


## Contribuição ao estudo químico das folhas de *Chrysobalanus icaco*

 <https://doi.org/10.56238/sevened2024.026-063>

### **Luciano Ramos Suzarta**

Doutor Departamento de Química Orgânica-Instituto de Química-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro BR 465 KM 07, Seropédica 23890-000 – Rio de Janeiro, Brasil  
E-mail: lrsuzart@ufrj.br

### **Thayane Rodrigues de Souza**

Graduado Química -Instituto de Química-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro BR 465 KM 07, Seropédica 23890-000 – Rio de Janeiro, Brasil

### **Lívia de Souza Soares**

Graduado Ciências Farmacêuticas – Instituto de Biologia e Saúde- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro BR 465 KM 07, Seropédica 23890-000 – Rio de Janeiro, Brasil

### **Denisson da S. Oliveira**

Graduado Química -Instituto de Química-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro BR 465 KM 07, Seropédica 23890-000 – Rio de Janeiro, Brasil

### **Juliana Ferreira Paulo**

Doutor Departamento de Química Orgânica-Instituto de Química-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro BR 465 KM 07, Seropédica 23890-000 – Rio de Janeiro, Brasil

### **Mario Geraldo de Carvalho**

Doutor Departamento de Química Orgânica-Instituto de Química-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro BR 465 KM 07, Seropédica 23890-000 – Rio de Janeiro, Brasil

---

### **RESUMO**

*Chrysobalanus icaco* (Chrysobalanaceae), é um arbusto, no Brasil, tem ocorrência em todo litoral e no bioma amazônico, conhecida como abajurú, abajerú, bajerú, guajurú, entre outros nomes populares. Na medicina popular é usada principalmente no controle da glicemia de diabéticos, disenterias e leucorreias. Há na literatura científica estudos que confirmam seus efeitos antidiabéticos. Do ponto de vista químico a espécie caracteriza-se como bioprodutora de compostos terpênicos e fenólicos. O objetivo deste trabalho é contribuir com os estudos químicos da espécie *C. icaco*, considerando as suas relevantes atividades farmacológicas. Neste trabalho apresentamos o isolamento e caracterização de dois triterpenos e três flavonoides além do produto obtido por reação de acetilação de uma fração acetato de etila identificado como 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ -diacetoxi-6 $\beta$ -hidroxi-olean-12-en-28-oato de [ $\beta$ -D-triacetoxi-glicopiranosil (2 $\rightarrow$ 1) –  $\beta$  - triacetoxi-xilopiranosil]. A determinação estrutural das substâncias foi feita através da análise de espectros de ressonância magnética nuclear 1D e 2D e espectrometria de massas HR-ESI-MS e comparação com valores registrados na literatura.

**Palavras-chave:** *Chrysobalanus icaco*, Chrysobalanaceae, Triterpenos, Flavonoides.

## 1 INTRODUÇÃO

A família Chrysobalanaceae compreende 17 gêneros e cerca de 525 espécies representadas por árvores e arbustos largamente distribuídos em áreas tropicais e subtropicais [1]. *Chrysobalanus* é um pequeno gênero desta família, composto pelas espécies *Chrysobalanus icaco*, *Chrysobalanus cuspidatus* e *Chrysobalanus venezuelanus*, largamente distribuído na América tropical e África tropical [2]. A espécie *C. icaco*, no Brasil, tem ocorrência em todo litoral e no bioma amazônico é conhecida como abajurú, abajerú, bajerú, guajurú, entre outros nomes populares. Apresenta frutos comestíveis e várias partes da planta são empregadas na medicina popular. Raízes, cascas e folhas são adstringentes e empregadas contra disenterias, leucorreias, pedras nos rins [3]. Extratos aquosos das suas folhas são comumente usados para o controle da glicemia de diabéticos [4]. Há também na literatura científica estudos que, além de confirmarem seus efeitos antidiabéticos, relatam efeitos inibitórios sobre o vírus HIV-1, atividades anti-inflamatória e antinociceptiva, leishmanicida, antioxidante, genotóxica, antimicrobial, antiangiogênica, anti-cancer e anti-cancer resistente a multidrogas, prevenção contra obesidade, diminui danos ao DNA induzido por doxorubicina [5-10]. Do ponto de vista químico as espécies que apresentam relatos na literatura são *C. icaco* seguida de *C. venezuelanus*, conferindo ao gênero *Chrysobalanus* uma fonte rica em terpenos e compostos fenólicos [2,5,7]. Entre os terpenos foram registrados diterpenos do tipo kauranos [10]. e triterpenos principalmente com esqueletos oleanano e ursano [2,5,6]. Dos compostos fenólicos, destacam-se os flavonoides miricetina, quercetina e seus derivados O-glicosilados, além de taninos catecolicos [2,4,5] e antocianinas [7]. Os flavonoides, particularmente a miricetina e seus glicosídeos tem sido usados como marcadores quimiotaxonômicos na família Chrysobalanaceae [2,4]. Neste trabalho apresentamos o isolamento e caracterização de dois triterpenos de esqueleto oleanano, os flavonoides quercetina, kaempferol e 3-O- $\beta$ -D-glicopiranosil miricetina, além de um produto obtido por reação de acetilação de uma fração da partição acetato de etila do extrato metanólico das folhas de *C. icaco* identificado como 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ -diacetoxi-6 $\beta$ -hidroxiolean-12-en-28-oato de [ $\beta$ -D-triacetoxi-glicopiranosil (2 $\rightarrow$ 1) -  $\beta$  - triacetoxi-xilopiranosil]. A determinação estrutural das substâncias foi feita através da análise de espectros de ressonância magnética nuclear 1D e 2D e espectrometria de massas HR-ESI-MS e comparação com valores registrados na literatura. A presença destes flavonoides podem ser responsável por sua atividade antioxidante e anti-inflamatória e, podendo atribuir principalmente à miricetina a atividade hipoglicemiante [4].

