

P146

## CONSTITUINTES ORGÂNICOS DO BIVALVE

### *Cerastoderma edule*

Matos, M.<sup>a</sup>; Amado, J.<sup>a</sup>; Rauter, A. P.<sup>a</sup>; Sampayo, M. A.<sup>b</sup>; Justino, J. e Bermejo, J.<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Ed. C8, 5º piso, 1749 – 016 Lisboa, Portugal.

<sup>b</sup> IPIMAR, Av. Brasília, 1449 – 006 Lisboa, Portugal

<sup>c</sup> Escola Superior Agrária de Santarém, Instituto Politécnico de Santarém, Quinta do Galinheiro, S. Pedro, 2000 Santarém, Portugal

<sup>d</sup> Centro de Productos Naturales Orgánicos "António González", IPNAC – CSIC, La Laguna, Tenerife, Espanha

Email do autor responsável pela correspondência: aprauter@fc.ul.pt

---

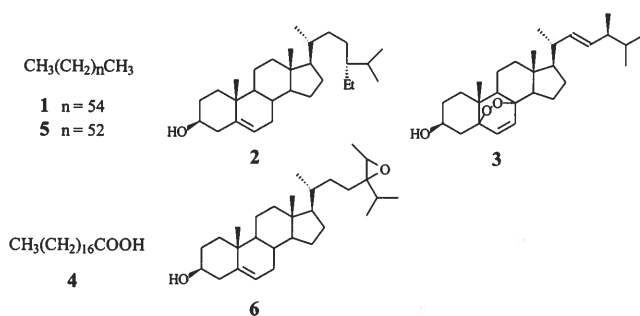
### RESUMO

O objectivo desta pesquisa é o conhecimento dos componentes químicos maioritários do berbigão, a partir de amostras colhidas na ria de Aveiro e na lagoa de Óbidos. O tratamento do extracto de hexano das amostras colhidas em Óbidos conduziu ao isolamento e caracterização espectroscópica dos seguintes compostos: o hidrocarboneto linear  $C_{56}H_{114}$  (1), os esteróides  $\beta$ -sitosterol (2) e peróxido de ergosterol (3), e o ácido esteárico (4). O composto 4 também foi isolado a partir do extracto de hexano da amostra recolhida em Aveiro, do qual se obteve ainda o hidrocarboneto linear  $C_{54}H_{110}$  (5) e o esteróide 24,28-epoxifucosterol (6).

### 1. INTRODUÇÃO

*Cerastoderma edule* é um molusco (classe Pelecypoda) que se encontra com frequência nos mares de Barents, do Norte da Noruega, da Península Ibérica e de África até ao Senegal. O seu habitat natural é a superfície dos sedimentos. Vive nos areais limpos, em lama ou cascalho húmido. Em Portugal, a espécie é designada vulgarmente como berbigão, tem interesse económico e é especialmente explorada nas zonas lagunares costeiras de Aveiro, Óbidos e Algarve. Neste trabalho reportamos o isolamento e identificação dos compostos 1-6 a partir dos extractos hexanóicos de berbigão colhido em Aveiro e em Óbidos.

---



## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Extração

As conchas do berbigão foram abertas e seguidamente retirados os respectivos tecidos, que foram homogeneizados através da trituração com uma varinha. Pesaram-se 100 g do bivalve triturado e procedeu-se seguidamente à sua extração com acetona (3 x 100 mL). O extracto de acetona foi filtrado com filtro de celulose e evaporado sob vácuo, a 40 °C. Ao resíduo obtido adicionou-se água (100 mL) e n-hexano (200 mL), tendo-se procedido à extração do resíduo e separação da fase orgânica. A fase aquosa foi extraída com n-hexano (3 x 150 mL) e as fases orgânicas reunidas foram evaporadas à secura sob vácuo, tendo sido obtido um extracto praticamente seco.

