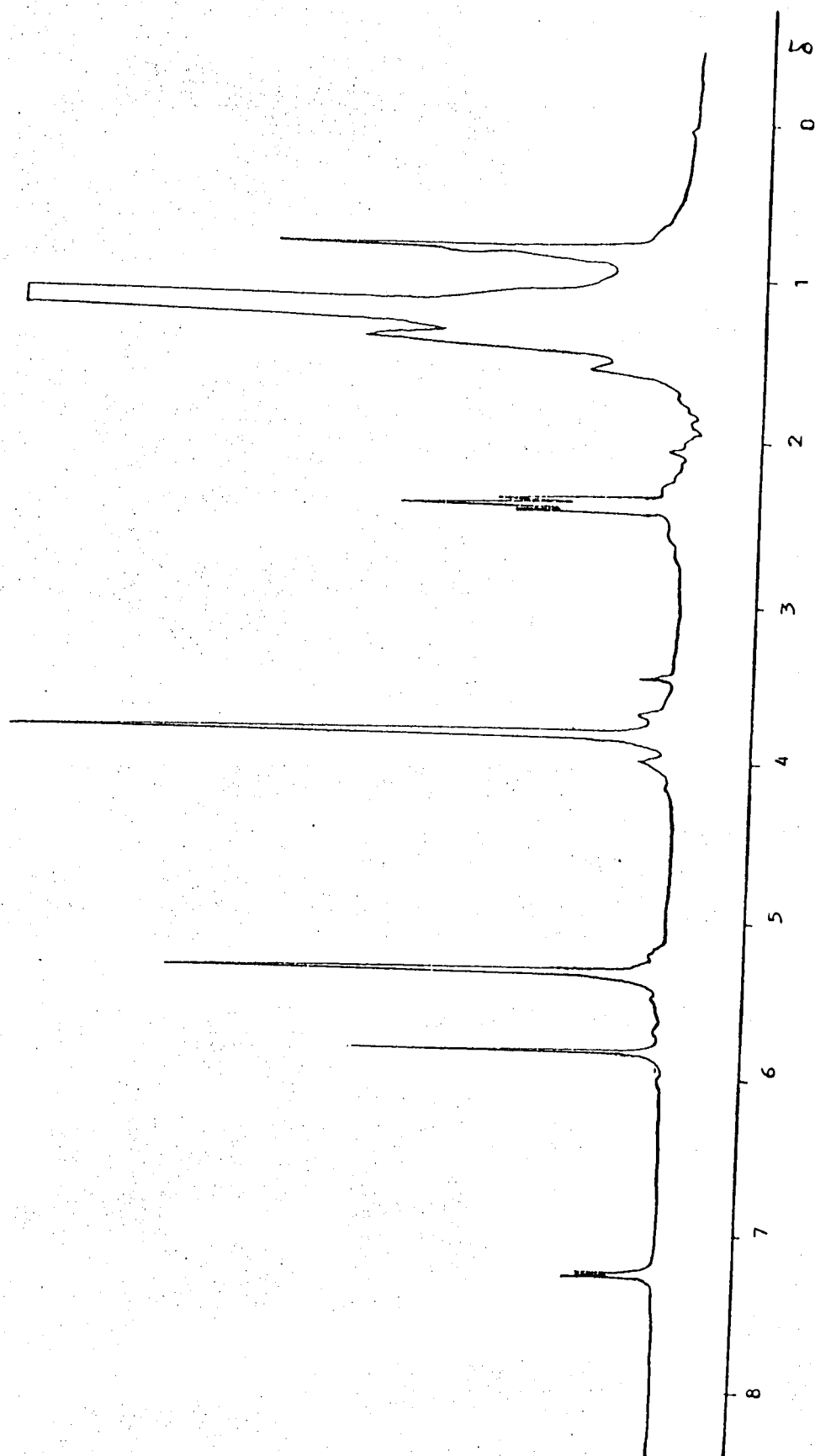


Fig. 15.1 : ESPECTRO DE $^1\text{HRMN}$ A 200 MHz DO COMPOSTO 3
APÓS IRRADIAÇÃO EM δ 1,89

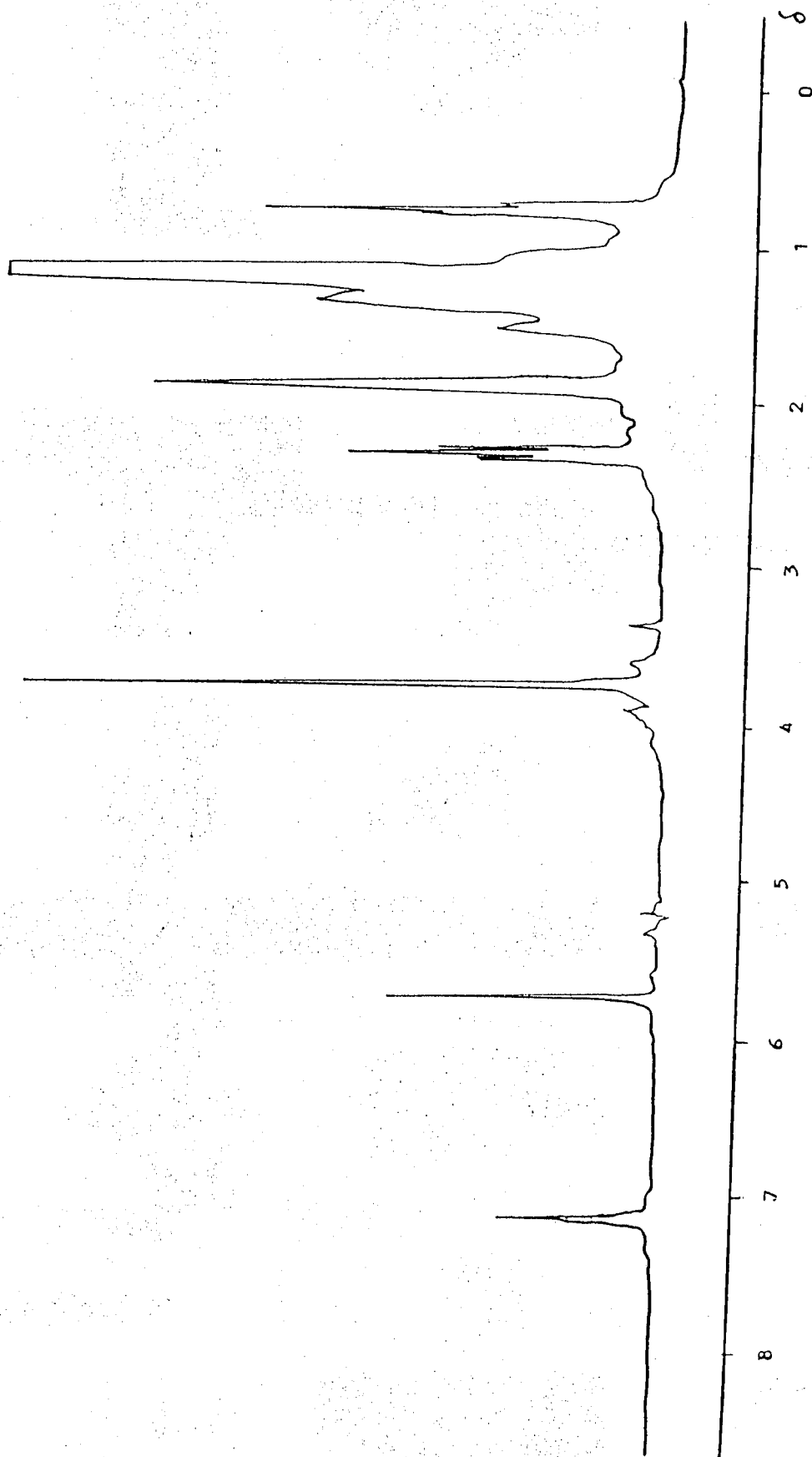
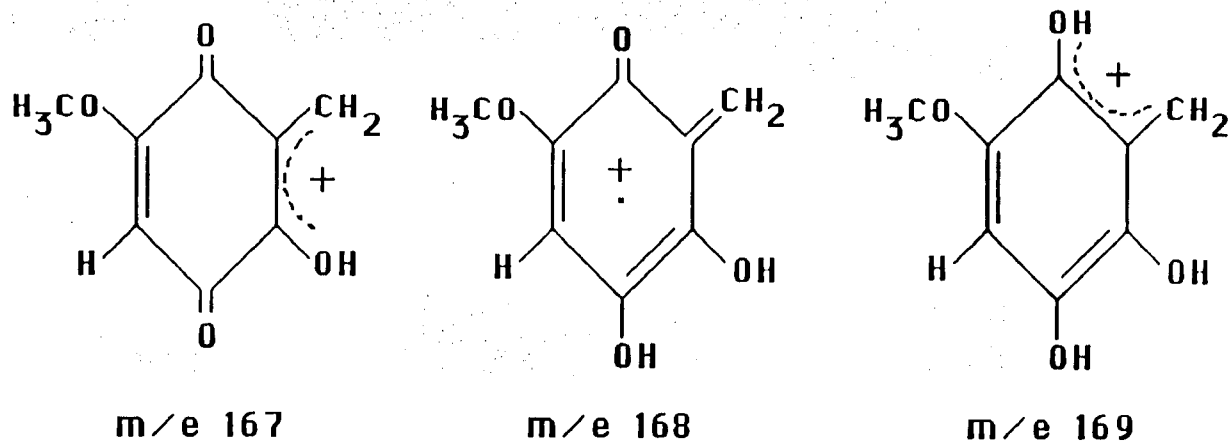


Fig. 15.2 : ESPECTRO DE $^1\text{HRMN}$ A 200 MHZ DO COMPOSTO 3
APÓS IRRADIAÇÃO EM δ 5,23



QUADRO XXVI

COMPARAÇÃO DE DADOS ESPECTRAIS DE UV e IV DO COMPOSTO 3 COM OS DE OUTRAS BENZOQUINONAS DE ESTRUTURA CONHECIDA (*)

	UV-visível		IV (KBr) cm^{-1}		
	Et OH				
	$\lambda_{\text{máx.}}$	nm (log ϵ)	$\bar{\nu}_{\text{O-H}}$	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ (C=C)	$\bar{\nu}_{\text{O-C-O}}$
COMPOSTO 3	280,5 (4,23)	429 (2,81)	3340	1660 (f) 1635 (m) 1595 (F)	1200
2-Hidroxi-5-metoxi-3-pentadecenil-1,4-benzoquinona	289 (4,21)	420 (2,65)	3318	1655 (inf.) 1632 (m) 1595 (F)	1202
2-Hidroxi-5-metoxi-3-pentadecanil-1,4-benzoquinona	289 (4,22)	420 (2,64)	3320	1655 (inf.) 1630 (m) 1595 (F)	1200
Ardisiaquinona	289 (4,60)	415- 425 (2,83)	3315	1655 (inf.) 1633 (m) 1598 (F)	1203

(*) Valores referidos por OGAWA e col. - (6).

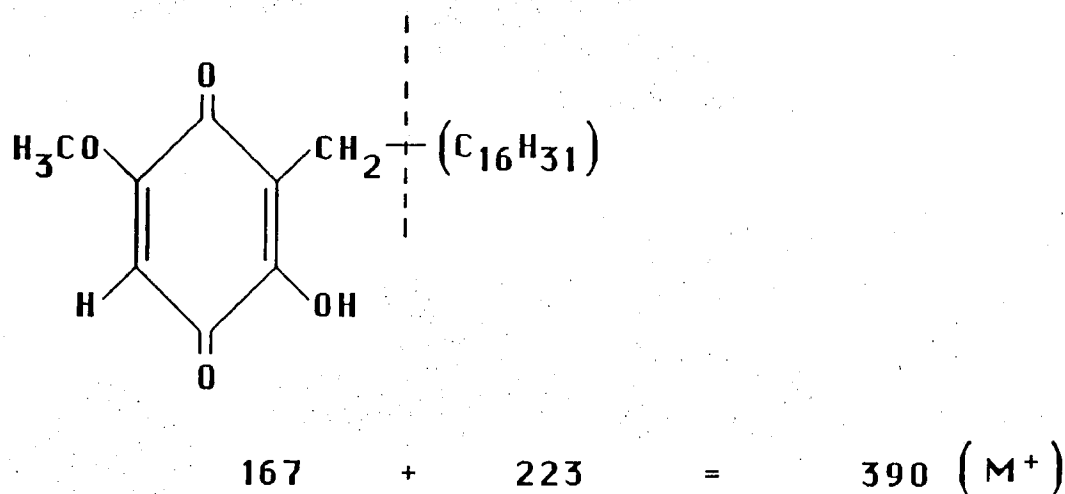
(inf.) - inflexão

(f) - fraca

(m) - média

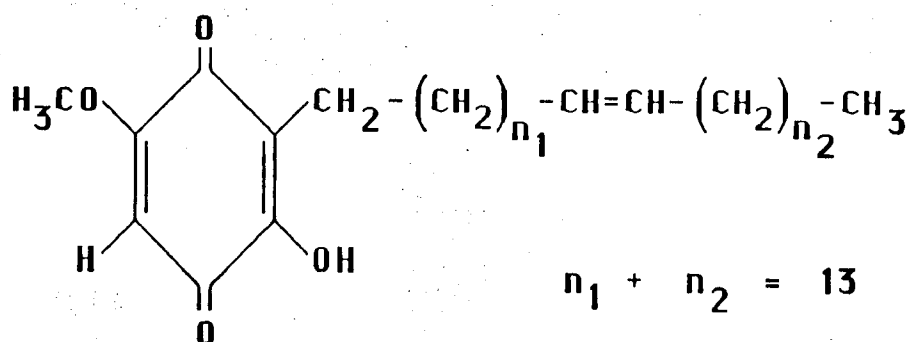
(F) - forte

De facto, a quebra benzílica do ião molecular origina o fragmento iónico registado a m/e 167, pelo que a cadeia alcénica deverá ter 223 unidades de massa atómica.



A análise dos espectro de massa e de ressonância magnética nuclear indica pois, claramente, que na cadeia alifática insaturada apenas existe uma dupla ligação, a qual o espectro de IV mostra ser "cis" pela presença da banda a 690 cm^{-1} e ausência de banda a $960\text{-}980 \text{ cm}^{-1}$.

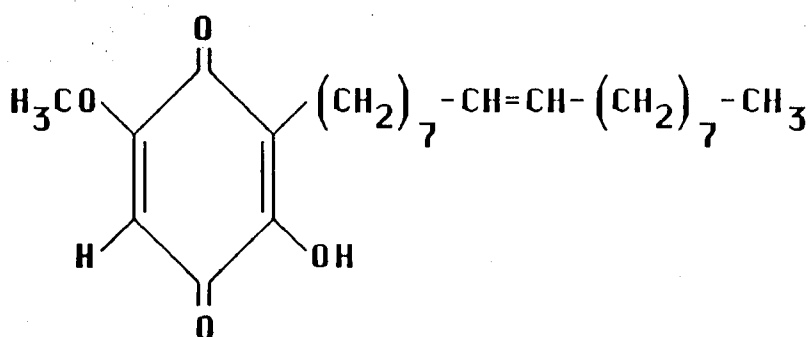
O exame de todos estes dados permitiu-nos formular uma hipótese de estrutura para o composto 3 (*), que propusemos ao IV Congresso Luso-Espanhol de Farmácia realizado em Dezembro de 1984 (7).