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 INSTRUMENTAÇÃO

Os espectros de RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C (1D e 2D) foram obtidos em espectrômetro Bruker Avance II 400 e Bruker Avance III 500 operando nas frequências de hidrogênios 400MHz e 500 MHz e nas

frequências de carbono-13 a 100 MHz e 125 MHz da central analítica do Instituto de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Os solventes utilizados na dissolução das amostras foram clorofórmio, metanol e piridina deuterados. Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos em um espectrômetro MICROTOF-Bruker Daltonics equipado com fonte de ionização por electrospray do Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (Laboratório de Espectrometria de Massas).

## 2.2 MATERIAL VEGETAL

Folhas de *C. icaco* foram coletadas no município do Rio de Janeiro, Brasil e identificada pela Dra. Rosa Fuks do Jardim Botânico/RJ. Uma exsiccata da espécie foi depositada no Herbário do Museu Nacional (R195941) da UFRJ. Cadastro SIsGen: AEADE65.

## 2.3 EXTRAÇÃO E ISOLAMENTO DE CONSTITUINTES QUÍMICOS

Folhas secas e moídas (2.500g) foram submetidas á processo de maceração a temperatura ambiente usando como solvente (5L) metanol. Parte do extrato metanólico, 3 litros, foi submetida a remoção do solvente através de evaporador rotatório sob pressão reduzida gerando (220g) do extrato seco. Deste, uma alíquota de 90g foi solubilizada em solução de metanol/H<sub>2</sub>O (8:2) e submetida á partição líquido/líquido com os solventes hexano, acetato de etila e butanol em ordem crescente de polaridade para fornecer quatro frações. A fração acetato de etila após remoção do solvente por destilação sob pressão reduzida forneceu 50,0 g de resíduo do qual 5,0g foi submetida a coluna cromatográfica em gel de sílica (70-230 *mesh*) eluida com misturas de solventes Hex:AcOEt:MeOH em gradiente de polaridades crescentes originando 20 frações de 200 mL. Estas frações foram analisadas por cromatografia em camada delgada e reagrupadas conforme seu perfil cromatográfico. O grupo de frações 9-12 (170,0 mg) foi recromatografado em coluna de gel de sílica usando como eluente a mistura CHCl<sub>3</sub>/MeOH (9:1) produzindo os triterpenos **2**(20,0mg) e **3**(32,0mg). As sub-frações 14-16 (220mg) foram reunidas e submetidas a coluna de Sephadex-LH 20 eluida com metanol 100% gerando 10 frações. As análises em CCDA reveladas com Liebermann-Burchard, apresentaram uma coloração violeta, indicando a presença de triterpenos e que as frações 3 a 7 eram semelhantes apesar de impuras, então, foram reunidas (40,0mg) e em seguida submetida a uma reação de acetilação usando anidrido acético e piridina (1:1) e deixada a temperatura ambiente com agitação por 24 horas. O produto desta reação após purificação em pequena coluna filtrante de sílica gel e análise dos espectros de RMN, permitiu identifica-lo como substância **1**(19,0 mg). 20 g da fração butanólica foi submetida a processo cromatográfico em coluna de gel de sílica eluida com mistura binária dos solventes acetato de etila e metanol, em gradiente de polaridades crescentes. Foram obtidas 27 frações de 300 ml. As frações 1-6 após revelação com vanilina sulfúrica apresentaram-se como uma mistura

