

ISOLAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DAS FRAÇÕES HEXÂNICA E DICLOROMETANO DE *Lessingianthus rubricaulis*

José Augusto Ribeiro (PIBIC/CNPq/UEM), Drielli Rhiane P. Colhado Arêas (PG), Débora Critina Baldoqui (Coorientador), Maria Helena Sarragiotto (Orientador), e-mail: ra103477@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas, PR.

Química/ Química Orgânica

Palavras-chave: *Lessingianthus rubricaulis*, Asteraceae, estudo químico.

Resumo:

Entre as plantas que apresentam potencial terapêutico destacam-se as pertencentes à família Asteraceae. Várias espécies desta família ocorrem na região dos Campos Gerais do Paraná, que constitui uma área de investigação do nosso grupo de pesquisa. Dentre estas, encontram-se as do gênero *Lessingianthus*, cujos estudos químicos descritos na literatura evidenciaram a presença de compostos ativos, principalmente da classe dos flavonoides e lactonas sesquiterpênicas. A espécie *Lessingianthus rubricaulis*, de ocorrência na região, apresenta poucos estudos relatados na literatura e, deste modo, estudos propostos nesse trabalho podem resultar em novas substâncias com atividade farmacológica. Este trabalho tem como objetivo isolar metabolitos secundários das frações hexânica e diclorometano, presentes na espécie *L. rubricaulis*, a partir de métodos cromatográficos, além da caracterização desses metabolitos por meio de métodos espectroscópicos.

Introdução

Asteraceae é uma das maiores famílias de plantas e compreende cerca de 24.000 espécies pertencentes a 1.600-1.700 gêneros, de distribuição ampla no planeta (FUNK *et al.*, 2009). No Brasil, estima-se que existam 289 gêneros e 2.091 espécies (Flora do Brasil 2020).

A utilização de plantas medicinais no tratamento de enfermidades é uma prática exploratória e largamente difundida no Brasil. Muitas espécies da família Asteraceae, são utilizadas na medicina popular para os mais diversos fins. Esta família é conhecida por suas propriedades terapêuticas, cosméticas e aromáticas. Trabalhos na literatura descrevem o uso medicinal de plantas dessa família como anti-helmíntico, anti-inflamatório, adstringente, anti-hemorrágico, antimicrobiano, diurético, analgésico e antiespasmódico (PORTILLO *et al.*, 2001; ABAD & BERMEJO, 2007).

Entre os gêneros pertencentes à família Asteraceae encontra-se o *Lessingianthus*, que é amplamente distribuído na América do Sul, incluindo a

região dos Campos Gerais. Uma espécie deste gênero, a *L. rubricaulis*, apresenta poucos estudos relatados na literatura. A investigação das partes aéreas de *L. rubricaulis* reportam o isolamento do cadinanólideo (1), vomifoliol (2), acetato de vomifoliol (3) e de diversos triterpenos (4-9) (Figura 1) (BARDON *et al.*, 1993).

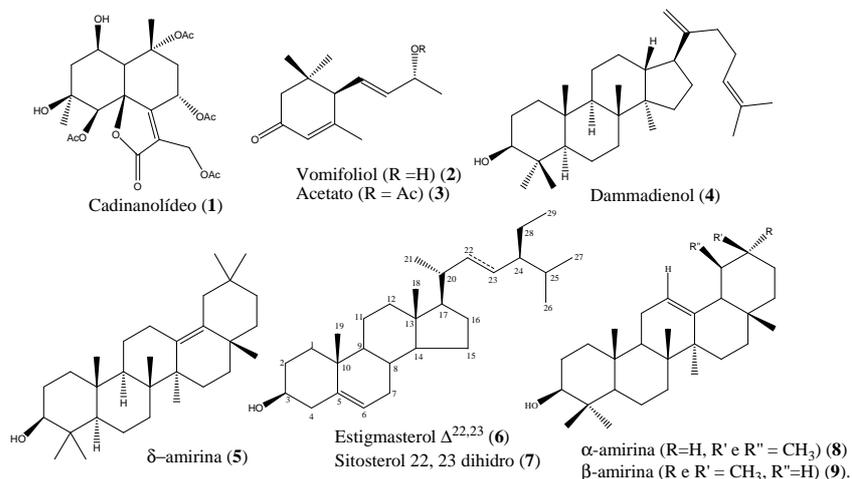


Figura 1: Compostos isolados de *Lessingianthus rubricaulis*.

Devido a importância do gênero *Lessingianthus* e aos poucos estudos descritos para a espécie *L. rubricaulis*, este trabalho tem como objetivo o estudo químico desta espécie, visando o isolamento e identificação de metabolitos secundários das frações hexânica e diclorometano.

Materiais e métodos

Geral

As cromatografias em coluna foram realizadas em sílica gel 60 (0,063-0,200 mm) como fases estacionárias, eluidas com solventes na forma pura ou em misturas binárias em ordem crescente de polaridade. Para o monitoramento das subfrações utilizou-se cromatografia em camada delgada analítica (CCDA) e revelação das placas com solução de ácido acético/H₂SO₄/anisaldeído. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C foram obtidos em um espectrômetro marca Varian, Mercury Plus 300 MHz, utilizando CDCl₃ como solventes e TMS ($\delta = 0,0$ ppm) como referência interna.

Isolamento dos constituintes

As partes aéreas da planta *Lessingianthus rubricaulis* (297,16 g) foram secas em estufa a 35 °C, moídas em um moinho de facas e submetidas à extração exaustiva com metanol, por maceração à temperatura ambiente. A evaporação do solvente em evaporador rotativo a vácuo forneceu 60,0 g de extrato bruto.