(*) - COMPOSTO 3

De facto, embora não tivéssemos tido possibilidade de determinar a posição da dupla ligação na cadeia alcênica, por não dispormos de substância em quantidade suficiente para realizar os ensaios conducentes à sua localização, logo admitimos que este composto deveria ser idêntico à hidroxidiétrichequinona, anteriormente isolada por Allan e col. (3), que, tanto quanto sabemos, nunca publicaram os dados analíticos relativos à sua elucidação estrutural. Não obstante o nosso empenho, não conseguimos que estes investigadores nos cedessem uma amostra da mesma.

Entretanto, Bureau e col. (8) publicaram em 1985 os dados analíticos referentes à hidroxidiétrichequinona que isolaram de *Mariscus ligularis*, tendo-nos fornecido uma cópia do espectro de IV (Figura 16) desta substância, sendo-nos então possível verificar que o espectro do composto por nós isolado de *C. capitatus* era perfeitamente sobreponível com aquele, o que veio confirmar a hipótese de identificação que havíamos feito do composto 3 com a HIDROXIDIÉTRICHEQUINONA.



COMPOSTO 3

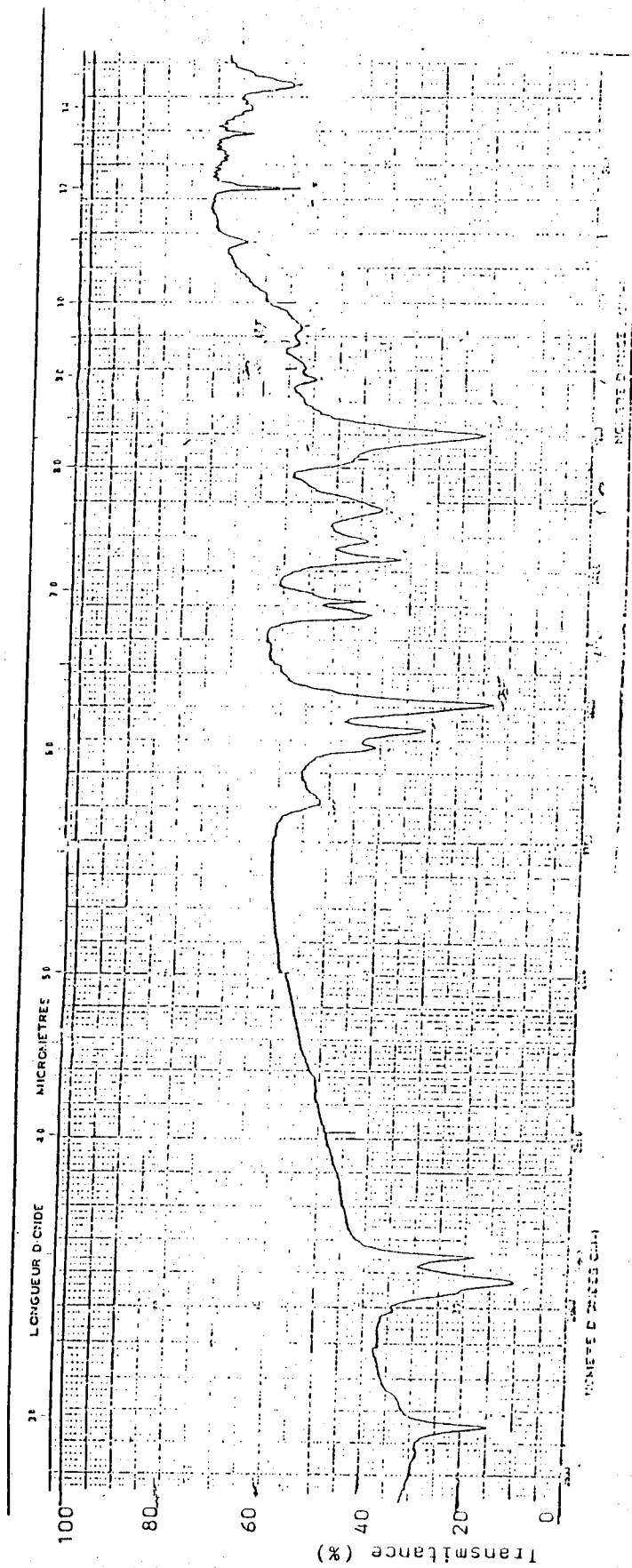


Fig. 16 : ESPECTRO DE I. V. DA HIDROXIDIETRICHEQUINONA

3.4 - COMPOSTOS HOMÓLOGOS

3.4.1 - *C. capitatus* Vand.

Como referimos no subcapítulo 3.3.1 (Parte II), os cromatogramas do extracto clorofórmico obtido por maceração da parte subterrânea de *C. capitatus* Vand. apresentavam duas zonas coradas que então designámos por zona A e zona B.

A sílica correspondente à zona A, de Rf mais alto, foi destacada e a substância nela adsorvida extraída por clorofórmio, o qual foi evaporado à secura e o produto sólido obtido recromatografado nas mesmas condições experimentais mas utilizando como desenvolvimento clorofórmio/tolueno (75:25).

O produto assim isolado cristalizou do clorofórmio/éter de petróleo PE 40-60 °C, sob a forma de cristais aciculares de cor vermelha-alaranjada (30 mg) com PF 73-76 °C..

A cromatografia analítica em camada fina, levada a cabo em três desenvolvimentos, mostrava os seguintes valores de Rf:

<u>Desenvolvente</u>	<u>Rf</u>	<u>Cor</u>
Tolueno	0,43	Violácea
Diclorometano	0,65	Violácea
Tolueno/acetato de etilo (4:1)	0,84	Violácea

O espectro de UV-visível (Figura 17) evidenciava máximos de absorção em:

Et OH
 $\lambda_{\text{máx.}}$ nm: 205; 268 e 406

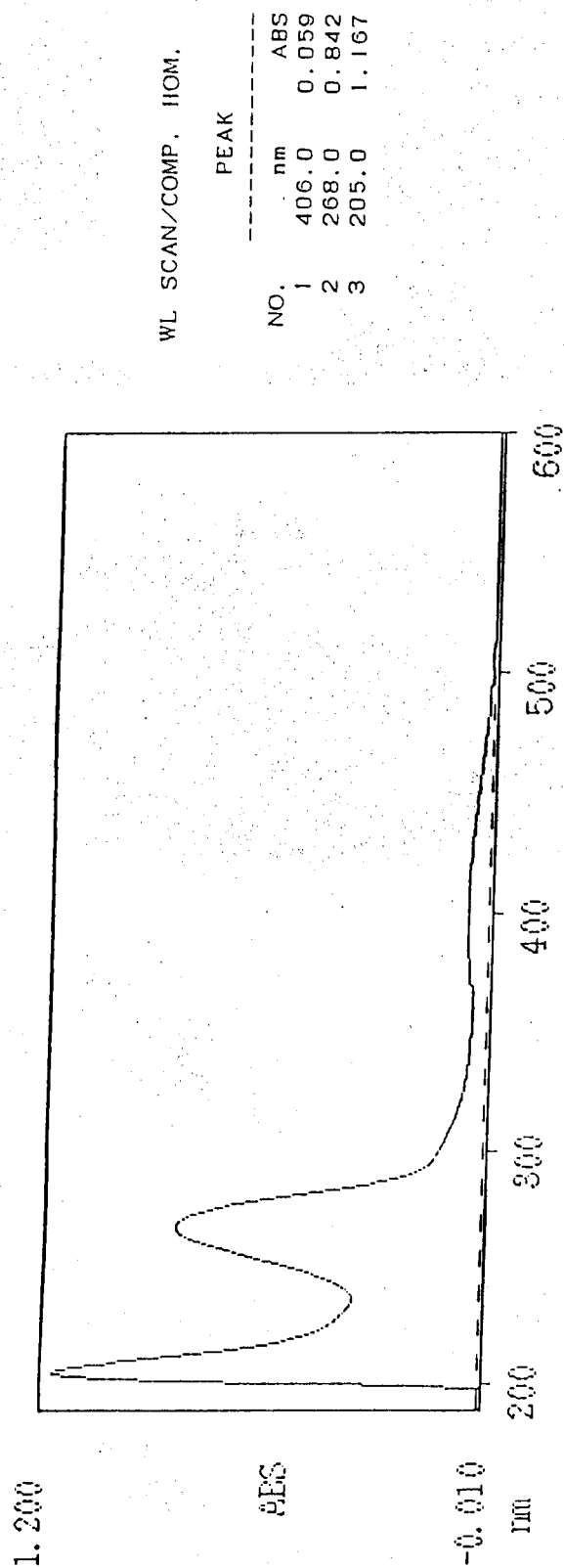


Fig. 17 : ESPECTRO DE UV-VISÍVEL DO PRODUTO EM ANÁLISE

A solução alcoólica alcalina da substância apresentava cor violácea e no espectro de UV-visível, obtido a partir desta solução (Figura 18), verificava-se marcado deslocamento batocrômico, particularmente na banda situada na região do visível. Este espectro mostrava máximos de absorção em:

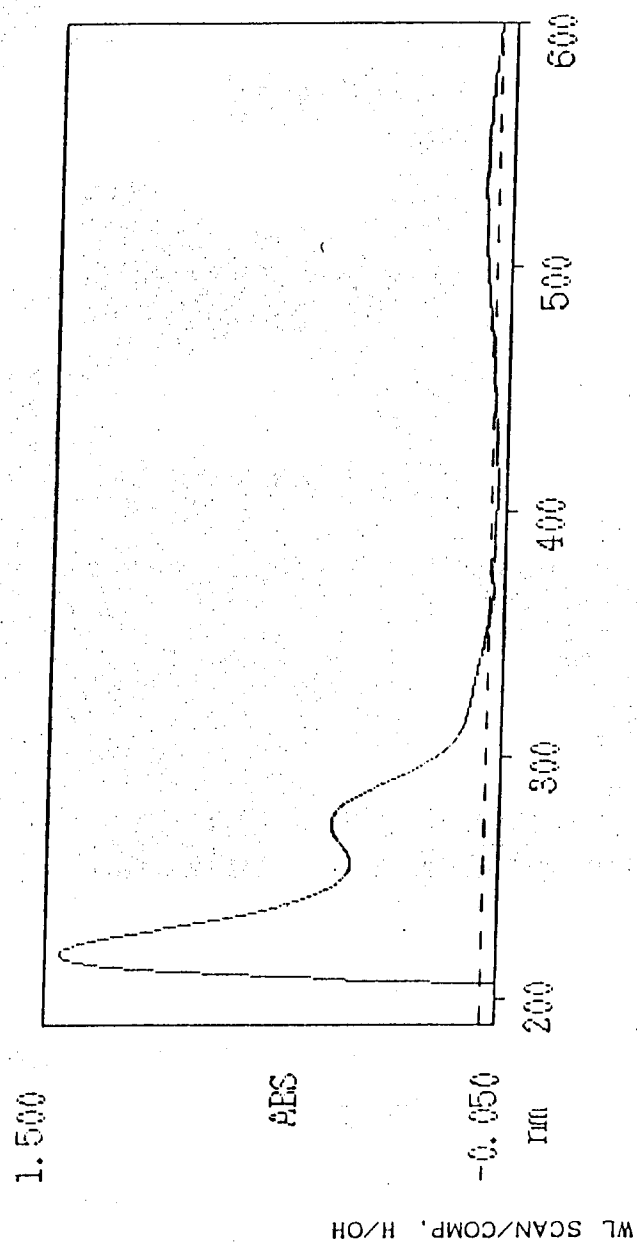
Et OH/OH⁻
 $\lambda_{\text{máx.}}$ nm: 218,5; 272,0 e 530,0

O espectro de IV (Figura 19) apresentava, entre outras, bandas significativas cujas atribuições mostramos no quadro XXVII.

QUADRO XXVII

ALGUMAS ABSORÇÕES DE IV DA SUBSTÂNCIA EM ANÁLISE

$\bar{\nu}$ (KBr) cm ⁻¹	ATRIBUIÇÕES
3270	HIDROXILO
2910	CADEIA CARBONADA
2850	
1468	
1388	
720	
1650 (inf.)	CARBONILO QUINÓNICO
1632	
1610	
910	HIDROGÉNIO ISOLADO NO NÚCLEO QUINÓNICO



WL SCAN/COMP. H/OH

NO.	PEAK	
	nm	ABS
1	530.0	0.041
2	272.0	0.529
3	218.5	1.448

Fig. 18 : ESPECTRO DE UV-VISÍVEL DO PRODUTO EM ANÁLISE EM MEIO ALCALINO

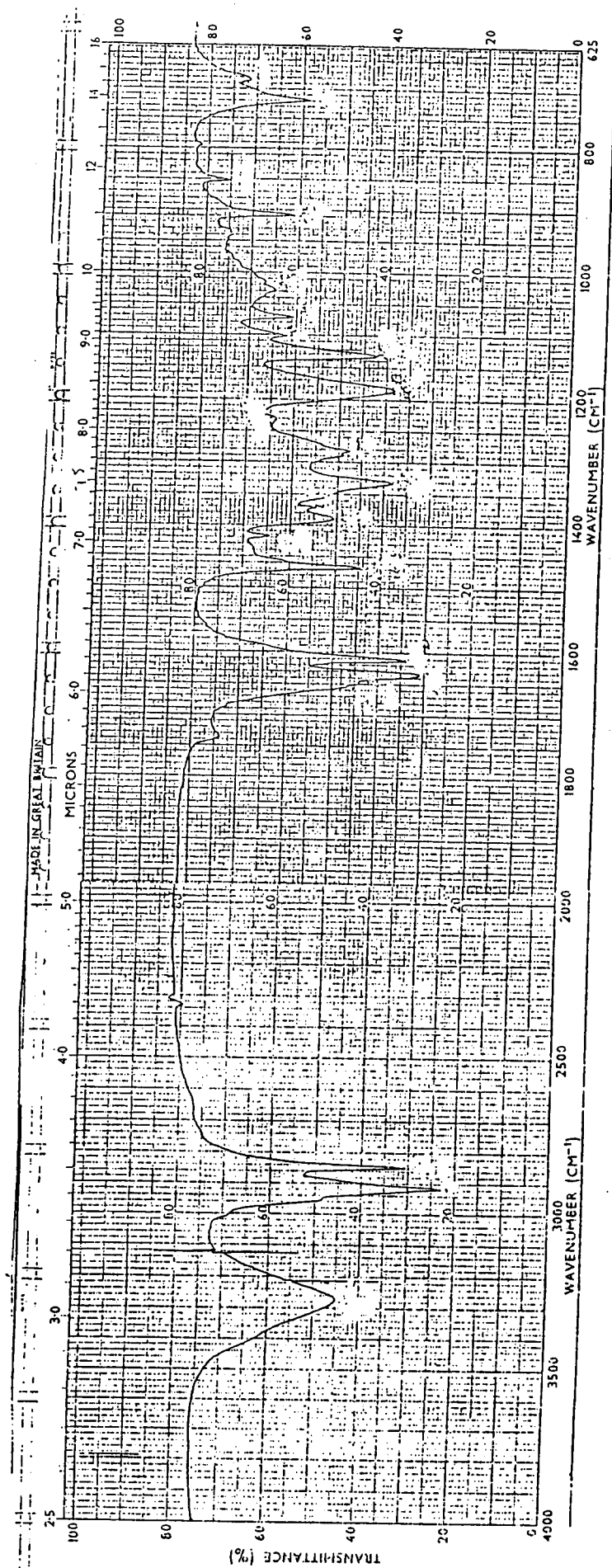
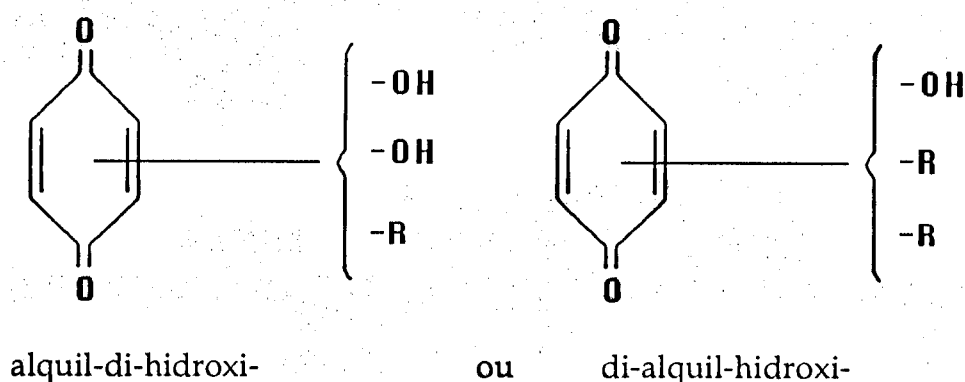


Fig. 19 : ESPECTRO DE I. V. DO PRODUTO EM ANÁLISE

Estes resultados espectrais levaram-nos a admitir que estaríamos em presença de uma hidroxiquinona, pelo facto de a solução alcoólica alcalina da substância apresentar cor violácea e o seu espectro de UV-visível evidenciar um deslocamento batocrómico, bem como pela banda a 3270 cm^{-1} observada no espectro de IV, o qual indicava ainda dever tratar-se de uma benzoquinona trissubstituída atendendo à banda localizada a 910 cm^{-1} . Por sua vez a banda situada a 720 cm^{-1} permitiu-nos inferir que a cadeia alifática seria constituída por um número de grupos $-\text{CH}_2$ igual ou superior a quatro. Esta cadeia carbonada deveria ser alquílica, já que o espectro no IV não mostra bandas localizadas a 690 ou $960\text{-}980\text{ cm}^{-1}$, características de ligações C-H etilénicas "cis" ou "trans", respectivamente.

