

CARACTERIZAÇÃO DE CICLOCURCUMINAS POR RMN DE ^1H E ^{13}C

RAYANE BRAGA MARTINS¹; DANIELLE TAPIA BUENO²
AMANDA FONSECA LEITZKE²; SAMUEL ALVES PEREIRA²; GABRIELLY
QUARTIERI SEJANES²;
CLAUDIO MARTIN PEREIRA DE PEREIRA³

¹Universidade Federal De Pelotas - rayaneduartebraga@gmail.com

²Universidade Federal De Pelotas – lahbbiufpel@gmail.com

³Universidade Federal De Pelotas - claudiochemistry@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A planta conhecida como açafrão, açafrão-da-terra ou gengibre-amarelo, cujo nome científico é *Curcuma longa* L, pertence à família Zingiberaceae. Além de sua utilização culinária, essa planta possui grande relevância medicinal, sendo amplamente estudada para a produção de fármacos de origem natural (PELISSARI et al., 2016).

O principal composto extraído da *Curcuma longa* L, a curcumina, é utilizado como aromatizante, corante e também por suas aplicações medicinais, incluindo propriedades cicatrizantes, anti-inflamatórias e antioxidantes. Suas propriedades físico-químicas, bem como suas atividades biológicas e bioquímicas, vêm sendo intensamente pesquisadas, por ser um composto menos tóxico. (SUETH-SANTIAGO et al., 2015).

As curcuminas abrangem diversas áreas de aplicação, como na papiloscopia, ciência que estuda a identificação humana por meio das impressões digitais (POLETTI, Taís, 2021).

A produção de análogos de produtos naturais tem se destacado pela sua importância no desenvolvimento e aplicação de novos compostos, uma vez que gera substâncias com estrutura similar ao produto original, mas com diferentes grupos substituintes em anéis aromáticos (SUETH-SANTIAGO et al., 2015). Nesse cenário, a curcumina, uma molécula bioativa de estrutura carbonílica, é predominante na *Curcuma Longa*, compondo aproximadamente 77% de sua totalidade.

Devido à demanda por sínteses mais rápidas e eficientes, métodos não convencionais como o ultrassom (US) têm ganhado destaque, promovendo a química verde ao reduzir o tempo, resíduos e consumo de energia (VENZKE et al., 2011).

2. METODOLOGIA

A síntese das curcuminas ocorreu conforme metodologia de Pacheco et al., 2021, com a utilização de quatro diferentes ciclocetonas, de acordo com a figura 1. Em etanol frio, o benzaldeído (10 mmol), a cetona (5 mmol) e uma solução etanólica de hidróxido de potássio (20% v/v) foram mantidos sob agitação magnética até a sua conclusão (aproximadamente 24 horas). Após o tempo de reação, o produto foi recuperado como precipitado por neutralização com uma solução de ácido clorídrico (10% v/v) e filtrado à vácuo. Para realização da síntese no ultrassom, procedeu-se às mesmas etapas anteriores, porém a reação permaneceu sob cavitação na sonda ultrassônica por 10 min em uma amplitude de 35% (VENZKE et al., 2011).

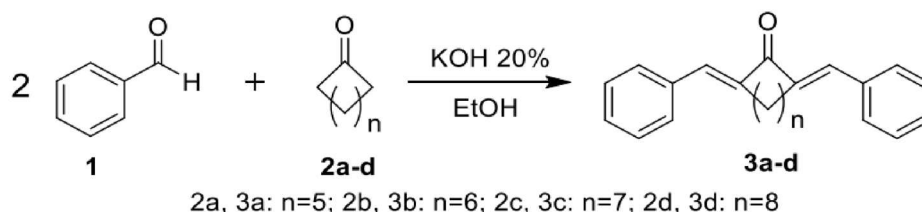


Figura 1. Esquema da reação da Síntese de Curcuminas.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) e de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C RMN), foram obtidos nos espectrômetros Bruker Avance III HD (Central Analítica da UFPEl) a 400, 100 MHz, respectivamente. Os espectros foram registados na solução DMSO. Os desvios químicos (δ) foram relatados em ppm, referidos ao tetrametilsilano (TMS) como a referência interna para ^1H RMN e o pico de solvente do DMSO para ^{13}C RMN. As constantes de acoplamento (J) foram reportadas em Hz.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos, foi realizada a análise de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) para identificar e caracterizar as principais estruturas moleculares presentes nas amostras. Os dados estão representados na Tabela 1 e discutidos de acordo com as Figuras 2 e 3. A técnica de RMN permitiu a obtenção de informações detalhadas sobre o ambiente químico dos átomos de hidrogênio (^1H RMN) e carbono (^{13}C RMN), possibilitando a determinação de conformações estruturais e interações intermoleculares (LEITE, 2013).