de compostos fenólicos. Essas foram reunidas e submetidas a novo processo cromatográfico em coluna de Sephadex LH-20 e obtidas 8 novas sub-frações; dessas a sub-fração 2 foi purificada por filtração em sílica para fornecer o flavonóide **4** (15,0 mg) e **5** (11,0 mg). As frações 5-6 desta última coluna foram reunidas e recromatografadas em Sephadex LH-20, conduzindo ao isolamento do flavonóide **6** (8,0 mg).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo fitoquímico do extrato metanólico de folhas de *C. icaco* levou ao isolamento e identificação de dois ácidos triterpênicos (**2** e **3**), os flavonóides **4**, **5** e **6**, além da substância obtida da reação de acetilação de uma fração acetato de etila, substância **1**. Da fração acetato de etila proveniente de partição líquido/líquido do extrato metanólico de folhas foram isolados: os ácidos triterpênicos, 2 $\alpha$ -3 $\beta$ -6 $\beta$ -trihidroxi-olean 12-en-28-oico (**2**) e 2 $\alpha$ -3 $\beta$ -6 $\beta$ -23-tetrahidroxi-olean 12-en-28-oico (**3**) e obtida a substância da reação de acetilação, 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ -diacetoxi-6 $\beta$ -hidroxi-olean-12-en-28-oato de [ $\beta$ -D-triacetoxi-glicopiranosil (2 $\rightarrow$ 1) –  $\beta$  - triacetoxi-xilopiranosil] (**1**); Da fração butanólica proveniente de partição líquido/líquido do extrato metanólico das folhas foram isolados os flavonoides quercetina (**4**), kaempferol (**5**) e 3-O- $\beta$ -glicopiranosil-miricetina (**6**). As estruturas dos compostos isolados foram determinadas através da análise dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , DEPET, HMBC, HSQC, COSY e por comparação com dados descritos na literatura. A substância **1** foi obtida como um sólido branco. O espectro de massas de alta resolução da substância **1** mostrou o pico em  $m/z$  1141,5338 ( $[\text{M}+\text{Na}^+]$ ,  $\text{C}_{57}\text{H}_{82}\text{NaO}_{22}$ , calculado: 1141,4965) compatível com a fórmula molecular  $\text{C}_{57}\text{H}_{82}\text{O}_{22}$ . No espectro de RMN  $^1\text{H}$  foi observado sete singletos  $\delta_{\text{H}}$  0,93; 0,94; 0,98; 1,01; 1,13; 1,34; 1,49 correspondentes a sete grupos metílicos, um simpleto largo em  $\delta_{\text{H}}$  5,36 característico de hidrogênio olefinico. No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  na região de olefinas apresenta sinais em  $\delta_{\text{C}}$  122,56 (CH) e  $\delta_{\text{C}}$  142,46 (C). Esses dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  permitem propor a presença de estrutura de um triterpeno com esqueleto do tipo Olean-12-en [11]. Corrobora ainda com o esqueleto oleano a presença no RMN  $^1\text{H}$  do duplete largo em  $\delta_{\text{H}}$  2,86 ( $J=11\text{Hz}$ ) compatível com H -18 [11]. Os  $\delta_{\text{H}}$  5,20 (H -2 dt,  $J=10; 10; 4,0\text{Hz}$ ) e  $\delta_{\text{H}}$  4,71 (H-3 d,  $J=10\text{ Hz}$ ) presentes no espectro de RMN  $^1\text{H}$  e correlações observadas com grupos acil ( $\delta_{\text{C}}$  170,6 e 171,0 respectivamente) através de mapa de contorno HMBC (Tabela 1) possibilitaram reconhecer a presença de um sistema 2 $\alpha$ , 3 $\beta$  di-O-acil [12]. A presença de unidade glicosídica também foi detectada através da análise do mapa de contorno HMBC onde foi observada correlações  $^3J_{\text{CH}}$  dos dupletos  $\delta_{\text{H}}$  5,45 hidrogênio metínicos anômerico (H-1' d,  $J=8\text{Hz}$ ) e  $\delta_{\text{H}}$  4,71 hidrogênio metínico anômerico (H-1'' d,  $J=8,0\text{ Hz}$ ) com os carbonos  $\delta_{\text{C}}$  91,5 (C-1') e  $\delta_{\text{C}}$  100,7 (C-1'') respectivamente permitindo propor a presença de duas unidades de açúcar e conforme constantes de acoplamento de seus hidrogênios anômericos, encontram-se em configuração  $\beta$ . No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ /(DEPET) foram observados oito sinais de carbonos quaternários entre  $\delta_{\text{C}}$  169,70