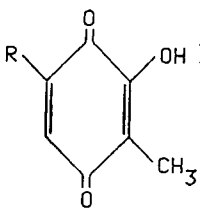
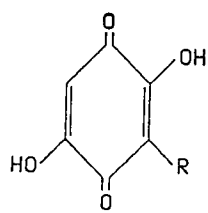
Assim sendo, admitimos que o produto em análise seria um derivado p-benzoquinónico de um dos seguintes tipos:



Por comparação com os valores espectrais de IV e de UV-visível referidos na literatura (9) para dialquil-hidroxi-benzoquinonas e alquil-dihidroxi-benzoquinonas, que reproduzimos no quadro XXVIII, admitimos tratar-se de uma dialquil-hidroxi-p-benzoquinona.

QUADRO XXVIII

VALORES ESPECTRAIS DE UV e IV DA SUBSTÂNCIA EM ANÁLISE E DE
ALGUMAS BENZOQUINONAS DE ESTRUTURA CONHECIDA (*)

PRODUTO EM ANÁLISE	UV-visível	IV (NUJOL) cm ⁻¹	
	Et OH $\lambda_{\text{máx.}}$ nm (log ϵ)	$\bar{\nu}_{\text{O-H}}$	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ (C=C)
	205; 268; 406	3270 a)	1650(inf.) 1632 1610
	R: -C ₈ H ₁₇ <200; 270(4,10); 406(2,99)	3272	1666 1637 1613
	R: -CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ CH(CH ₃) ₂ <200; 270(4,08); 406(2,99)	3267	1663 1634 1608
	R: -CH(CH ₃) ₂ — ;267(4,16); 404(3,01)	3252 a)	1668 1643
	R: -C ₁₁ H ₂₃ 200(4,16); 291(4,25); 427(2,45)	3318	1637(inf.) 1613
	R: -C ₁₃ H ₂₇ 203(4,18); 291(4,26); 425(2,46)	3324	1635(inf.) 1612
	R: -C ₁₈ H ₃₇ 201; 290; 428	3330	1614

(*) - Valores referidos por NATORI, S. e col. - (9).

a) IV (KBr).

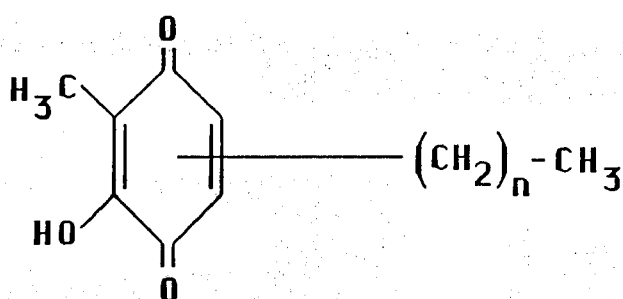
inf. - inflexão.

O espectro de $^1\text{HRMN}$ (Fig. 20) apresentava os seguintes sinais:

δ			
6,89	1 H, s	Q -OH (desaparece após deuteração)	
6,46	1 H, t	Q -H	
2,42	2 H, m	Q -CH ₂ - R	
1,93	3 H, s	Q -CH ₃	
1,52 - 1,26	n H, m	Q -CH ₂ -(CH ₂) _n -CH ₃	
0,89	3 H, t	R -CH ₃	

Por dupla irradiação em δ 2,42 o tripleto em δ 6,46 transformou-se num singleto, o que demonstra que a cadeia alquílica e o próton quinônico são vicinais (Figura 20.1).

Os dados analíticos obtidos do IV, UV-visível e $^1\text{HRMN}$ indicavam, claramente, que o produto em estudo poderia ser uma alquil-hidroxi-metil-p-benzoquinona, que deveria possuir a estrutura seguinte:



A observação do espectro de massa (Figura 21) fez-nos suspeitar de que estaríamos em presença, não de um só composto, mas de uma mistura constituída por uma série de homólogos alquil-hidroxi-metil-p-benzoquinônicos, cuja cadeia alquílica variaria entre C₁₇ e C₂₇. De facto, este espectro apresentava uma sequência de onze picos, diferindo uns dos outros de 14 unidades de massa, a valores de m/e de 516, 502, 488, 474, 460, 446, 432, 418, 404, 390 e 376, seguindo-se um conjunto de três picos intensos a m/e 152, 153 e