As análises foram conduzidas com o objetivo de esclarecer as configurações espaciais e a dinâmica molecular, além de fornecer dados essenciais para a identificação de grupos funcionais específicos, contribuindo para a compreensão mais aprofundada da composição e propriedades das substâncias analisadas (DIEGUEZ *et al.*, 2017).

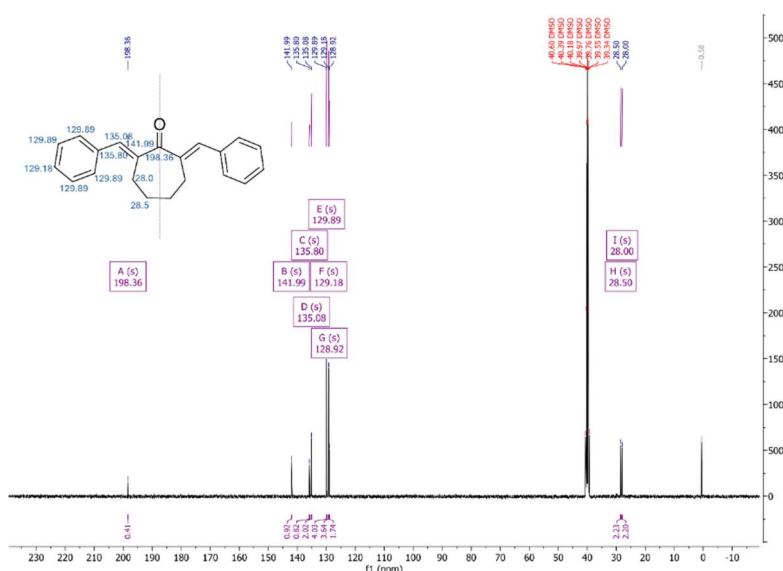


Figura 2 – Ressonância magnética nuclear de ^{13}C para a molécula 3c.

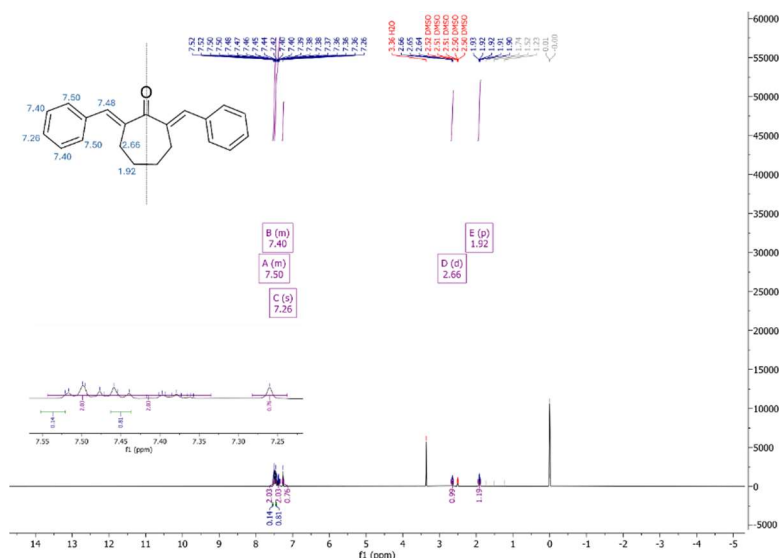
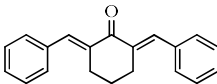
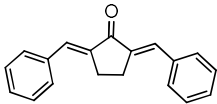
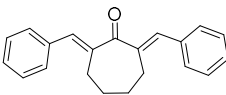


Figura 3 - Ressonância magnética nuclear de ^1H para a molécula 3c.

Tabela 1 – Dados de espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas.