– 171,00 atribuídos a grupos acila incorporados a molécula, os quais tiveram suas localizações estabelecidas através de análise do mapa de contorno HMBC. Ainda analisando o espectro RMN  $^{13}\text{C}$ / (DEPET) são observados a presença de carbonos metínicos carbinólicos compatíveis com a presença de uma unidade de glicose e de uma unidade de xilose caracterizada principalmente pelo  $\delta_{\text{C}}$  62,5 ( $\text{CH}_2$ , C-5''). A determinação da sequência dos hidrogênios relativos a cada unidade dos monossacarídeos foi realizada através das correlações homonucleares no espectro COSY: Glicose [ $\delta_{\text{H}}$ 5,46(H-1') $\leftrightarrow$ 3,94(H-2') $\leftrightarrow$ 5,28 (H-3') $\leftrightarrow$ 5,0 (H-4') $\leftrightarrow$ 3,78 (H-5') $\leftrightarrow$ 4,30 (H-6a') $\leftrightarrow$ 4,06 (H-6b')]; Xilose [ $\delta_{\text{H}}$ 4,60 (J=8,0 Hz, H-1'') $\leftrightarrow$ 4,85 (H-2'') $\leftrightarrow$ 5,15(H-3'')  $\leftrightarrow$ 4,93 (H-4'') $\leftrightarrow$ 4,12 (H-5a'') $\leftrightarrow$ 3,31 (H-5''b)]. A união entre as unidades monossacarídicas foi determinada através da correlação a longa distância  $^3J_{\text{CH}}$  entre  $\delta_{\text{H}}$  3,94 (H-2') da glicose e  $\delta_{\text{C}}$  100,7 (C-1'') da xilose. E a posição do heterosídeo foi determinada através de correlação do  $\delta_{\text{H}}$  5,45 (H-1') da glicose e o  $\delta_{\text{C}}$  175,6 (C-28) da aglicona observados no mapa de contorno HMBC. A presença do carbono metínico carbinólico em  $\delta_{\text{C}}$  67,75 (C-6) não correlacionado a grupo acila e apresentando  $^1J_{\text{CH}}$  com um simpleto largo  $\delta_{\text{H}}$  4,55 esta compatível com a presença de um grupo hidroxila na posição 6 $\beta$  (axial) apresentando interação 1,3 diaxial com grupo metil 10 $\beta$   $\delta_{\text{C}}$  17,78 ( $\text{CH}_3$ -25) conferindo se tratar da aglicona semelhante ao ácido 6 $\beta$  hidroximaslínico [13-15]. Os dados obtidos permitiram caracterizar a substância **1** como sendo 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ -diacetoxi-6 $\beta$ -hidroxi-olean-12-en-28-oato de [ $\beta$ -D-triacetoxi-glicopiranosil (2 $\rightarrow$ 1) –  $\beta$  - triacetoxi-xilopiranosil]. As estruturas dos compostos conhecidos **2-6** foram definidas através da interpretação dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e comparação com a literatura para 2 $\alpha$ -3 $\beta$ -6 $\beta$ -trihidroxi-olean 12-en-28-oico **2** [13], 2 $\alpha$ -3 $\beta$ -6 $\beta$ -23-tetrahidroxi-olean 12-en-28-oico **3** [16], quercetina **4** [17], Kaempferol **5** [18], 3-O- $\beta$ -glicopiranosil-miricetina **6** [19].

Figura 1. Estruturas de substâncias isoladas do extrato metanólico de folhas de *C. Icaco*.