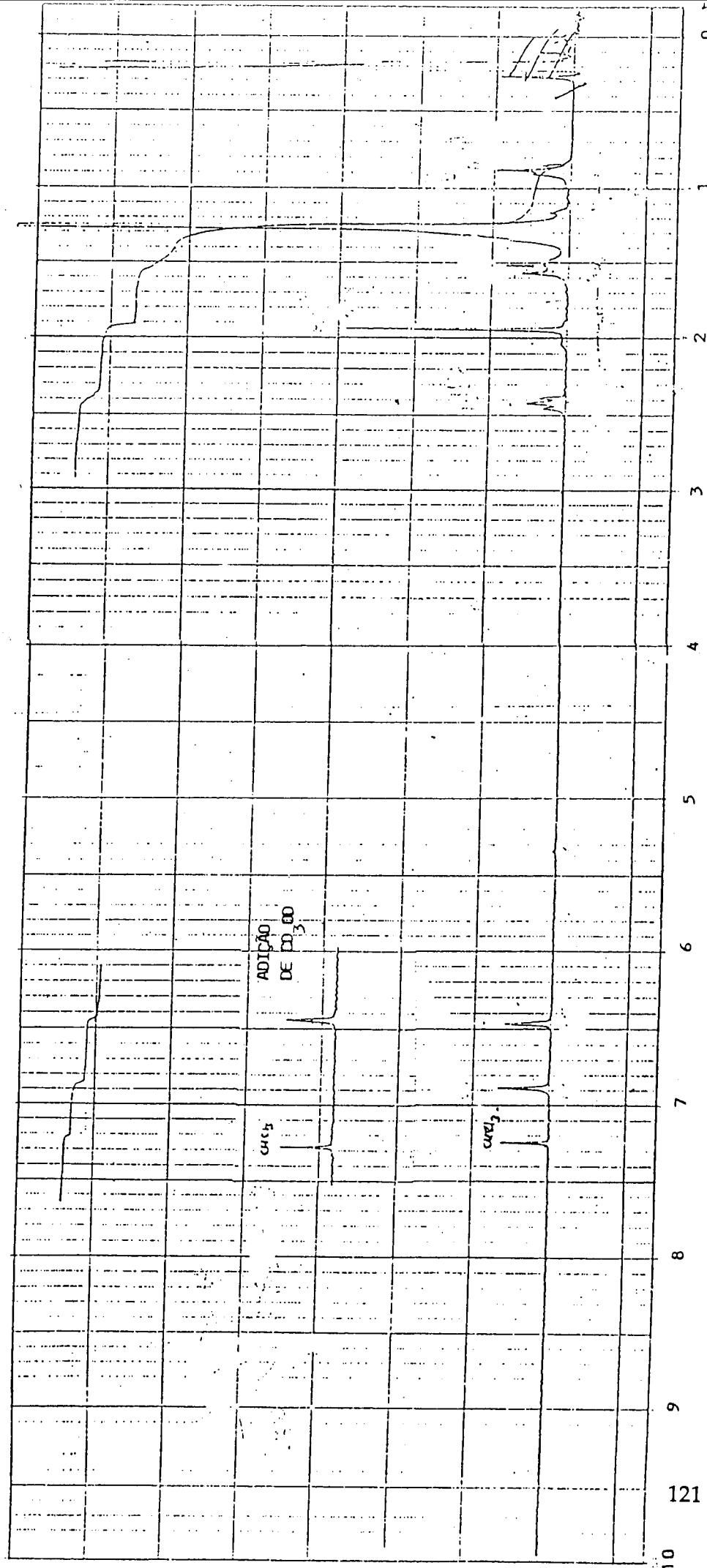


Fig. 20 : ESPECTRO DE $^1\text{HRMN}$ A 220 MHZ DO PRODUTO EM ANÁLISE

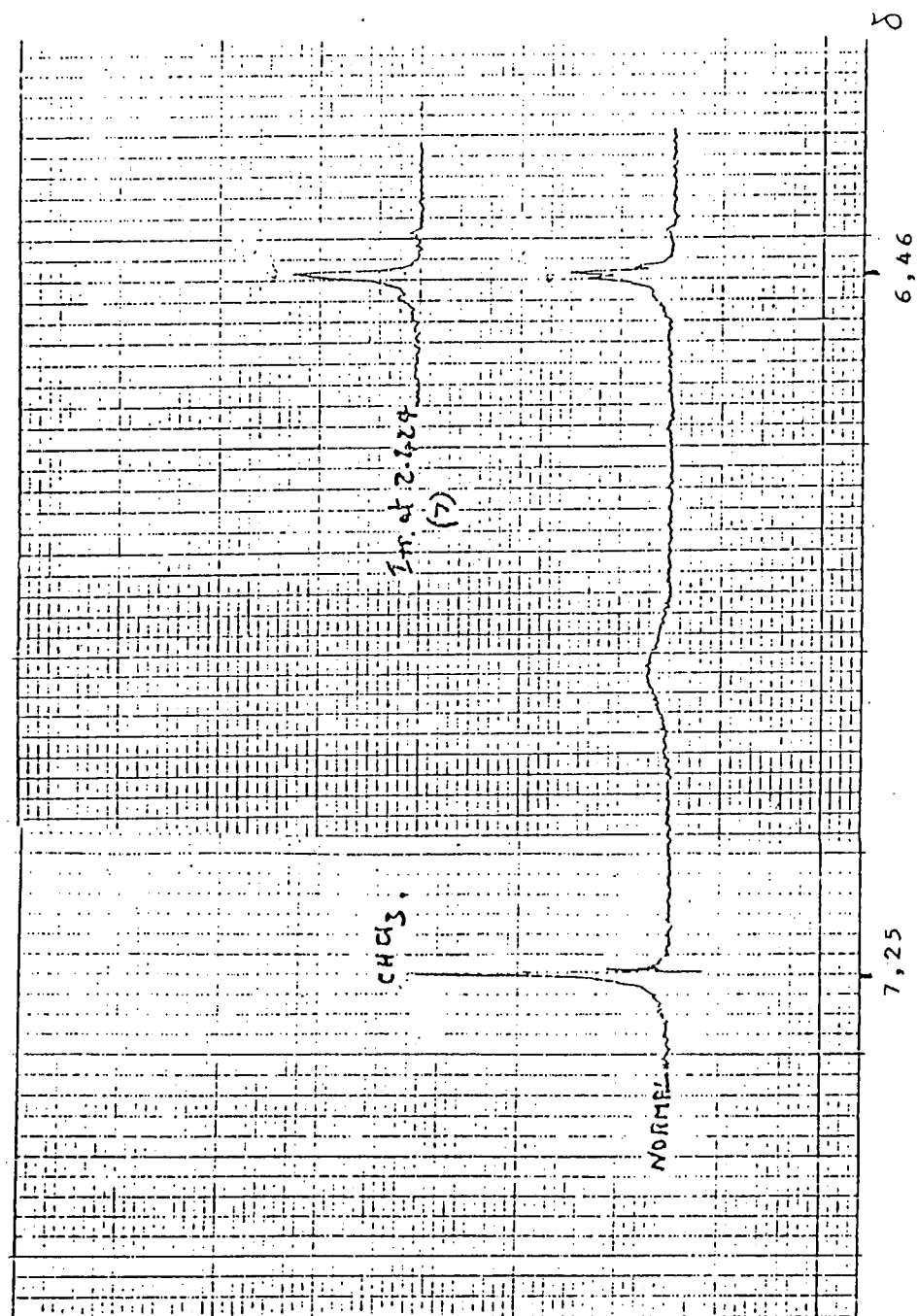


Fig. 20.1 : REGIÃO DO ESPECTRO DA FIG. 20 APÓS IRRADIAÇÃO
EM δ 2,42

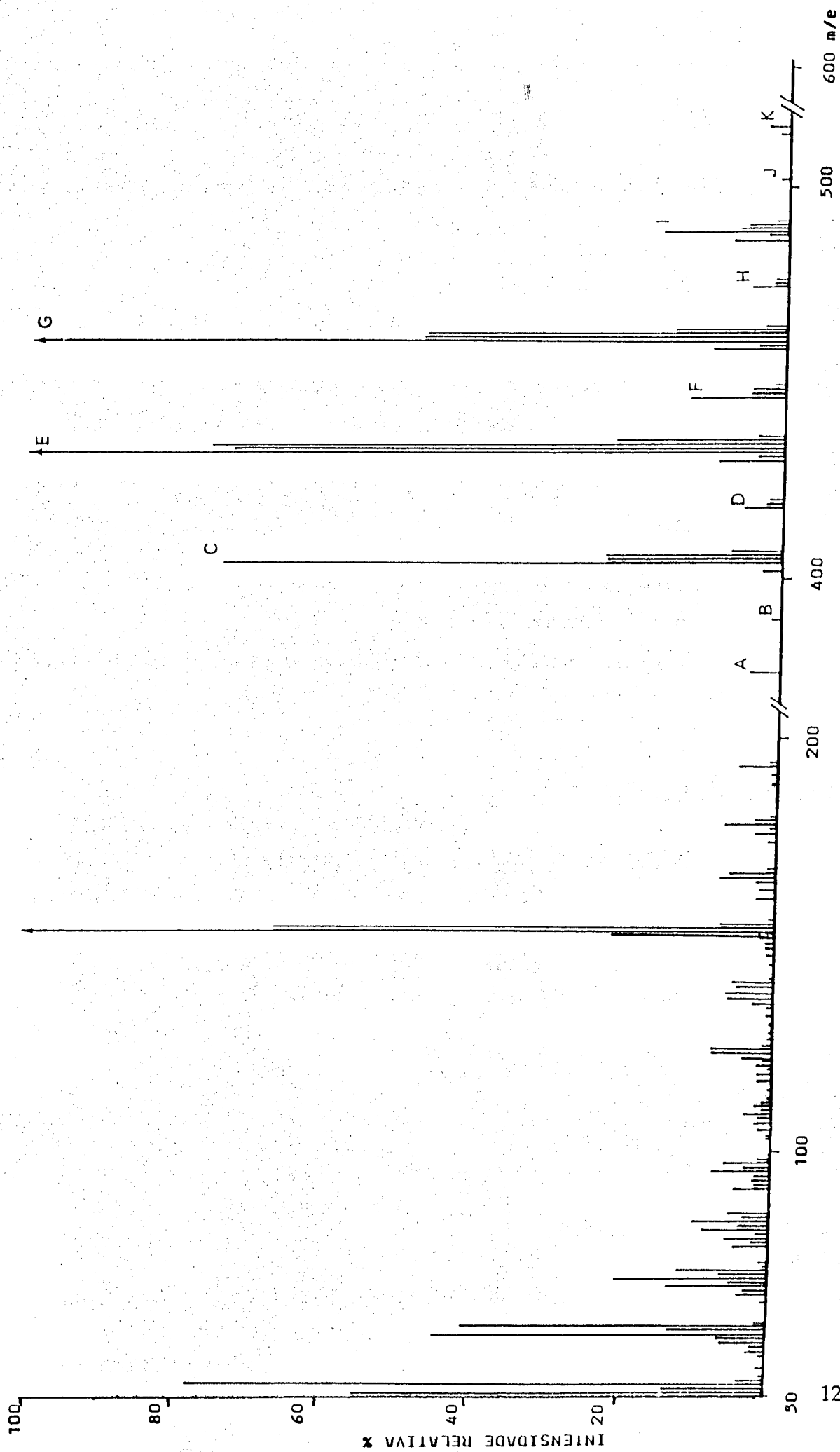
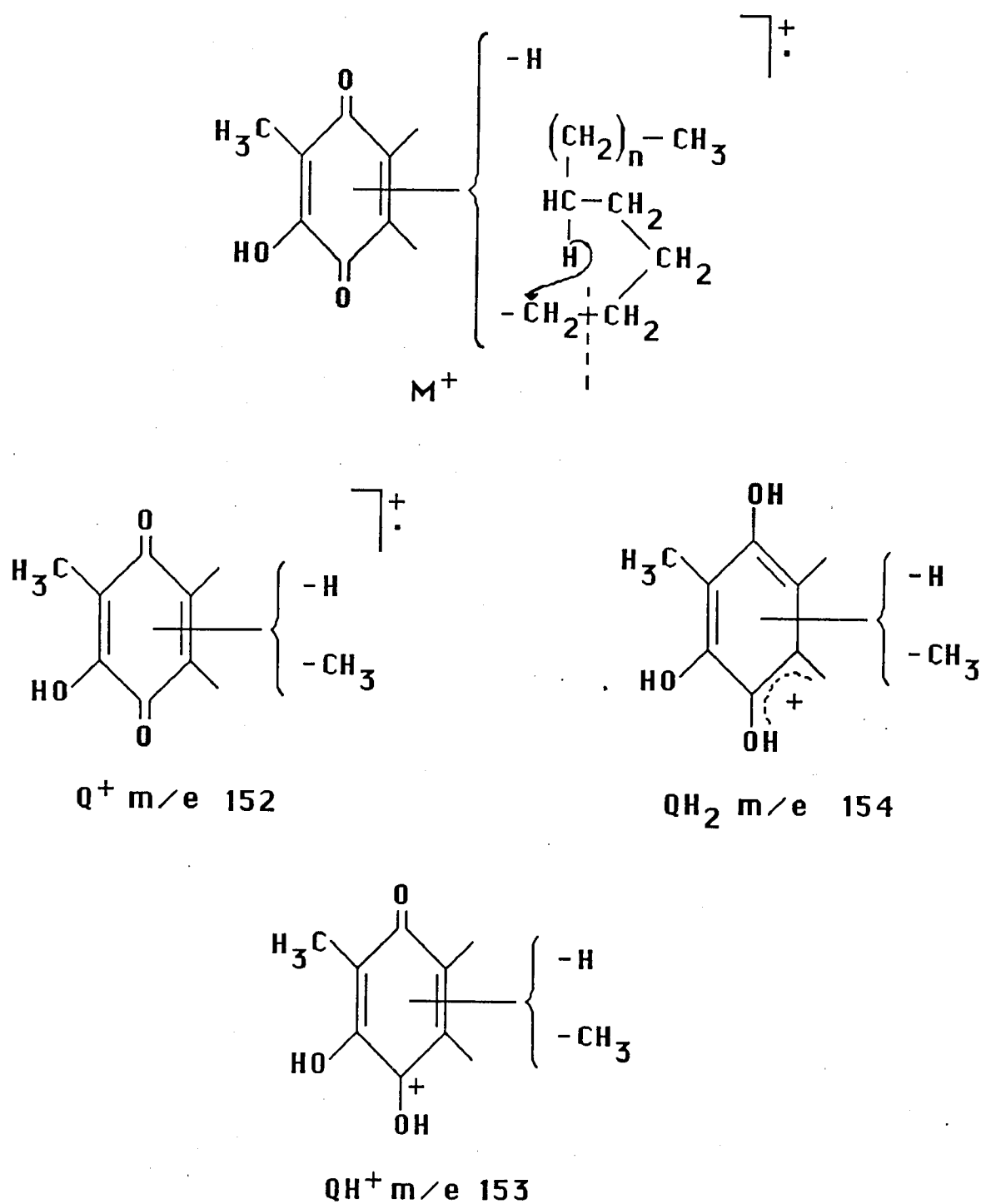
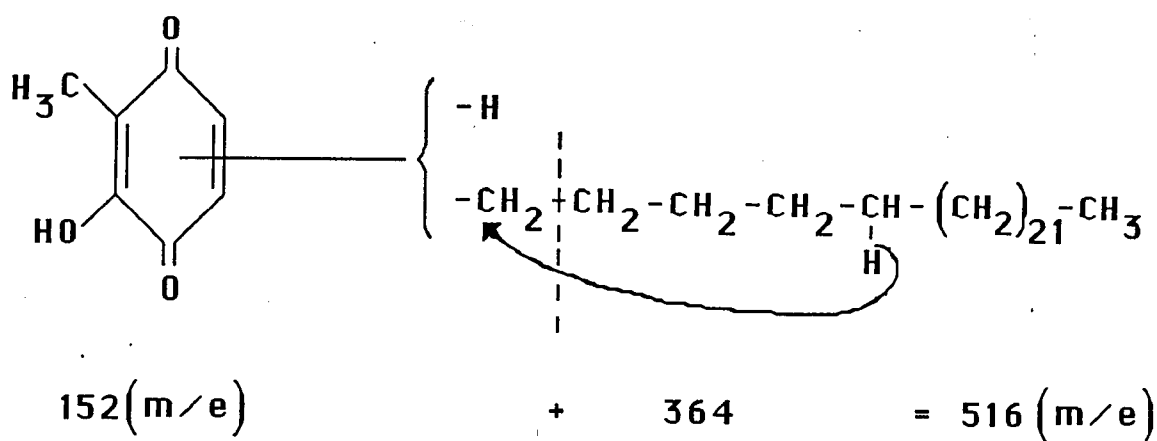
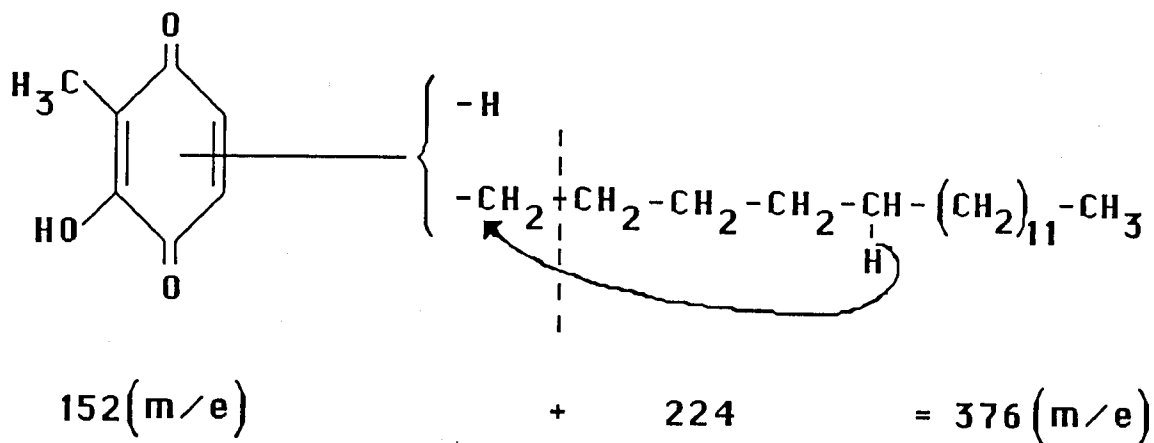


Fig.21: ESPECTRO DE MASSA DOS COMPOSTOS HOMÓLOGOS

154. Estes últimos picos poderiam ser atribuídos a iões resultantes de uma clivagem da cadeia alquílica, correspondendo a Q^+ , QH^+ e QH_2^+ , respectivamente (10, 11):



Assim sendo, a cadeia alquílica do homólogo de massa molecular mais baixa teria 17 átomos de carbono, enquanto que o de maior massa molecular conteria uma cadeia de 27 átomos de carbono.



O espectro de massa mostrava, ainda, que os onze membros desta série homóloga estariam presentes em diferentes quantidades, o que era evidenciado pelas diferentes intensidades dos respectivos picos no espectro.

Em face de todos estes resultados era claro que estaríamos em presença de uma mistura de homólogos alquil-2-hidroxi-3-metil-p-benzoquinónicos, diferindo cada um do anterior e do seguinte em $-\text{CH}_2$, sendo, pois, necessário estabelecer com segurança a posição do radical alquilo no núcleo quinónico. De facto, sabíamos já que este substituinte estaria localizado na posição 5 ou 6 do

núcleo quinónico e, embora a espectrofotometria de UV-visível indicasse dever tratar-se de uma substituição na posição 6, tentámos confirmar esta indicação através da ressonância paramagnética electrónica.

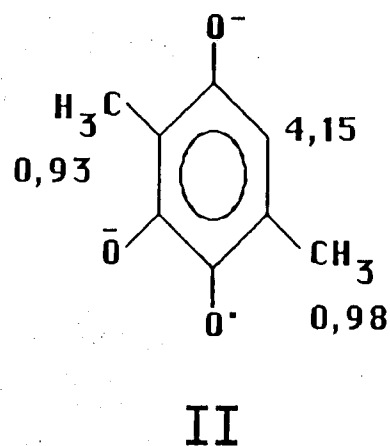
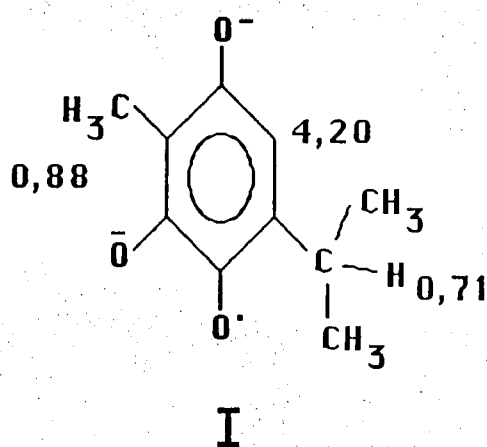
O espectro de EPR (Figura 22) apresentava valores de constante de interacção hiperfina a_H (gauss) de:

$$a_{Q-H} = 4,15$$

$$a_{Q-CH_2R} = 1,01$$

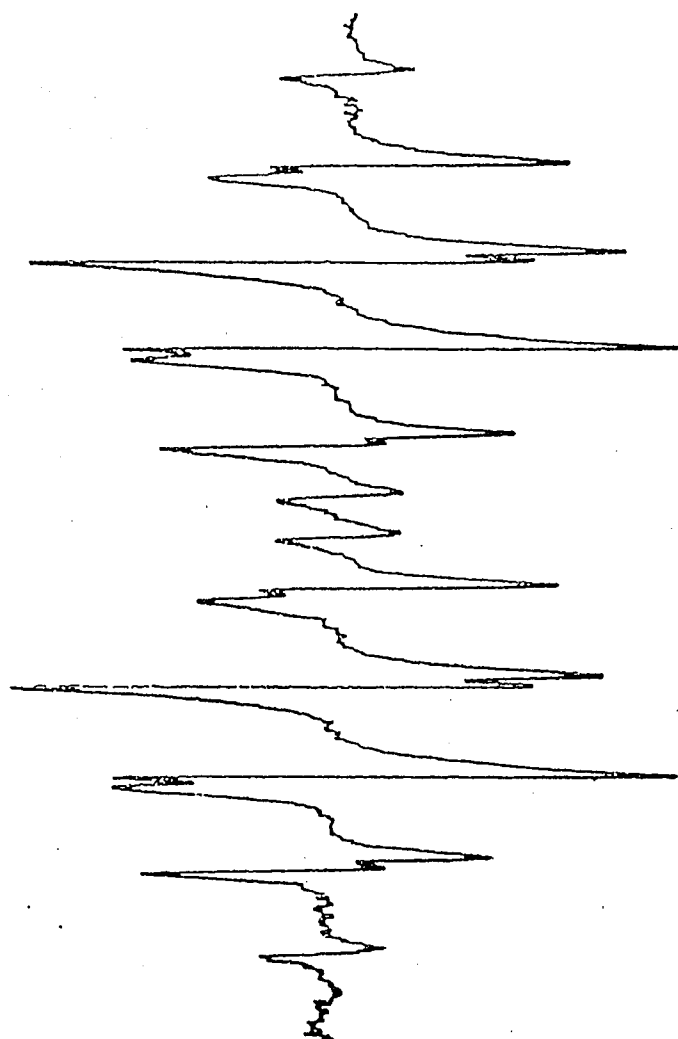
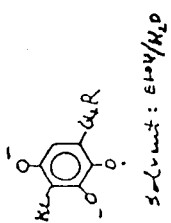
$$a_{Q-CH_3} = 0,86$$

Por comparação com os valores de a_H de compostos de estrutura conhecida I e II (*), foi possível confirmar a localização dos substituintes no núcleo quinónico.



Assim, confirmámos estar em presença de uma série de homólogos 6-alquil-2-hidroxi-3-metil-1,4-benzoquinónicos que designamos por CAPI-QUINONAS.