Structure	Nome IUPAC, Formula molecular; Massa Exata (EM); Peso Molecular (MW); Rendimentos; Aspecto; Ponto de Fusão (mp); IR ν_{max} / cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm); MS (APCI) m/z : ($M+1$)+1.
	(2E,6E)-2,6-dibenzilideneciclohexanona, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$. EM: 274,14; MW: 274,36; Rendimento: 64%; Cristais hexagonais amarelos; mp ($^{\circ}\text{C}$): 116 – 118; IR ν_{max} / cm^{-1} : 3022, 2932, 2919 (C-H), 1659 (C=O), 1604 (C=C), 1272 (C-C); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,80 (s, 2H, 2x =C-H), 7,78 – 7,47 (m, 10 H, 2x Ph), 2,90 (t, 4H, 2x CH_2), 1,76 (quint., 2H, CH_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 190,3; 137,0; 136,2; 135,9; 130,4; 128,6; 128,4; 28,5; 23,0. MS (APCI) m/z : 275,14 ($M+1$)+1.
	(2E,5E)-2,5-dibenzilideneciclopentanona, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$. EM: 260,12; MW: 260,33; Rendimento: 74%; Sólido amarelo; mp ($^{\circ}\text{C}$): 189 – 193; IR ν_{max} / cm^{-1} : 3054, 3019, 2910 (C-H), 1685 (C=O), 1622, 1598 (C=C), 1178 (C-C); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,60 (d, 4H, $J = 6,7$ Hz, 2x Ar); 7,43 (s, 2H, 2x =CH); 7,33 – 7,47 (m, 8 H, 2x Ph); 3,08 (s, 4H, 2x CH_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 196,42; 137,3; 135,8; 133,9; 130,8; 129,4; 128,8; 26,6. MS (APCI) m/z : 261,12 ($M+1$)+1.
	(2E,7E)-2,7-dibenzilidenecicloheptanona, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$. EM: 288,15; MW: 288,39; Rendimento: 82%; Sólido amarelo; mp ($^{\circ}\text{C}$): 105 - 107; IR ν_{max} / cm^{-1} : 3062, 3026, 2922 (C-H), 1666 (C=O), 1602, 1577 (C=C), 1180 (C-C); ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 7,54 – 7,45 (m, 2H), 7,49 – 7,33 (m, 2H), 7,26 (s, 1H), 2,66 (d, $J = 5,2$ Hz, 1H), 1,92 (p, $J = 2,6$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ : 198,36, 141,99, 135,80, 135,08, 129,89, 129,18, 128,92, 28,50, 28,00. MS (APCI) m/z : 288,15

Pode-se observar que o composto 3c (ciclooctanona) apresentou um maior rendimento na síntese realizada via ultrassom (82%), contudo, o mesmo não foi observado para o composto 3d (cicloheptanona), que apresentou um rendimento de 73% na síntese via ultrassom. Embora o rendimento do composto 3d pelo método de ultrassom tenha sido menor em comparação com o composto 3c, o tempo de reação reduzido pode ser uma vantagem significativa em termos de eficiência e produtividade, pois passou de 24 horas para 10 minutos. Já os compostos 3a (ciclopentanona) 3b (ciclohexanona) apresentaram rendimentos muito semelhantes, sendo nos dois casos a quantidade maior obtida via ultrassom. Pode-se observar um rendimento baixo quando a síntese foi realizada de uma maneira convencional, sendo necessário realizar um aumento no tempo de síntese para 24h em estudos futuros para obter um maior rendimento.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram promissores na síntese de curcuminas usando diferentes ciclocetonas, tanto por métodos convencionais quanto por ultrassom, com destaque para este último devido ao maior rendimento e redução no tempo de reação. As análises de ressonância magnética nuclear confirmaram a pureza dos compostos obtidos, que foram reprodutíveis e de alta qualidade. Futuros estudos visam otimizar ainda mais a síntese de curcumina 3d e explorar outros derivados para avaliar seus potenciais antioxidantes e antimicrobianos, oferecendo perspectivas para aplicações médicas e industriais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LÚCIA BEZERRA LEITE, LÍDIA. **Aplicação da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear quantitativa de Hidrogênio (RMNq1H) na área farmacêutica e afins**. 2013. 56 p. Trabalho de Conclusão de Curso — UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, JOÃO PESSOA, 2013.

MARCHI, J. P.; TEDESCO, L.; MELO, A. dá C.; FRASSON, A. C.; FRANÇA, V. F.; SATO, S. W.; LOVATO, E. C. W. Curcuma longa L., o açafrão da terra, e seus benefícios medicinais. *Arq. Cienc. Saúde UNIPAR, Umuarama*, v. 20, n. 3, p. 189-194, set./dez. 2016.

M. TOKARSKI DIEGUEZ, Celia et al. Os fundamentos quânticos da Ressonância Magnética Nuclear Quantum mechanical principles of Nuclear Magnetic Resonance. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 40, n. 1, p. 10, 2018.

PEREIRA, C. M. P.; PACHECO, B. S.; SILVA, C. C. Curcumin and analogues: chemical and biological aspects. **LAP LAMBERT Academic Publishing**, 2017.

POLETTI, T. Universidade Federal De Pelotas Centro De Desenvolvimento Tecnológico Programa De Pós-Graduação Em Ciência E Engenharia De Materiais. 2021.

Sueth-Santiago, V.; Mendes-Silva, G. P.; Decoté-Ricardo, D.; De Lima, M. E. F. Curcumina, o pó dourado do açafrão-da-terra: introspecções sobre química e atividades biológicas. **Química Nova**, v. 38, p. 538-552, 2015.

VENZKE, D. et al. Ultrasound promoted greener synthesis of 2-(3,5-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)-4-phenylthiazoles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 370-374, 2011.