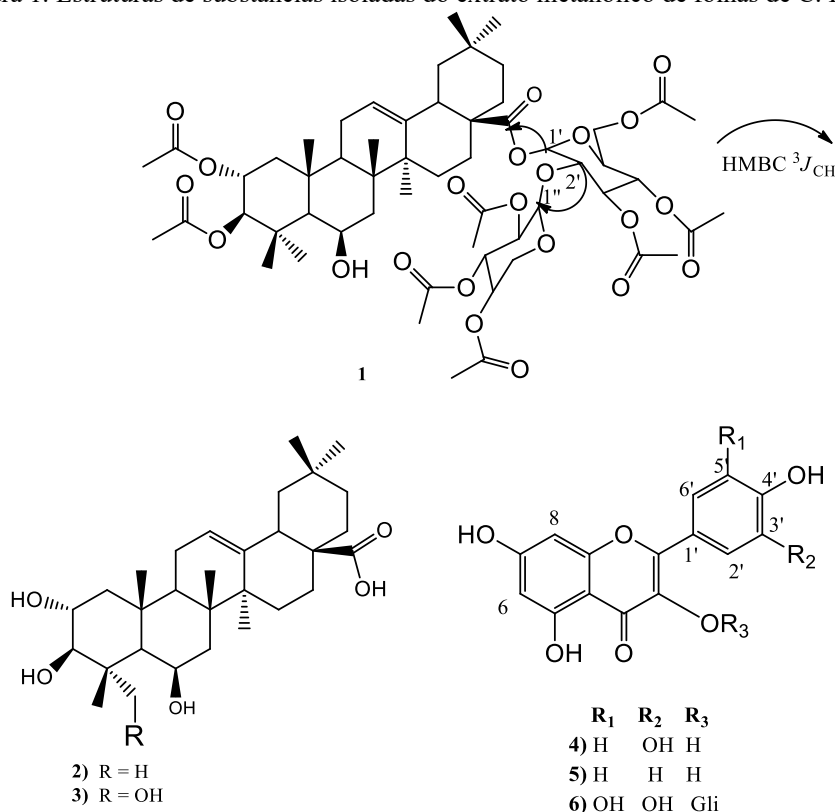


Tabela 1: Dados de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz) e <sup>13</sup>C (100 MHz), CDCl<sub>3</sub>, da substância 1.

C	HSQC	dH(mult, J em Hz)	HMBC		<sup>1</sup> Hx <sup>1</sup> H-COSY
			J <sub>2</sub>	J <sub>3</sub>	
1	C <sub>5</sub>	1,99 sl	C-2; C-10	C-5	
2	70,22	5,20 (dt,10,0; 10,0; 4,0)		AcO(170,63)	H-3
3	80,90	4,71 (d, 10)	C-2; C-4	C-24; C-23; AcO(171,0)	
4	40,67				
5	55,37	0,9 s			
6	67,75	4,55 sl			H-5
7	39,99				
8	38,58				
9	47,89				
10	37,77				
11	22,13				
12	122,56	5,36 sl		C-9 ; C-14	
13	142,69				
14	42,16				
15	28,74				
16	23,40				
17	45,53				
18	41,19	2,86 (d, 11,0)		C-12	
19	45,89				
20	30,64				
21	33,73				
22	31,42				
23	28,20	0,98 s		C-24 ; C- 4; C-5; C-3	
24	19,16	1,34 s		C-23 ; C-4 ; C-5; C-3	
25	17,78	1,49 s	C-10	C-1 ; C-5	
26	17,93	1,01 s	C-8	C-7 ; C-14 ; C-9	
27	25,95	1,13 s	C-14	C-15;C-8	

28	175,63	COOH			
29	33,10	0,93 s		C-30 / C-21	
30	23,58	0,94 s		C-23 / C-21	
1'	91,58	5,45 (d, 8,0)		<b>C-28</b>	H-2'
2'	74,47	3,94 t	C-3';C-1'	<b>C-1''</b>	H-3'
3'	74,94	5,26 t	C-4', C-2'	AcO	H-4'
4'	68,01	5,0 t	C-5'	AcO	H-5'
5'	72,54	3,8dl	C-4'		H-6'a
6'	61,48	4,30 (dd, 4,3; 12,4 e 4,06 (m)		AcO	H-6b'
1''	100,75	4,71 (d, 8,0)		C-3''	H-2''
2''	71,52	4,88 t	C-1'', C-3''	AcO	H-3''
3''	72,57	5,13 t	C-2''	AcO	H-4''
4''	68,09	4,93m		AcO	H-5''
5''	62,54	4,12 (dd, 12,0 e 5,6) / 3,31(dd, 12,0 e 4,0		C-1''	H-5''a/H-5''b

**2 $\alpha$ , 3 $\beta$ -diacetoxi-6 $\beta$ -hidroxi-olean-12-en-28-oato de [ $\beta$ -D-triacetoxi-glicopiranosil (2 $\rightarrow$ 1) –  $\beta$  - triacetoxi-xilopiranosil] (1).** Sólido branco, RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  (ppm) conforme dados na tabela 1.