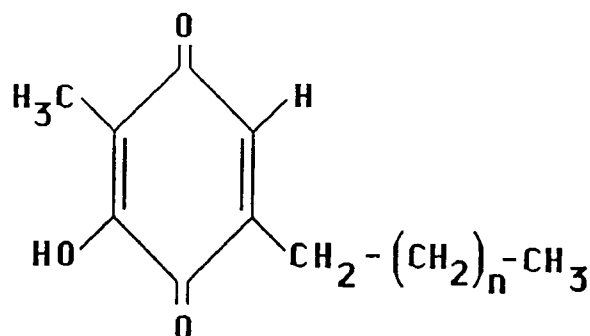
(*) Ao Prof. J. A. Pedersen da Universidade de Aarhus, Dinamarca, agradecemos, não só a realização destes espectros, como também a interpretação dos mesmos.



2 Gauss

11-22 JAP.

Fig. 22 : ESPECTRO DE EPR DOS COMPOSTOS HOMÓLOGOS



CAPIQUINONAS

Era, pois, de todo o interesse isolar os constituintes da série homóloga. Para tal, recorreremos à cromatografia líquida de alta pressão-técnica preparativa.

Como é óbvio, iniciámos esta análise cromatográfica por um ensaio analítico - processo isocrático - nas seguintes condições:

Aparelho: Varian referido na página 74

Injecção: 10 µl de solução clorofórmica da amostra na concentração de cerca de 0,3 mg/ml

Coluna: MicroPak mCH - 5 (30 cm x 4 mm id)

Fase móvel: CH₃CN/H₂O (85:15)

Fluxo: 1,8 ml/min.

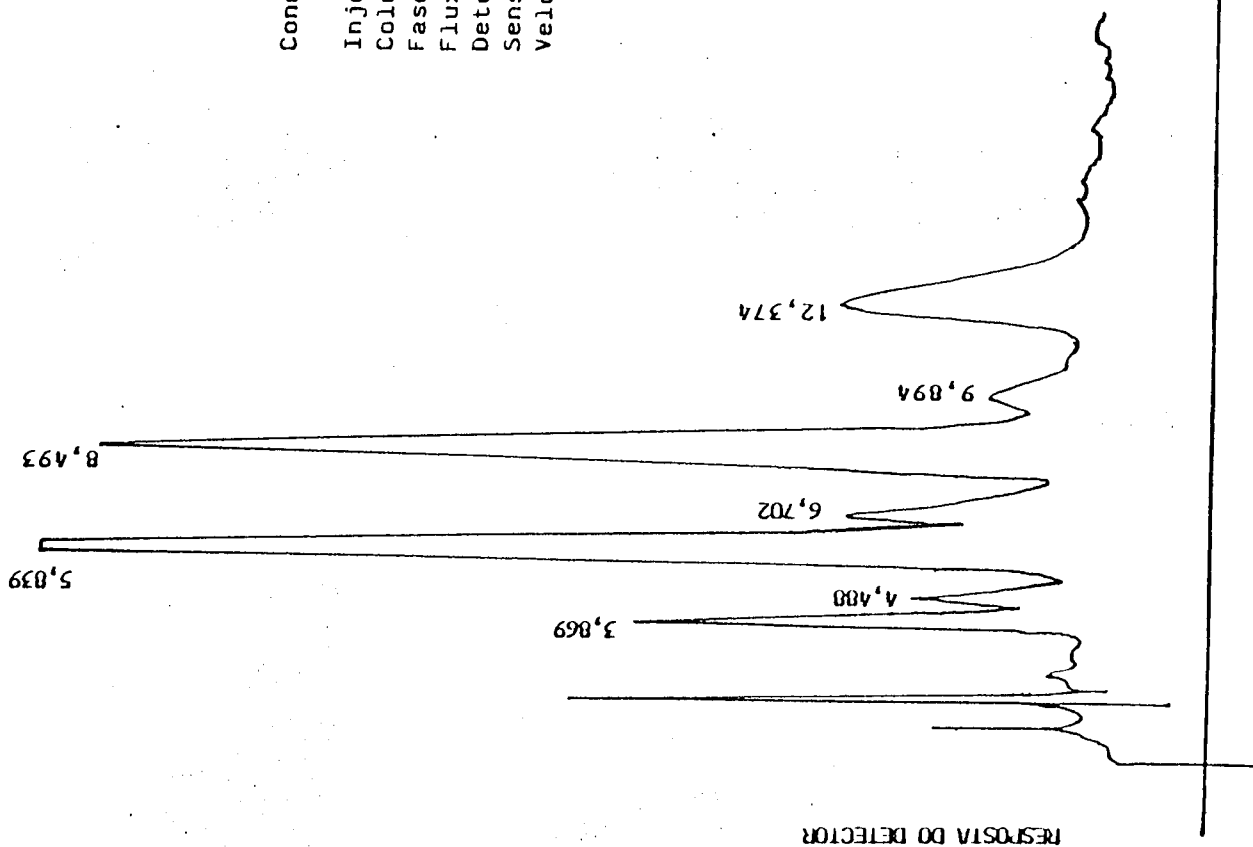
Deteccção: λ = 268 nm

Sensibilidade do detector: 0,1 AUFS

Velocidade do papel: 0,5 cm/min

O cromatograma (Figura 23) mostrava dez picos, sendo os três primeiros (de tempo de retenção mais baixo) atribuíveis ao clorofórmio e os restantes aos membros da série homóloga.

Da análise comparativa dos dados obtidos do espectro de massa e do cromatograma analítico, que compilámos no quadro XXIX, infere-se que os três homólogos mais abundantes são os de massa molecular 404, 432 e 460, já que apresentam os sinais mais intensos no espectro de massa e a HPLC analítica



Condições experimentais

Injeção: 10 μ l de solução clorofórmica
 Coluna: MicroPak mCH-5
 Fase móvel: CH₃CN/H₂O (85:15)
 Fluxo: 1,8 ml/min.
 Detecção: λ = 268 nm
 Sensibilidade do detector: 0,1 AUFS
 Velocidade do papel: 0,5 cm/min.

Fig. 23: CROMATOGRAMA ANALÍTICO EM HPLC
DOS COMPOSTOS HOMÓLOGOS

Min.

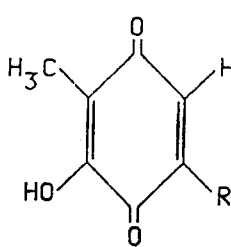
indicava que a sua percentagem na mistura é de cerca de 34, 33 e 13%, respectivamente.

QUADRO XXIX

COMPARAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS DA EM E DA HPLC

ESPECTRO DE MASSA

CROMATOGRAMA ANALÍTICO

<u>Constituintes</u> <u>da mistura</u>	<u>m/e</u>	<u>Intensidade</u> <u>dos picos</u>		<u>Picos</u>	<u>TR</u> <u>(min.)</u>	<u>Percentagem</u> <u>de cada com-</u> <u>ponente na</u> <u>mistura</u>
						
A	376	++	R=C ₁₇ H ₃₅	a	3,9	6,1
B	390	+	R=C ₁₈ H ₃₇	b	4,5	2,6
C	404	+++	R=C ₁₉ H ₃₉	c	5,8	34,2
D	418	++	R=C ₂₀ H ₄₁	d	6,7	6,1
E	432	+++	R=C ₂₁ H ₄₃	e	8,5	33,1
F	446	++	R=C ₂₂ H ₄₅	f	9,9	3,8
G	460	+++	R=C ₂₃ H ₄₇	g	12,4	13,3
H	474	+	R=C ₂₄ H ₄₉			
I	488	++	R=C ₂₅ H ₅₁			
J	502	+	R=C ₂₆ H ₅₃			
K	516	+	R=C ₂₇ H ₅₅			

Embora dispondo de uma quantidade exígua de mistura e sabendo de antemão das dificuldades que teríamos de enfrentar na separação dos homólogos, não só porque a maioria estava presente numa pequena percentagem, como também porque os tempos de retenção eram próximos, decidimos tentar a sua separação através da HPLC preparativa, operando nas seguintes condições:

Sistema modular Gilson referido na página 74

Injecção: 20 mg de amostra dissolvida em 2 ml de clorofórmio

Coluna: Perkin-Elmer preparativa C₁₈, 40 µm (ref.^a 0258 - 3001)

Fase móvel: CH₃CN/H₂O (90:10)

Fluxo: 15 ml/min

Deteccção: $\lambda = 268$ nm

Sensibilidade do detector: 2 AUFS

Velocidade do papel: 0,25 cm/min

Na Figura 24 reproduzimos o cromatograma obtido, assinalando com as letras A, C e E as três fracções, das 27 recolhidas, que apresentavam estado de pureza conveniente, como as posteriores HPLC analíticas viriam a mostrar.

Este controlo analítico foi iniciado com uma injecção de 20 µl de solução clorofórmica da mistura, numa concentração de cerca de 0,3 mg/ml, operando nas seguintes condições:

Sistema modular Gilson referido na página 74

Coluna: MicroPak mCH-10 (30 cm x 4 mm id)

Fase móvel: CH₃CN/H₂O (90:10)

Fluxo: 1,5 ml/min

Deteccção: $\lambda = 268$ nm

Sensibilidade do detector: 0,05 AUFS

Velocidade do papel: 0,5 cm/min

Condições experimentais

injeção: 2 ml de solução cloroformica

coluna: Perkin-Elmer C₁₈, 40 µm

fase móvel: CH₃CN/H₂O {8:10}

fluxo: 15 ml/min.

deteção: λ = 268 nm

sensibilidade do detector: 2 AUFS

velocidade do papel: 0,25 cm/min.

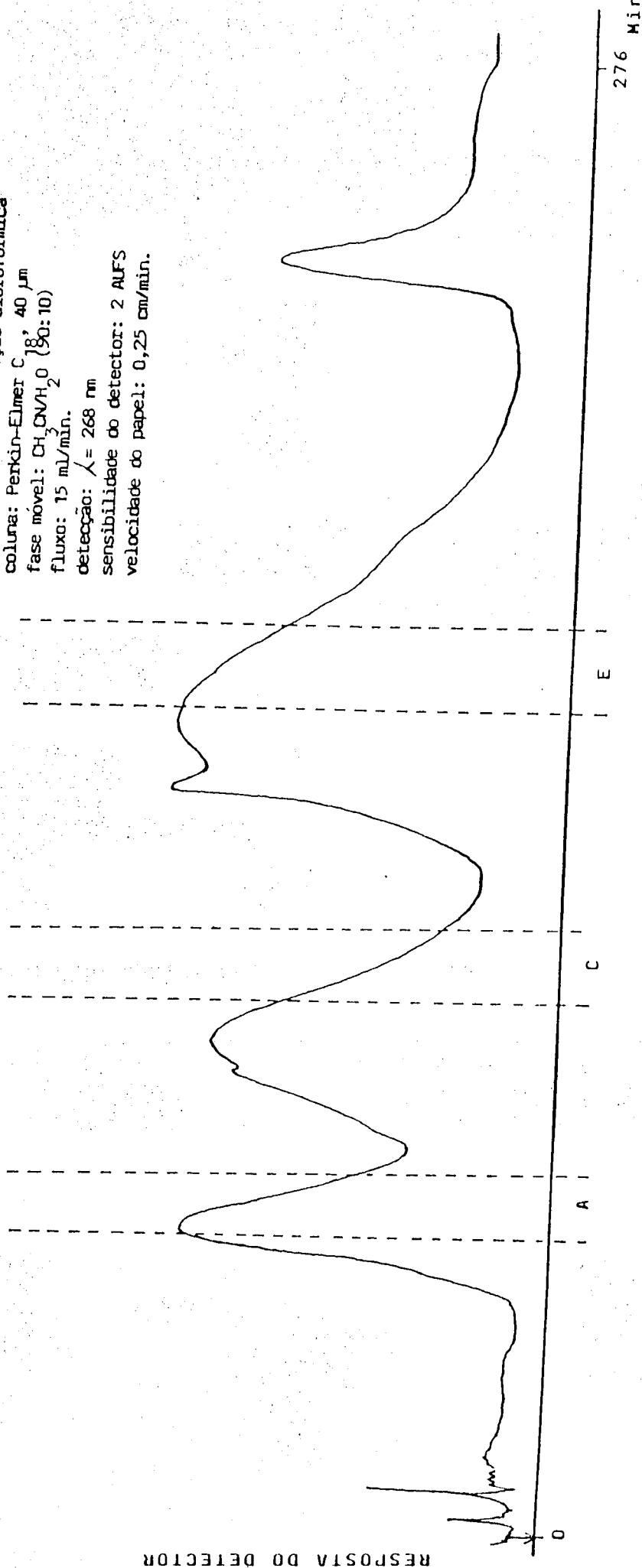


Fig. 24 : CROMATOGRAMA PREPARATIVO EM HPLC DOS COMPOSTOS HOMÓLOGOS

No cromatograma obtido (Figura 25) assinalámos os picos com as letras de a a g, que deverão corresponder aos sete homólogos de menor massa molecular, existentes na mistura.

Os cromatogramas analíticos de cada uma das fracções A, C e E apresentavam um só pico (Figuras 26, 27 e 28) que deveria ser atribuído a cada um dos membros da série homóloga de massa molecular 376, 404 e 432, respectivamente.

De facto, a espectrometria de massa mostrou que tínhamos isolado os homólogos A, C e E em estado de pureza conveniente. Os espectros de massa dos três homólogos (Figuras 29, 30 e 31) apresentavam um conjunto de picos intensos a m/e 152, 153 e 154 que deverão corresponder aos iões cuja estrutura já indicámos atrás e a seguir somente o pico correspondente aos respectivos iões moleculares.

Fizemos ainda a determinação do ponto de fusão de cada um dos homólogos isolados e no quadro XXX compilamos estes resultados.

