

Elucidação estrutural de manogalactanas parcialmente metiladas isoladas dos basidiocarpos de *Pleurotus sajor-caju* (“Houbitake”).

Elaine R. Carbonero¹(PQ), Estefânia Viano da Silva^{1*} (IC), Andrea C. Ruthes² (PG), Dirce L. Komura² (PG), Philip A. J. Gorin² (PQ), Marcello Iacomini² (PQ). * e-mail: star.fania@gmail.com

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, Catalão-GO, 75704-020, Brasil.

² Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 81531-980, Brasil.

Palavras Chave: *Pleurotus sajor-caju*, manogalactanas, caracterização estrutural.

Introdução

Os basidiomicetos representam uma fonte alternativa para isolamento de polissacarídeos, pois, além de apresentarem altos teores, estes organismos apresentam polímeros com uma ampla diversidade estrutural. Entre os polímeros que podem ser encontrados, destacam-se as glucanas e heterogalactanas, as quais podem apresentar as mais diversas estruturas, variando de cadeias lineares a ramificadas e apresentando grupos substituintes como grupos metil, entre outras características.

Estruturas que têm despertado interesse medicinal, devido as suas variadas atividades biológicas, são as glucanas que apresentam uma cadeia principal de β -glucose com ligações (1 \rightarrow 3), substituídas em O-6 por terminais não redutores de β -Glc_p, sendo variável o grau de substituição.

Em relação às heterogalactanas, a maioria é formada por uma cadeia principal de α -D-Galp (1 \rightarrow 6) contendo diferentes substituintes, principalmente fucose e/ou manose². Porém há poucos estudos sobre a estrutura e atividade biológica destas moléculas.

Resultados e Discussão

Com a finalidade de caracterizar o heteropolímero do cogumelo *P. sajor-caju*, os basidiocarpos secos foram submetidos à extração aquosa a 4°C, sendo o extrato obtido, após precipitação com EtOH (3:1; v/v) e diálise, purificados através dos processos de congelamento e degelo, precipitação com solução de Fehling e diálise em membranas com diferentes limites de exclusão. A fração insolúvel em Fehling (PFCW), composta por manose (Man), galactose (Gal) e 3-O-metil galactose (3-O-Me-Galp; confirmado pela presença dos fragmentos *m/z* 130 e 190, após redução com NaB²H₄ e acetilação) apresentou um perfil de eluição heterogêneo por HPSEC-MALLS. Esta fração foi submetida, sucessivamente, à diálise em membranas com 100 e 50 kDa “cut-off”, resultando nas frações 100R, 100E, 50R e 50E as quais mostraram-se similares através das análises de RMN-¹³C e composição monossacarídica, sugerindo que elas podem apresentar o mesmo polissacarídeo, mas com diferentes massas molares. O espectro de HSQC

apresentou sinais de C-1/H-1 correspondentes aos terminais não redutores de β -Man_p (δ 103,9/4,83) e as unidades de α -Gal_p e 3-O-Me- α -Gal_p 2,6-di-O- (δ 100,9/5,18; 100,6;100,5/5,19) e 6-O-substituída (δ 100,2;100,1 /5,03) da cadeia principal. Através dos valores de constante de acoplamento ($J_{C-1,H-1}$), observados no HSQC acoplado, foi confirmado a configuração do tipo β - para as unidades de Man_p (161,8 Hz) e α - para Gal_p e 3-O-Me-Galp (2,6-di-O-substituídas: 172,3 Hz e 6-O-substituídas: 170,6 Hz). A ligação glicosídica do tipo 1 \rightarrow 6 foi sugerida pela presença de sinais de C-6 substituídos em δ 69,3, 69,0 e 68,9, sendo estes confirmados por inversão no espectro de DEPT. O sinal observado em δ 79,3 refere-se ao C-2 das unidades de α -Gal_p e 3-O-Me- α -Gal_p 2,6-di-O-substituídas, confirmando a substituição em O-2 por β -Man_p. Sinais em δ 58,9;58,6/3,48 confirmam a presença do grupo –CH₃ na molécula, juntamente com o sinal em δ 81,2/3,58 referente ao C-3/H-3 das unidades de 3-O-Me- α -Gal_p. Também foi possível fazer os seguintes assinalamentos para as unidades de β -Man_p: δ 72,7 (C-2); 75,3 (C-3); 69,2 (C-4); 78,5 (C-5); 63,5 (C-6). Os resultados de metilação concordaram com as análises espectroscópicas, sendo observados os derivados parcialmente O-metilados correspondentes aos terminais não redutores de Man_p (2,3,4,6-Me₄Man) e as unidades de α -Gal_p e 3-O-Me- α -Gal_p da cadeia principal 6-O- (2,3,4-Me₃Gal) e 2,6-di-O-substituídas (3,4-Me₂Gal).

Conclusões

A partir dos dados obtidos concluiu-se que os basidiocarpos de *P. sajor-caju* contêm similares manogalactanas, altamente ramificadas, com uma cadeia principal formada de unidades de α -Gal_p e 3-O-Me- α -Gal_p ligadas (1 \rightarrow 6), as quais encontram-se parcialmente substituídas em O-2 por terminais não redutores de β -D-Man_p.

Agradecimentos

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

¹ Zhang, M.; Cui, S. W.; Cheung, P. C. K. e Wang, Q. *Trends Food Sci. Technol.* **2007**, *18* (1), 4-19.

² Wasser, S. P. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2002**, *60*, 258-274.