**Ácido 2 $\alpha$ -3 $\beta$ -6 $\beta$ -trihidroxi-olean-12-en-28-oico (2).** Sólido branco, RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ (ppm) 46,5 (C-1), 68,6(C-2), 83,8(C-3), 41,0(C-4), 56,3(C-5), 67,3(C-6), 42,6(C-7), 39,0(C-8), 48,5(C-9), 38,1(C-10), 23,6(C-11), 122,2(C12), 144,4(C13), 42,0(C-14), 28,1(C-15), 23,6(C-16), 46,7(C-17), 42,5(C-18), 49,8(C-19), 30,8(C-20), 34,2(C-21), 33,2(C- 22), 28,9(C-23), 19,0(C-24), 18,5(C-25), 18,2(C-26), 26,4(C-27), 181,0(C-28), 33,2(C-29), 23,6(C-30). Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono de 2 foram atribuídos pela análise dos espectros 2D de correlação heteronuclear HSQC, HMBC e comparação com dados descrito na literatura [13].

**Ácido 2 $\alpha$ -3 $\beta$ -6 $\beta$ -23-tetrahidroxi-olean-12-en-28-oico (3).** Sólido branco RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$   $\delta$  (ppm) 49,7 (C-1), 68,8(C-2), 77,9(C-3), 44,3(C-4), 48,5(C-5), 67,3(C-6), 40,7(C-7), 39,0(C-8), 48,5(C-9), 37,9(C-10), 23,5(C-11), 122,3(C12), 144,7(C13), 42,5(C-14), 28,4(C-15), 23,8(C-16), 46,5(C-17), 41,9(C-18), 46,3(C-19), 30,7(C-20), 34,0(C-21), 33,0(C- 22), 65,7(C-23), 15,7(C-24), 18,7(C-25), 18,4(C-26), 25,9(C-27), 180,0(C-28), 33,0(C-29), 23,5(C-30). Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono de 3 foram atribuídos pela análise dos espectros 2D de correlação heteronuclear HSQC, HMBC e comparação com dados descrito na literatura [16].

**Quercetina (4).** Sólido branco/amarelado RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz  $\text{CD}_3\text{OD}$   $\delta$  (ppm): 147,3 (C-2); 135,8 (C-3); 175,9 (C-4); 161,1 (C-5); 97,8 (C-6); 164,1 (C-7); 92,9 (C-8); 156,8 (C-9); 103,0 (C-10); 122,7 (C-1'); 114,5 (C-2'); 144,8 (C-3'); 146,5 (C-4'); 114,7 (C-5'); 120,4 (C-6'). Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono de 4 foram atribuídos pela análise dos espectros 2D de correlação heteronuclear HSQC e HMBC e comparação com dados descrito na literatura [17].

**Kaempferol- (5)** sólido amarelado: RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz  $\text{CD}_3\text{OD}$   $\delta$  (ppm): 8.1 2H (  $J= 8,8$  Hz; H-2' e H-6'); 6,92 (  $J=8,8$  Hz H-3' e H-5'); 6,42 (H-6); 6,20 (H-8). RMN  $^{13}\text{C}$  (125 MHz  $\text{CD}_3\text{OD}$   $\delta$  (ppm): 146 (C-2); 97,8 (C-6); 93,0 (C-7): 103 (C-9); 121, (C-1'); 129,2 (C-2'/6'); 114,8(3'/5'); 159

(C-4'). Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono de 5 foram atribuídos pela análise dos espectros 2D de correlação heteronuclear HSQC e HMBC e comparação com dados descrito na literatura [18].

**Miricetina-3-O-β-D-glicopiranosil (6)** RMN <sup>13</sup>C (125 MHz CD<sub>3</sub>OD δ (ppm): 157,0 (C-2); 134,2 (C-3); 178,2 (C-4); 162,0 (C-5); 98,4 (C-6); 164,0 (C-7); 93,2 (C-8); 156,0 (C-9); 104,0 (C-10); 120,0 (C-1'); 108,4 (C-2'); 146,0 (C-3'); 134,2 (C-4'); 146,0 (C-5'); 108,4 (C-6'); 103,1 (C-1''); 73,8 (C-2''); 76,1 (C-3''); 69,6 (C-4''); 76,1 (C-5''); 65,8 (C-6''). Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono de 6 foram atribuídos pela análise dos espectros 2D de correlação heteronuclear HSQC e HMBC e comparação com dados descrito na literatura [19].