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS:

Injecção: 20 μ l de solução
clorofórmica

Coluna: MicroPak mCH-10

Fase móvel: $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (90:10)

Fluxo: 1,5 ml/min

Deteccção: $\lambda = 268 \text{ nm}$

Sensibilidade do detector:

0,05 AUFS

Velocidade do papel: 0,5 cm/min

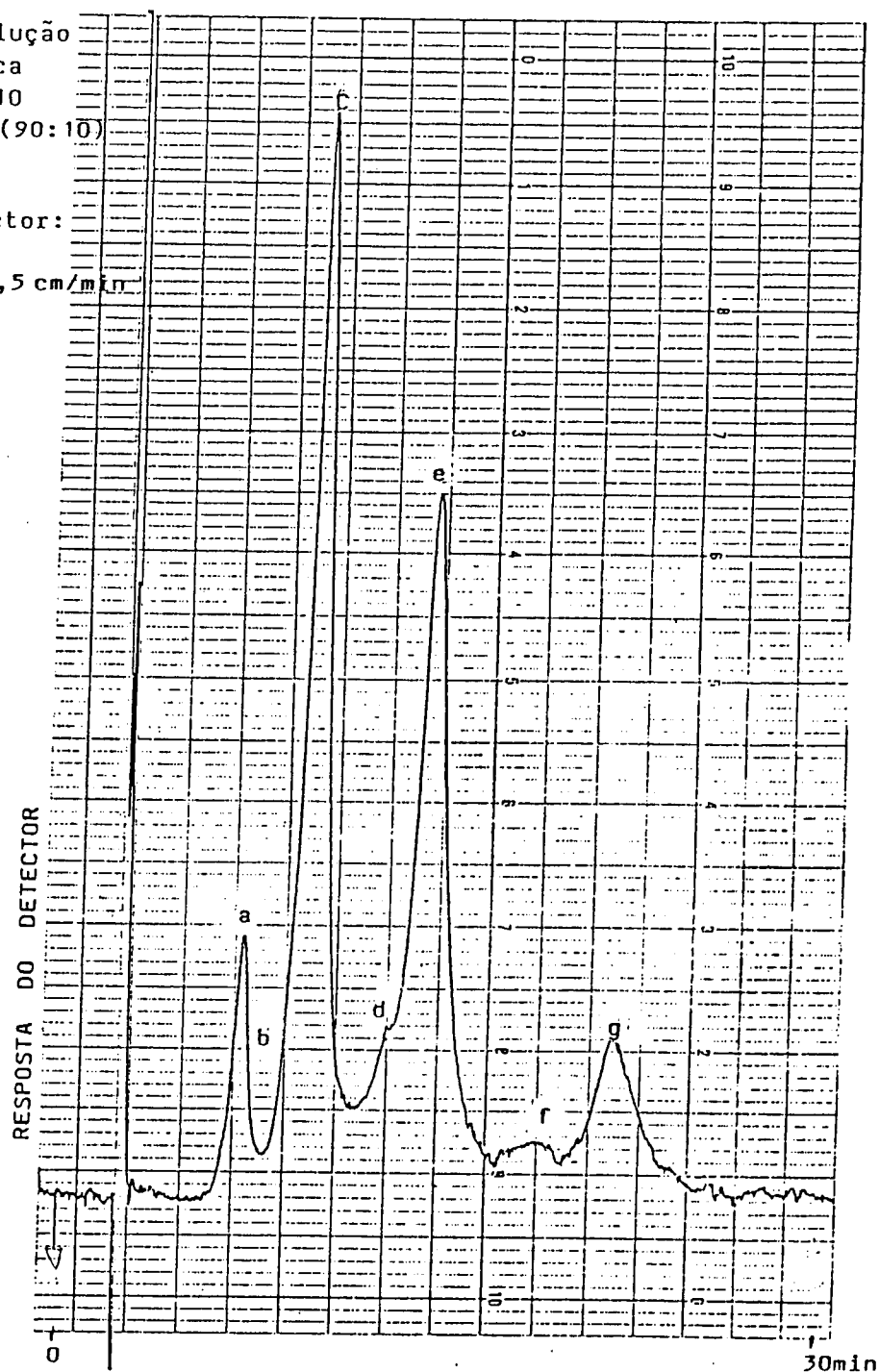


Fig. 25 : CROMATOGRAMA ANALÍTICO EM HPLC DOS COMPOSTOS HOMÓLOGOS

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS:

Injecção: 20 μ l de solução
clorofórmica

Coluna: MicroPak mCH-10

Fase movél: CH₃CN/H₂O (90 : 10)

Fluxo: 1,5 ml/min

Deteccção: λ = 268 nm

Sensibilidade do detector:

0,05 AUFS

Velocidade do papel: 0,5 cm/min

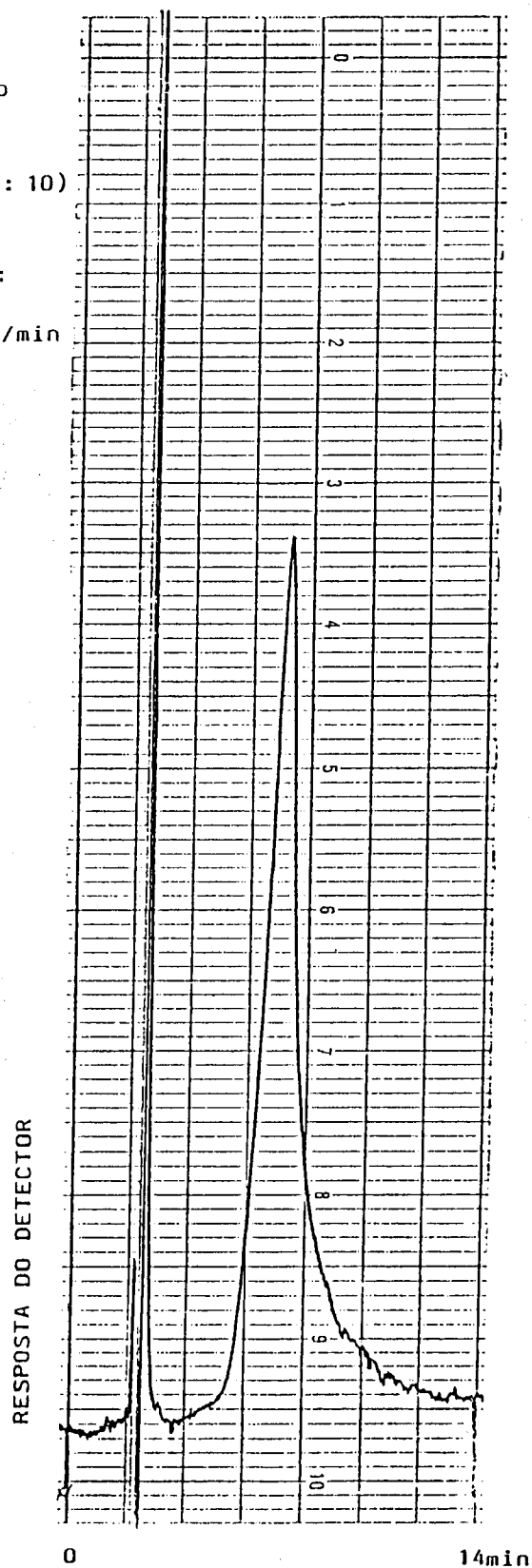


Fig. 26: CROMATOGRAMA ANALÍTICO EM HPLC DO HOMÓLOGO A

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS:

Injecção: 20 µl de solução clorofórmica

Coluna: MicroPak mCH-10

Fase móvel: CH₃CN/H₂O
(90 : 10)

Fluxo: 1,5 ml/min

Deteção: λ = 268 nm

Sensibilidade do detector: 0,05 AUFS

Velocidade do papel:
0,5 cm/min

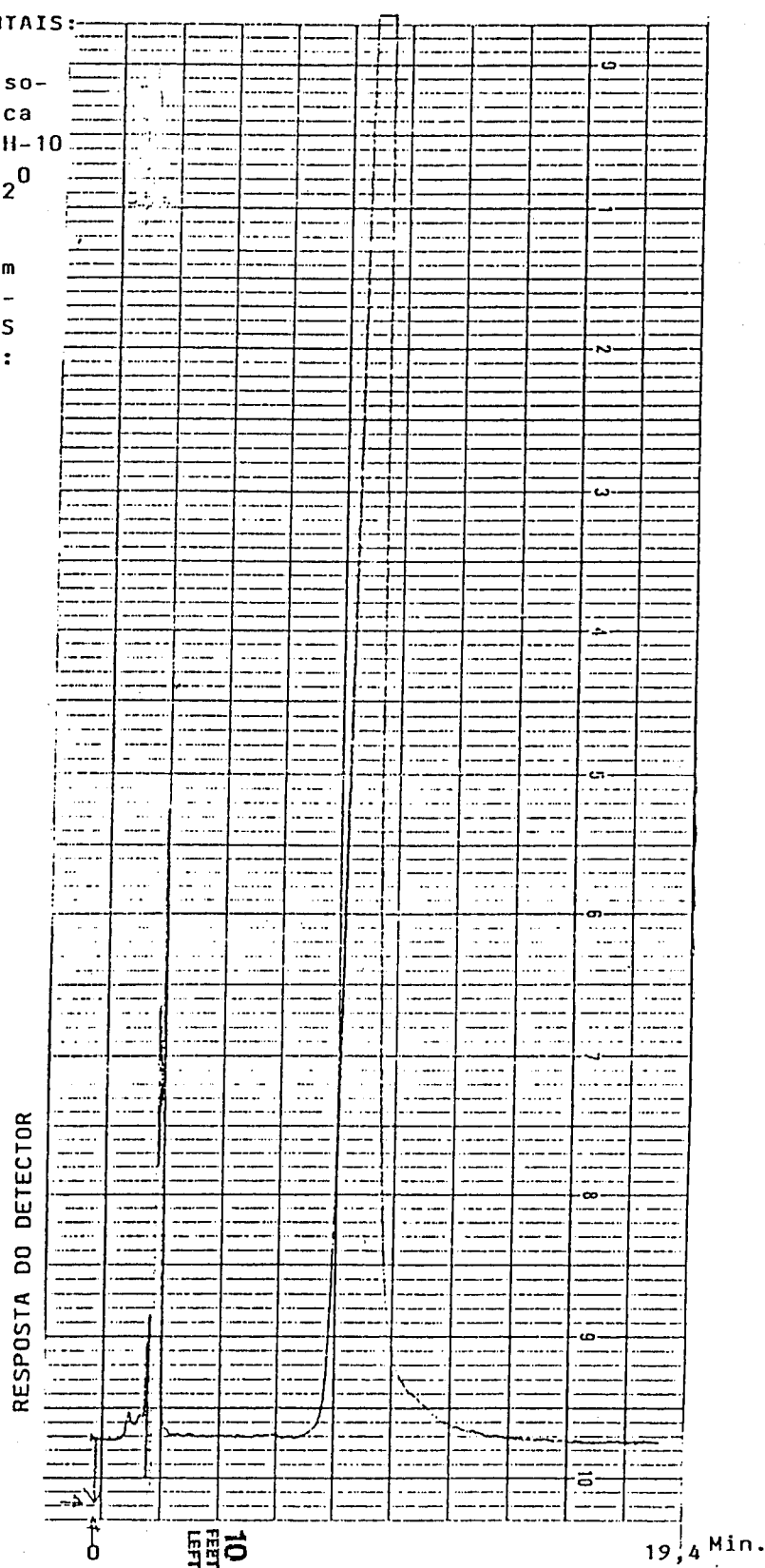


Fig. 27 : CROMATOGRAMA ANALÍTICO EM HPLC DO
HOMÓLOGO C

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS:

Injecção: 20 μ l de solução
clorofórmica

Coluna: MicroPak m CH-10

Fase móvel: CH₃CN/H₂O (90:10)

Fluxo: 1,5 ml/min

Deteccção: λ = 268 nm

Sensibilidade do detector:

0,05 AUFS

Velocidade do papel: 0,5cm/min

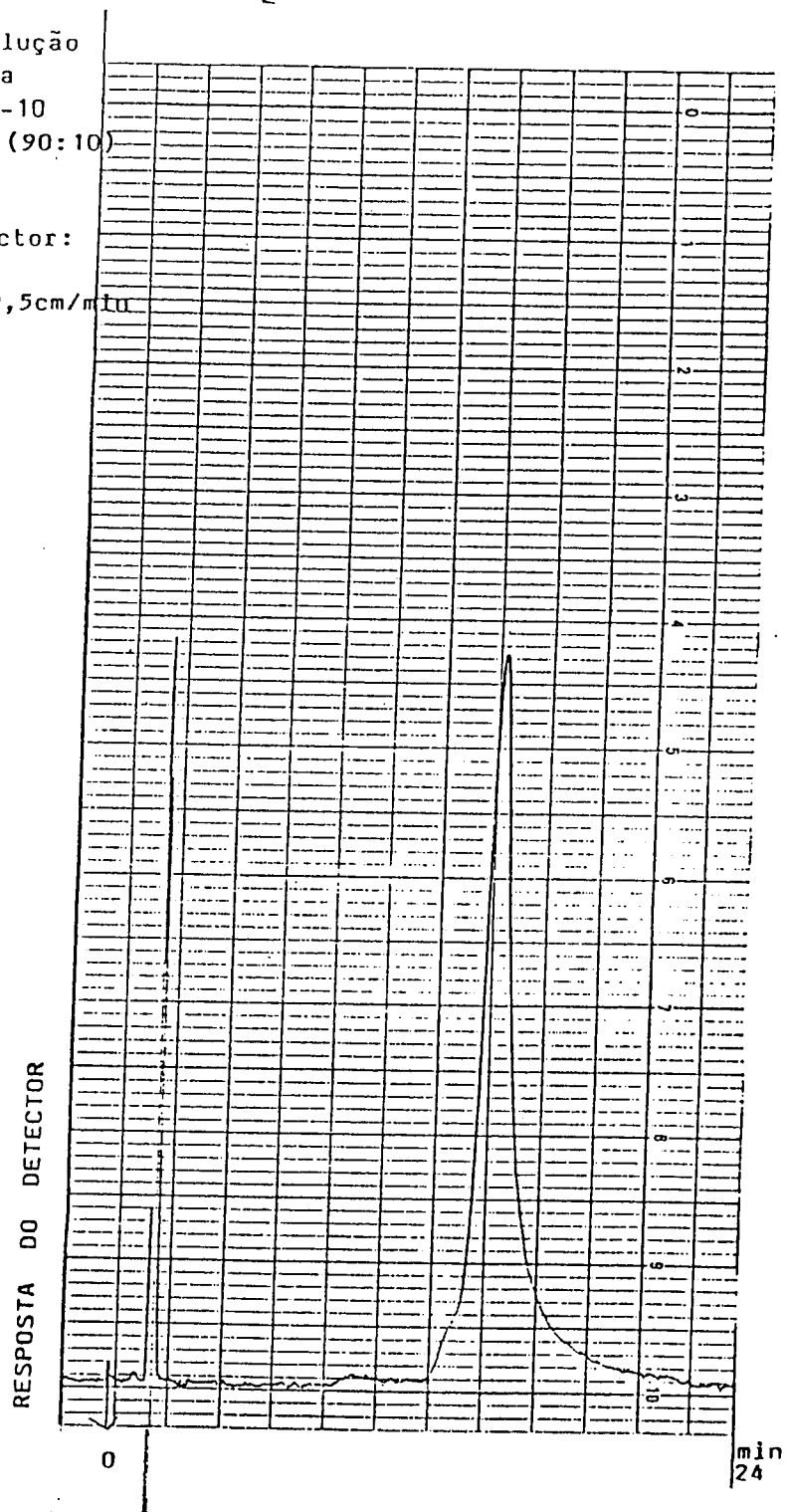


Fig. 28: CROMATOGRAMA ANALÍTICO EM HPLC DO HOMÓLOGO E

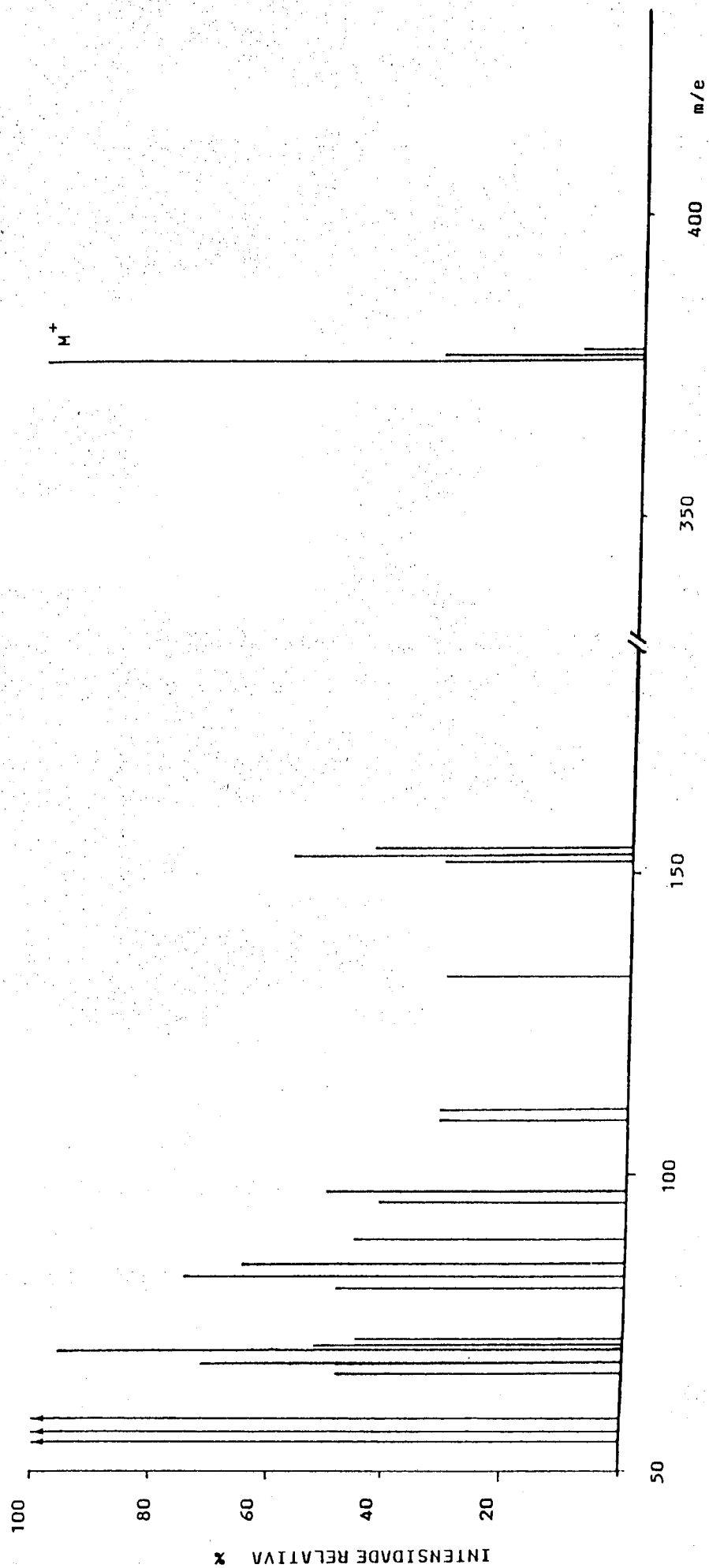


Fig. 29: ESPECTRO DE MASSA DO HOMÓLOGO A
(Picos de intensidade relativa superior a 10%)