### 2.2. Isolamento por cromatografia líquida

O extracto hexanóico foi fraccionado numa coluna cromatográfica (C.C.) de sílica gel 60 (0.040-0.063 mm). As fracções obtidas, que continham ainda misturas de compostos, foram novamente purificadas por cromatografia em coluna ou por cromatografia em camada fina preparativa (C.C.F.-prep.) com placas 20x20 cm de sílica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck). A elucidação da estrutura química dos compostos foi realizada recorrendo a métodos físicos e espectroscópicos. Os espectros de ressonância magnética nuclear de protão foram realizados num aparelho modelo Bruker AMX, que operou a 400 MHz. CDCl<sub>3</sub> foi usado como solvente e TMS como padrão interno. Os espectros de massa de impacto electrónico (EIMS) foram realizados num espectrómetro Micromass Model Autospec a 70 eV.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Extracto do berbigão recolhido em Óbidos

O extracto hexanóico (653,7 mg) foi fraccionado numa coluna cromatográfica,

variando a polaridade do eluente e utilizando misturas de n-hexano e acetato de etilo e por último acetato de etilo e metanol (Fig. 1). As fracções impuras foram submetidas a novas separações, conduzindo a uma diversidade de compostos, dos quais foram já identificados os compostos 1 (9,2 mg,  $\eta = 1,41\%$ ), 2 (159,6 mg,  $\eta = 24,41\%$ ), 3 (18,3mg,  $\eta = 2,80\%$ ) e 4 (25,7 mg,  $\eta = 3,93\%$ ).

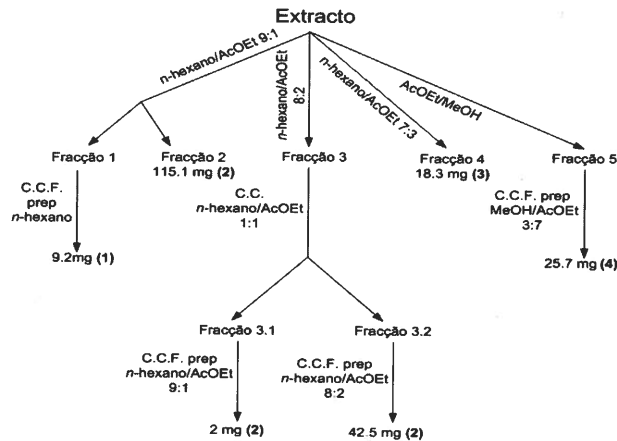


Fig. 1 – Esquema do procedimento que conduziu ao isolamento dos compostos caracterizados do extracto do berbigão recolhido em Óbidos.

### 3.2 Extracto do berbigão recolhido em Aveiro

O procedimento está esquematizado na Fig. 2, tendo sido isolados os compostos 4 (39,0 mg,  $\eta = 6\%$ ), 5 (14,3 mg,  $\eta = 2,2\%$ ) e 6 (7,4 mg,  $\eta = 1,14\%$ ) a partir de 650 mg de extracto hexanóico.

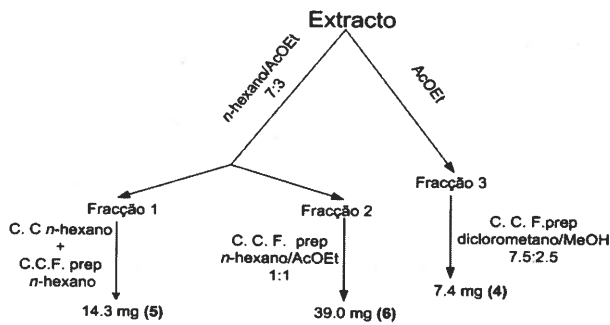


Fig. 2 – Esquema do procedimento que conduziu ao isolamento dos compostos caracterizados do extracto do berbigão recolhido em Aveiro.