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo químico da *Chrysobalanus icaco* conduziu ao isolamento dos ácidos triterpênicos: 2α-3β-6β-trihidroxi-olean-12-en-28-oico 2; 2α-3β-6β-23-tetrahidroxi-olean-12-en-28-oico 3; dos flavonoides: quercetina 4; kaempferol 5, miricetina 3-O-β-glicopiranosil 6, além da obtenção e caracterização de 2α,3β-diacetoxi-6β-hidroxi-olean-12-en-28-oato de [β-D-triaacetoxi-glicopiranosil(2→1)-β-triaacetoxi-xilopiranosila] substância 1, preparada através de reação de acetilação de uma fração acetato de etila. A estrutura proposta para a substância 1 está compatível para uma saponina triterpênica acetilada. A obtenção desta substância, mais apolar, por meio de processo de acetilação simples (Anidrido acético/piridina agitação por 24 horas) vem sugerir a presença de saponinas triterpênicas entre os constituintes químicos da espécie. A complexidade da estrutura e o alto grau de polaridade desta classe de metabolitos dificultam o seu isolamento in natura por métodos cromatográficos tradicionais. Muitas vezes saponinas podem sofrer reações de hidrolises no extrato vegetal ou na coluna possibilitando assim o isolamento apenas das agliconas, como os ácidos triterpênicos 2 e 3. O Referente trabalho contribui para o estudo químico da espécie *Chrysobalanus icaco*, apresentando novos constituintes de seus metabólicos, confirmando que derivados de miricetina são marcadores químicos da família Chrysobalanaceae e que a mesma é bioprodutora de compostos terpenoídicos e flavonoídicos.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as instituições de fomento à pesquisa CNPq, CAPES, FAPERJ pelo auxílio financeiro e pelas bolsas de estudo e de pesquisa.



## REFERÊNCIAS

- Feitosa, E.A.; Xavier, H.S.; Randau, K.P.; Chrysobalanaceae: traditional uses, phytochemistry and pharmacology, Brazil. *J. Pharmacogn.*, 22 (2012) 1181-1186. <https://www.scielo.br/j/rbfar/a/ywSbCxQxPJbsyQKj4ydsSdG/?format=pdf&lang=en>
- Estrada, O.; Conde, D.; Mendez, J.; Cardozo, A.; Chemical constituents from *Chrysobalanus venezuelanus*, *Biocheml. Syst. Ecol.*, 45 (2012) 66-68. <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/20123412252>
- Silva, I.M.; Peixoto, A.L.; O abajuru (*Chrysobalanus icaco* L. e *Eugenia rotundifolia* Casar.) comercializado na cidade do Rio de Janeiro, Brasil, Brazil. *J. Pharmacogn.*, 19 (2009) 325-332. <https://www.scielo.br/j/rbfar/a/vCBMtcXVg47h7RVxwCm4zyN/?format=pdf&lang=pt>
- Barbosa, W.L.R.; Peres, A., Gallori, S.; Vincieri, F.F.; Determination of myricetin derivatives in *Chrysobalanus icaco* L (Chrysobalanaceae), Brazil. *J. Pharmacogn.*, 16 (2006) 333-337. <https://www.scielo.br/j/rbfar/a/w8ZCnmbvBjdJSHzNhZqh74w/?lang=en>
- Andrade, J. K. S.; Barros, R. G. C.; Rezende, Y. R. R.S.; Nogueira, J. P., de Oliveira, C. S.; Gualberto, N. C. C.; Narain, N.; Evaluation of bioactive compounds, phytochemicals profile and antioxidant potential of the aqueous and ethanolic extracts of some traditional fruit tree leaves used in Brazilian folk medicine. *Food Research International* 143 (2021) 110-282. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996921001812?via%3Dihub>
- Paracampo, N. E. P.; Prance, G. T.; Poppi, R. J., da Silva, J. A. F., Chemotaxonomic study of *Chrysobalanus icaco* Linnaeus (Chrysobalanaceae) using ultra-high performance liquid chromatography coupled with diode array detection fingerprint in combination with multivariate analysis, *J. Sep. Sci.*, 40 (2017) 2161. <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jssc.201601444>
- Mendonça, D.A., Oliveira, P.A., Kaplan, M.A.C, Carvalho, M.G., Suzart, L.R, Marinho B.G.; The 2 $\alpha$ -3 $\beta$ -6 $\beta$ -23-tetrahydro-olean-12-en-28-oic acid from the leaves of *Chrysobalanus icaco* L. Aattenuates the inflammatory hypernociception in mice, *International Journal Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 9 (2017) 94-100. file:///C:/Users/Home/Downloads/admin,+Journal+manager,+16848-77967-1-CE.pdf
- Venancio, V.P., Cipriano, P.A.; Kim, H.; Antunes, L.M.G.; Talcott, S. T.; Talcott-Mertens S. U.; Cocoplum (*Chrysobalanus icaco* L.) anthocyanins exert anti-inflammatory activity in human colon cancer and non-malignant colon cells, *Food Funct.* 8 (2017) 307-314. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/fo/c6fo01498d>
- Venancio, V.P., Almeida, M. R., Antunes, L.M.G., Cocoplum (*Chrysobalanus icaco* L) decreases doxorubicin-induced DNA damage and downregulates Gadd45 $\alpha$ , Il-1 $\beta$ , and Tnf- $\alpha$  in vivo, *Food Research International* 105 (2018) 996-1002. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996917308633>
- Gustafson, K.R.; Munro, M.H.G.; Blunt, J.W.; Cardellina, J. H.; McMalon, J.B.; Gulakowshi, R.J.; Cragg, G. M.; Cox, P. A.; Brinen, L.S. Linda, S. J.; Clardy, J.; Boyd, M., HIV inhibitory natural products. Diterpenes from *Homalanthus acuminatus* and *Chrysobalanus icaco*, *Tetrahedron* 47 (1991) 4547-4554. <https://www.sciencedirect.com/journal/tetrahedron/vol/47/issue/26>
- Olea R.S.G.; Roque, N.F.; Análises de misturas de triterpenos por RMN <sup>13</sup>C, *Quím. Nova* 13 (1990) 278-281. [http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1990/vol13n4/v13\\_n4\\_%20\(13\).pdf](http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1990/vol13n4/v13_n4_%20(13).pdf)