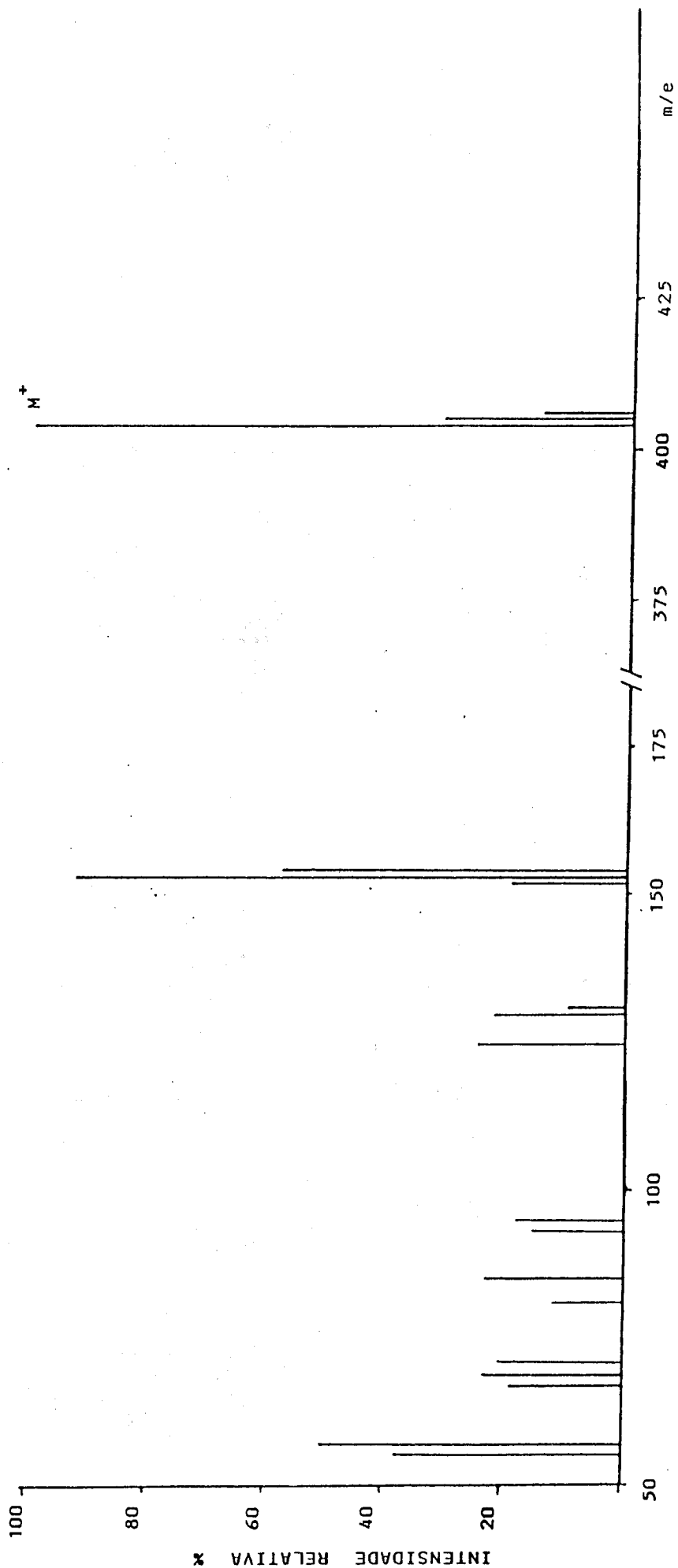


Fig. 30 : ESPECTRO DE MASSA DO HOMÓLOGO C
(Picos de intensidade relativa superior a 10%)

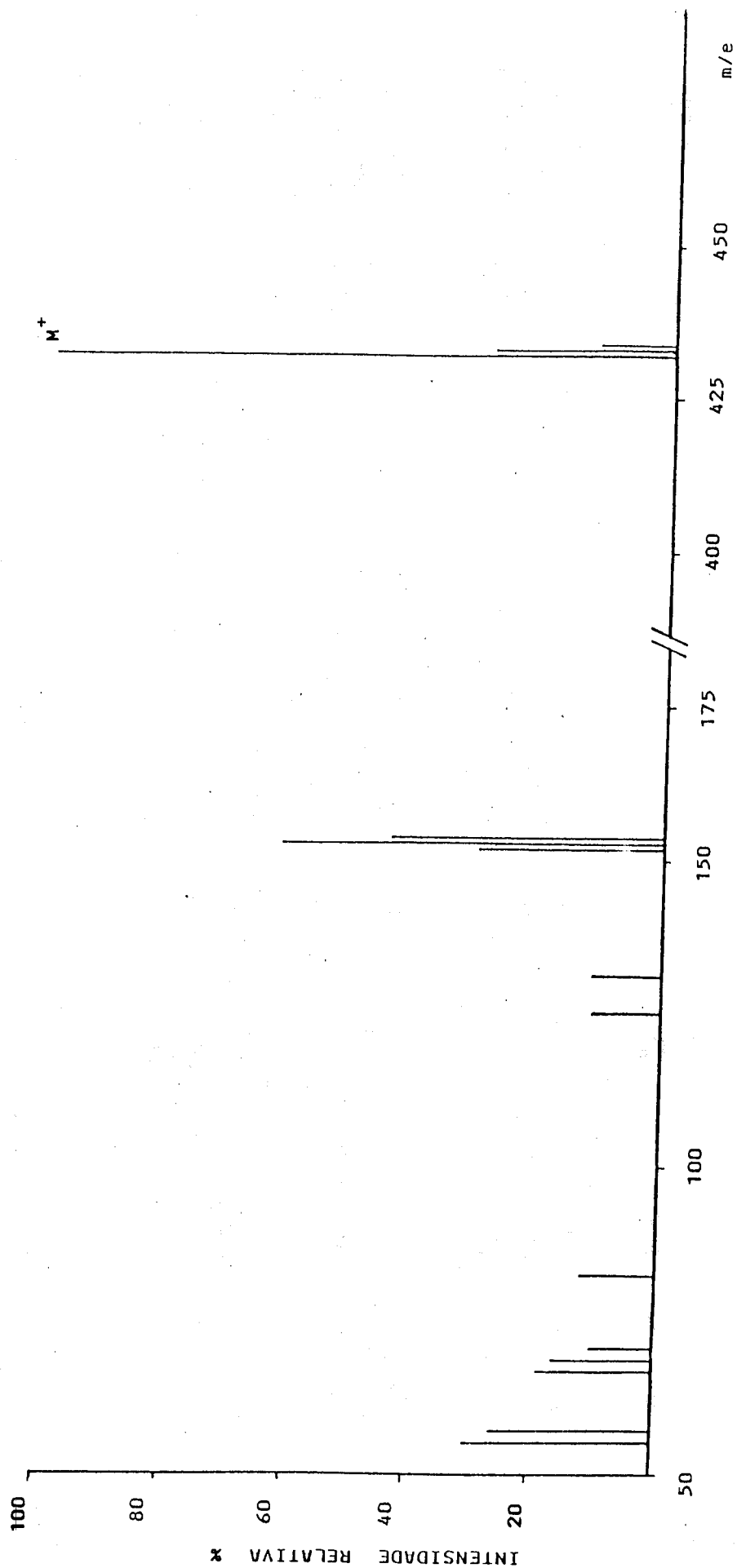


Fig.31 : ESPECTRO DE MASSA DO HOMÓLOGO E
(Picos de intensidade relativa superior a 10 %)

QUADRO XXX

VALORES DE m/e e PF DOS HOMÓLOGOS A, C e E

<u>HOMÓLOGO</u>	<u>EM</u>		<u>PF</u>
	m/e	(I%)	°C
A	153	(57)	87-88
	M ⁺ 376	(100)	
C	153	(92)	94-95
	M ⁺ 404	(100)	
E	153	(62)	99-100
	M ⁺ 432	(100)	

Embora dispondo de quantidades exíguas de cada um destes três compostos, foi ainda possível, para os homólogos C e E, obter espectros de IV (Figuras 32 e 33). É de salientar que estes espectros não foram realizados nas melhores condições, dada a circunstância de dispormos de uma quantidade de cada um deles inferior a 1 mg. Observam-se, tal como era de esperar, bandas de absorção de intensidade média ou forte em:

HOMÓLOGO C: 3380, 2920, 2850, 1650 (inf.), 1635, 1610, 1468, 1380, 910 e 718 cm⁻¹

HOMÓLOGO E: 3340, 2920, 2850, 1650 (inf.), 1630, 1610, 1460, 1383, 908 e 720 cm⁻¹

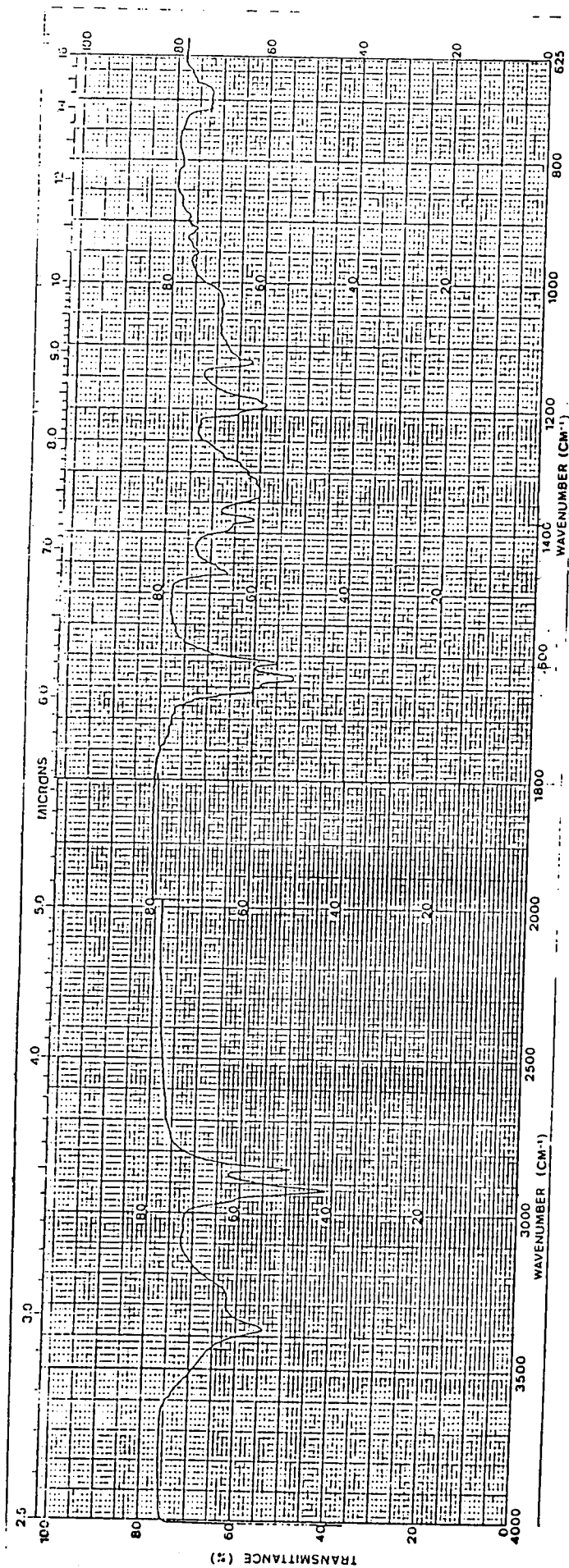


Fig. 32 : ESPECTRO DE I.V. DO HOMÓLOGO C

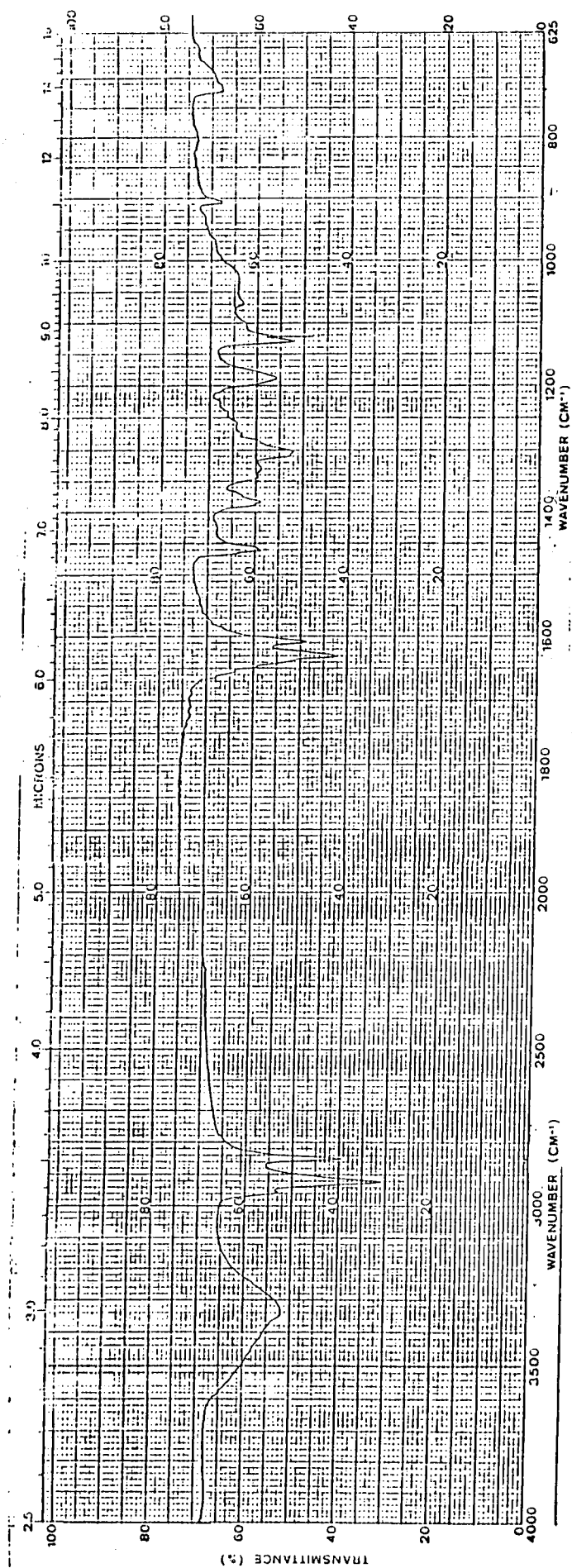


Fig. 33 : ESPECTRO DE I. V. DO HOMÓLOGO E

Do homólogo E, porque era dos mais abundantes na mistura, tínhamos ainda quantidade suficiente para a obtenção do espectro quantitativo de UV-visível. Era, sem dúvida, de todo o interesse para uma melhor caracterização destes compostos, determinarmos o valor do coeficiente de absorção molar, já que quando registámos o espectro da mistura de capiquinonas, como é óbvio, não o pudemos fazer.