Parte do extrato bruto (22,0 g) foi diluído em metanol: H₂O/ 1:1 e em seguida extraído com hexano, diclorometano e acetato de etila. A evaporação dos solventes levou a obtenção das frações hexânica (FH: 2,88g), diclorometano (FD: 6,58 g), acetato de etila (FAE: 5,48g) e hidrometanólica (FHM: 7,75g).

A fração hexânica (1,87g) foi purificada por cromatografias em coluna cromatográfica (CC) de sílica gel, utilizando-se hexano puro, hexano-AcOEt, em gradiente de polaridade, e metanol puro, como eluentes. Foram coletadas 62 frações, reunidas de acordo com comparação analisada em cromatografia de camada delgada (CCD), o que deu origem a 12 frações (FH-1 a FH-12)

A fração FH-12 (0,43 g) foi submetida a coluna cromatográfica em sílica gel (47,90 g), utilizando hexano-AcOEt em gradiente de polaridade, AcOEt puro, AcOEt-metanol, em gradiente de polaridade, e metanol puro, rendendo 88 frações. Essas subfrações foram reunidas conforme semelhança em CCD o que deu origem a 10 frações que foram nomeadas como FH-12-1 a FH-12-10.

Resultados e Discussão

As subfrações FH-2, FH-3, FH-4, FH-7 e FH-12-5, FH-12-8 e FH-12-10 apresentaram menor complexidade em cromatografia de camada delgada (CCD) e foram submetidas a análise de ressonância magnética nuclear (RMN). Os espectros de RMN ¹H e de ¹³C das frações FH-2 e FH-3 mostraram que as mesmas tratavam-se de misturas complexas de compostos, contendo triterpenos devido à presença dos sinais de grupos metílicos na região de δ_H 0,5 a 1,5 e δ_C 14,0 a 35,0; grupos metilênicos em δ_H 2,0 a 3,5 e δ_C 22,0 a 40,0, além dos sinais característicos de grupo olefínico em δ_H 4,0 a 5,5 em δ_C 107,0 e δ_C 152,0 e de hidrogênio e carbono oximetínico, em aproximadamente δ_H 2,70 e δ_C 80,0.

Outros sinais que essas frações apresentaram são característicos de lactonas sesquiterpênicas, provavelmente da classe dos hirsutinolídeos comuns no gênero *Lessingianthus*.

A subfração FH-7 foi a que apresentou maior pureza, sendo analisada com mais detalhes. Destaca-se a presença dos sinais em δ_H 5,5 a 6,0; δ_H 5,87(d), δ_H 4,0 a 4,50; δ_H 3,33(s), δ_H 2,21(s), δ_H 2,02(s), δ_H 1,68(s), δ_H 1,39(s), sinais esse que são característicos de compostos da classe dos cadinanilídeos. Os sinais na região de 170 a 175 ppm no espectro de RMN ¹³C correspondem a carbonilas de grupos acetato. Os sinais na região de δ_H 70,0 a 90,0 correspondem a carbonos oximetínicos presentes nestes esqueletos. A comparação com dados da literatura (ISSA *et al.*, 2006) indicaram prováveis estruturas para a mistura de cadinanólídeos na fração FH-7, as quais estão mostradas na **Figura 2**.

Com relação as frações FH-12-5, FH-12-8 e FH-12-10, os dados espectroscópicos de RMN mostraram sinais característicos de ácidos graxos de cadeia longa.

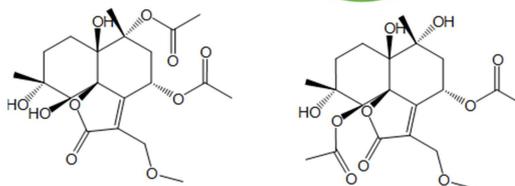


Figura 2. Estruturas de prováveis cadinanólideos presentes na fração FH-7.

Conclusões

Os espectros de RMN das frações obtidas da purificação por coluna cromatográfica da fração hexânica indicaram a presença de misturas de lactonas das classes dos hirsutrinólideos e cadinanólideos, além de misturas de ácidos graxos de cadeia longa.

Agradecimentos

CNPq, Fundação Araucária, UEM.

Referências

- ABAD, M.J.; BERMEJO, P. *Baccharis* (Compositae): a review update. **Arkivoc**, v. 7, p.76-96, 2007.
- BARDON, A.; MONTANARO, S.; CATALÁN, C. A. N.; DIAZ, J. G.; HERZ, W. Piptocarphols and other constituents of *Chrysolea verbascifolia* and *Lessingianthus rubricaulis*. **Phytochemistry**, v. 34, p. 253-259, 1993.
- FUNK, V.A.; SUSANNA, A.; STUESSY, T.F.; ROBINSON, H. Classification of Compositae. In: V.A. Funk et al. (eds.) **Systematics, Evolution, and Biogeography of Compositae**. Vienna: International Association for Plant Taxonomy (IAPT). 2009. p.171-189.
- FLORA DO BRASIL 2020, **Jardim Botânico do Rio de Janeiro**. Disponível em: < <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/> >. Acesso em agosto/2020.
- ISSA, H. H.; CHANG, S.-M.; YANG, Y.-L.; CHANG, F.-R.; WU, Y.-C. New Sesquiterpene Lactones from the Aerial Parts of *Pseudoelephantopus spicatus*. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 54, n. 11, p. 1599-1601, 2006.
- PORTILLO, A.; VILA, R.; FREIXA, B.; ADZET, T.; CAÑIGUERA, S. Antifungal activity of Paraguayan plants used in traditional medicine. **Journal of Ethnopharmacology**, v.76, p.93-8, 2001.