Monte, F., J.Q., de Oliveira, E., F., Braz-Filho, R., Triterpenóides Pentacíclicos de *Mentha villosa*: Identificação estrutural e atribuição dos deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio e carbono, *Quím. Nova* 24 (2001) 491-500. <https://www.scielo.br/j/qn/a/c5xscdWYQTKqdk9xSzhSYrN/?format=pdf&lang=pt>

Zucaro, Y.L.Z., Compagnone, R.S.; Hessb, S.C., Monache, F.D., 6 $\beta$ -Hydroxymaslinic Acid, a Triterpene from *Vochysia ferruginea*, *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000) 241-244. <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/R69yttG9kRgmRhhnFNqdZKC/?lang=en&format=pdf>

Collins, D.J., Pilotti, C.A.; Wallis, A. F.A., Triterpene acids from some Papua New Guinea Terminalia species, *Phytochemistry*, 31 (1992) 881-884. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0031942292800319>

Mahato, S.B., Kundu, A. P., <sup>13</sup>C NMR Spectra of pentacyclic triterpenoids – a compilation and salient features, *Phytochemistry*, 37 (1994) 1517-1575. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031942200895692>

Li, X.C., Joshi, A.S., Elsohly, H.N., Khan, S. I., Jacob, M. R., Zhang, Z., Khan, I.A., Ferreira D., Walker, L., A., Broedel, S.E., Jr. Raulli, R E., Cihlar R.L, Fatty acid synthase inhibitors from plants: isolation, structure elucidation and SAR studies, *J. Nat. Prod.*, 65 (2002) 1909-1914. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/np020289t>

Miyazawa, M., Hisama, M., Antimutagenic activity of flavonoids from *Chrysanthemum morifolium*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 67 (2003) 2091-2099. <https://academic.oup.com/bbb/article/67/10/2091/5944630>

Agrawal, P.K.; Carbono-13 NMR of flavonoids studies in organic chemistry, Ed. Elsevier: Amsterdam 1989.

Markham, K.R.; Ternai, B., Stanley, R.; Geiger, H., Mabry, T. J., Carbon-13 NMR studies of flavonoids – III: Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives, *Tetrahedron* 34 (1978) 1389-1397. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040402078883367>