Este espectro (Figura 34) mostrava os seguintes máximos de absorção e respectivos valores de $\log \epsilon$:

Et OH	
$\lambda_{\text{máx.}}$	nm: 203,0 (4,06); 268,5 (4,09) e 406,0 (3,01)

E o espectro de UV-visível da solução alcoólica alcalina (Figura 35) apresentava máximos de absorção localizados em:

Et OH/OH ⁻	
$\lambda_{\text{máx.}}$	nm: 217,0; 274,0 e 539,5

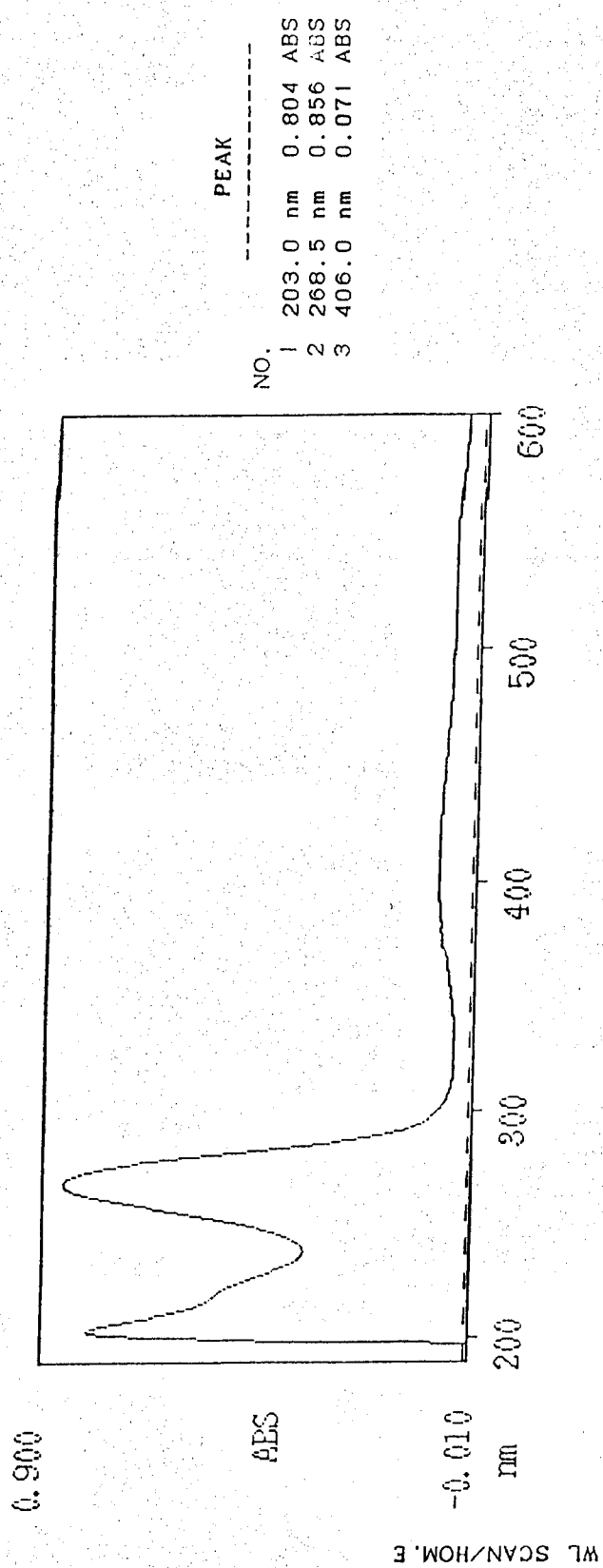
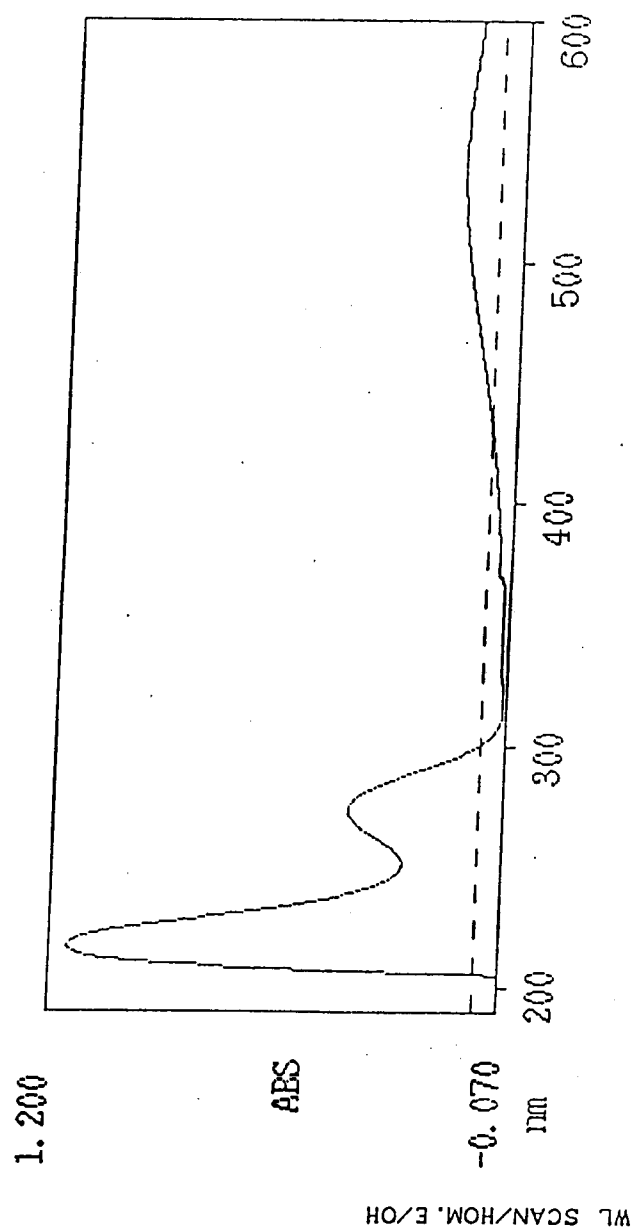


Fig. 34 : ESPECTRO DE UV-VISÍVEL DO HOMÓLOGO E

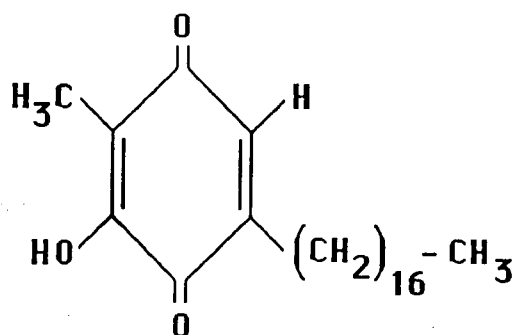


WL SCAN/HOM. E/OH		PEAK	
NO.	nm	ABS	
1	539.5	0.100	
2	274.0	0.375	
3	217.0	1.151	

Fig. 35 : ESPECTRO DE UV-VISÍVEL DO HOMÓLOGO E EM MEIO ALCALINO

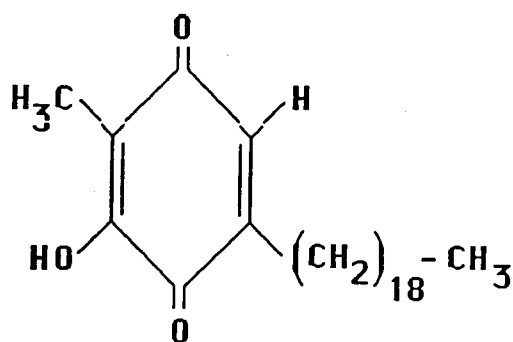
Assim, isolámos e caracterizámos os membros A, C e E da série homóloga de CAPIQUINONAS, que designamos por:

Capiquinona A



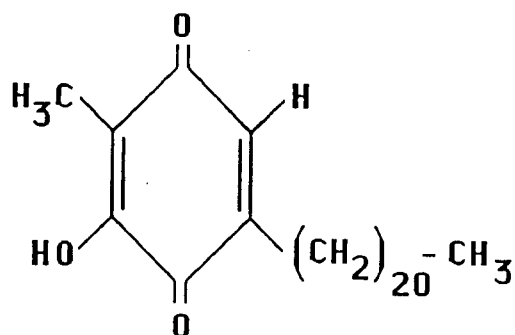
6-Heptadecil-2-hidroxi-3-metil-1,4-benzoquinona.

Capiquinona C



2-Hidroxi-3-metil-6-nonadecil-1,4-benzoquinona.

Capiquinona E



2-Hidroxi-3-metil-6-uncosil-1,4-benzoquinona.

Logo que nos seja possível dispor de novas quantidades de material vegetal esperamos conseguir isolar os restantes membros da série homóloga.

3.5 - Bibliografia

- 1 - MORTON, R. A. - "Biochemistry of Quinones", Academic Press, London, 1965, pág. 31.
- 2 - ALLAN, R.D.; CORRELL, R.L. ; WELLS, R. J. - Tetrahedron, Letters nº 53, 4669-4672, 1969.
- 3 - ALLAN, R.D.; WELLS, R. J.; CORRELL, R.L. ; MACLEOD, J. K. - Phytochemistry, 17, 263-266, 1978.
- 4 - THOMSON, R. H. - "Naturally Occurring Quinones", 2ª edição, Academic Press, London, 1971, pág. 165 e 166.
- 5 - THOMSON, R. H. - "Naturally Occurring Quinones III", Chapman and Hall, London, 1987, pág. 89 e 90.
- 6 - OGAWA, H.; NATORI, S. - Chem. Pharm. Bull. 16 (9), 1709-1720, 1968.
- 7 - MOREIRA, M. M.; PAÚL, M. I.; ALVES, A. C. - Revista Portuguesa de Farmácia, XXXV, nºs 1 e 2, 99, 1985.
- 8 - BUREAU, L.; FOURNET, A.; BRUNETON, J. - Plantes médicinales et phytothérapie, XIX, 1, 17-21, 1985.
- 9 - NATORI, S.; NISHIKAWA, H.; OGAWA, H. - Chem. Pharm. Bull. 12 (2), 236-243, 1964.
- 10 - CHANG, M.; NETZLY, D. H.; BUTLER, L.G.; LYNN, D. G. - J. Am. Chem. Soc., 108, 24, 7858-7860, 1986.
- 11 - WONG, S.; PEZZUTO, J. M.; FONG, H. H. S.; FARNSWORTH, N. R. - Journal of Pharmaceutical Sciences, 74, 10, 1114-1116, 1985.

4 - CONCLUSÕES

Este trabalho teve por objectivo a pesquisa e identificação de p-benzoquinonas existentes nos órgãos subterrâneos de espécies de *Cyperus* da flora portuguesa.

Assim:

- 1 . Das oito espécies estudadas quatro biossintetizam p-benzoquinonas. Três das espécies por nós estudadas tinham já sido analisadas por Allan e col., estando os nossos resultados de acordo com os publicados por estes investigadores, quanto à presença de compostos desta natureza em *C.eragrostis* Lam. e ausência em *C. rotundus* L. e *C. difformis* L., embora os exemplares usados num caso e noutro fossem colhidos em regiões muito afastadas e em condições ambientais muito diferentes.
- 2 . De *C. fuscus* L. isolamos ciperaquinona, composto descrito pela primeira vez como constituinte desta espécie.
- 3 . De *C. eragrostis* Lam. isolamos ciperaquinona e hidroxiciperaquinona.
- 4 . De *C. capitatus* Vandelli, espécie até agora não estudada quanto ao conteúdo quinónico dos seus órgãos subterrâneos, isolamos a caracterizamos:
 - a) hidroxidietrichequinona
 - b) uma série homóloga de compostos alquil-hidroxi-metil-p-benzoquinónicos, constituída por onze membros, que denominamos de CAPIQUINONAS.

Desta série isolamos e identificamos três dos homólogos que designamos por:

CAPIQUINONA A

CAPIQUINONA C

CAPIQUINONA E

5. É de notar que até ao presente apenas tinham sido isoladas duas alcenil-benzoquinonas com uma cadeia lateral longa — a dietrichequinona e o seu derivado hidroxilado — de seis *taxa* pertencentes às secções *Subulati*, *Pinati*, e *Turgiduli* do subgénero *Mariscus*.
6. Entretanto, identificámos a hidroxidietrichequinona em *C. capitatus*, incluída por Kükenthal na secção *Bobartia* do subgénero *Eucyperus*.
7. Deste mesmo *taxum*, isolamos ainda uma série homóloga de alquil-benzoquinonas possuindo igualmente uma cadeia lateral longa, o que demonstra que a faculdade de biossintetizar tais compostos não é uma característica exclusiva de espécies do subgénero *Mariscus*, como até aqui seria de admitir, face aos dados conhecidos.
8. Embora os resultados, que resumidamente apresentamos no quadro XXXI, por si só, não permitam retirar ilações de natureza taxonómica, pensamos que poderão ser de interesse para a sistemática desta família, se enquadrados em estudos quimiotaxonómicos de mais amplas dimensões.

QUADRO XXXI

QUINONAS NOS TAXA ESTUDADOS

<u>Género</u>		<u>QUINONAS</u>	
<u>Subgénero</u>	<u>Secção</u>	<u>Detecção</u>	<u>Identificação</u>
	<u>Espécie</u>		
<i>Cyperus</i>			
<i>Eucyperus</i>			
	<i>Rotundi</i>		
	<i>C. longus</i> L.	-	
	<i>C. rotundus</i> L.	-	
	<i>Esculenti</i>		
	<i>C. esculentus</i> L.	+	Não identificadas
	<i>Luzuloidei</i>		
	<i>C. eragrostis</i> Lam.	+	Ciperaquinona Hidroxiciperaquinona
	<i>Fusci</i>		
	<i>C. difformis</i> L.	-	
	<i>C. fuscus</i> L.	+	Ciperaquinona
	<i>Bobartia</i>		
	<i>C. capitatus</i> Vandelli	+	Hidroxidietrichequinona Capiquinonas
<i>Pycneus</i>			
	<i>Flavescentes</i>		
	<i>C. flavesceus</i> L.	-	