### 3.3 Caracterização da estrutura dos compostos

Os compostos 1 e 5 são hidrocarbonetos lineares, tendo sido caracterizada a sua estrutura por espectrometria de massa de impacto electrónico. Verificou-se a presença dos iões moleculares  $M^+$  a  $m/z$  786 (1) e  $M^+$  a  $m/z$  758 (5), com uma intensidade relativa de 0,4% (1) e 0,8% (5), e o aparecimento de fragmentos característicos deste tipo de compostos, que diferem entre si de 14 unidades de massa e cujas intensidades relativas decrescem gradualmente desde o pico base a  $m/z$  57. Relativamente aos compostos 2 e 3, os espectros de  $^1H$ -RMN confirmam a presença de OH-3 a  $\delta$  3,53 (2) e  $\delta$  3,90 (3) e das ligações duplas características das suas estruturas. O sinal do protão vinílico H-6 surge a  $\delta$  5,35 (2) e dos protões olefínicos H-6, H-7 de 3 aparecem como dois dubletos a  $\delta$  6,60 e  $\delta$  6,50 com uma constante de acoplamento  $J_{6,7} = 11$  Hz. O multiplete a  $\delta$  5,41 – 5,27 integra os protões olefínicos da cadeia lateral. O estudo por EIMS revelou a presença dos iões moleculares de ambos os compostos a  $m/z$  414 (16%) (2) e a  $m/z$  428 (1%) (3). Os fragmentos característicos mais intensos do  $\beta$ -sitosterol surgiram a  $m/z$  380 (64%) ( $M^+ - H - H_2O - CH_3$ ), a  $m/z$  255 (69%) ( $M^+ - H_2O - C_{10}H_{21}$ , cadeia lateral), a  $m/z$  159 (61%) ( $M^+ - H - H_2O - C_{10}H_{21} - C_7H_{11}$ ), aparecendo o pico base a  $m/z$  145 ( $M^+ - H - H_2O - C_{10}H_{21} - C_8H_{13}$ ). O fragmento resultante da perda da cadeia lateral surgiu a  $m/z$  273 com fraca intensidade (6%). O espectro do peróxido de ergosterol apresentou os sinais correspondentes aos fragmentos que resultaram da perda de  $O_2$  a  $m/z$  396 (58%), tendo aparecido o pico base a  $m/z$  364 ( $M^+ - OH - O_2 - CH_3$ ). Os restantes dados obtidos estão também de acordo com os conhecidos na literatura [1], tendo os espectros dos compostos 2 e 3 sido posteriormente comparados com os das amostras padrão.

O ácido esteárico (4) apresentou um espectro EIMS muito característico, revelando o ião molecular a  $m/z$  284 (20%) e apresentando o sinal característico resultante do rearranjo de McLafferty dos ácidos carboxílicos, intenso, a  $m/z$  60 (70%) e surgindo, tal como seria de esperar, os sinais resultantes da fragmentação da cadeia alifática, que diferem de 14 unidades de massa, surgindo o pico base a  $m/z$  55 ( $C_4H_9$ ). O espectro de massa de 24,28-epoxifucosterol (6), um esteróide previamente isolado da alga castanha *Hizikia fusiformis* [2], apresentou os fragmentos característicos  $M^+$  a  $m/z$  428 (3%),  $M^+ - O$  a  $m/z$  412 (9%),  $M^+ - CHCH_3$  a  $m/z$  400 (20%),  $M^+ + H - CH(CH_3)_2$  a  $m/z$  386 (39%),  $M^+ - H_2O - (CH_3)_2CH$  a  $m/z$  368 (22) e a perda da cadeia lateral e de um grupo metilo a  $m/z$  314 (13). Observaram-se também os fragmentos resultantes da perda da cadeia lateral a  $m/z$  273 (18%) e da própria cadeia a  $m/z$  155 (6%).

#### 4. CONCLUSÕES

Relativamente aos compostos caracterizados, enquanto que os esteróides 2, 3, 6 e o ácido esteárico (4) são supostamente constituintes do bivalve, os hidrocarbonetos 1 e 5 podem ser provenientes de resíduos de petróleo ou de sedimentos existentes nas águas.

#### 5. REFERÊNCIAS

- [1] GUNATILAKA, A. A., GOPICHAND, Y., SCHMITZ, F., DJERASSI, C., 1981. Minor and Trace Sterols in Marine Invertebrates. 261. Isolation and Structure Elucidation of Nine New  $5\alpha$ ,  $8\alpha$  - Epidoxy Sterols from Four Marine Organisms. *J. Org. Chem.* 46: 3860-3866.
- [2] D'AURIA, M. V., MINALE, L., RICCIO, R., 1993. Poyoxygenated Steroids of Marine Origin. *Chem. Rev.* 93:1839-1895.