

ESTUDO FITOQUÍMICO DA FRAÇÃO HEXÂNICA DE *VERNONANTHURA CUNEIFOLIA* (GARDNER) H. ROB. (ASTERACEAE)

Júlia Martino Caldato¹ (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Yasmin Rodrigues Chierici¹, Anderson Valdiney Gomes Ramos¹ (PG), Marta Regina Barrotto do Carmo² (PQ), Maria Helena Sarragiotto (Co-orientador), Debora Cristina Baldoqui¹ (Orientador), e-mail: dcbaldoqui@uem.br.

¹Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Química/Maringá, PR.

²Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Biologia/Ponta Grossa, PR

Ciências Exatas e da Terra – Química – Química Orgânica

Palavras-chave: Asteraceae, *Vernonia*, triterpenos.

Resumo:

Entre as plantas da família Asteraceae que ocorrem no estado do Paraná, registra-se a presença de espécies do gênero *Vernonanthura* H. Rob., anteriormente classificadas como *Vernonia*, as quais apresentam potencial fonte metabólitos especializados biologicamente ativos e de interesse medicinal. Dentre as plantas do gênero *Vernonanthura*, a espécie *Vernonanthura cuneifolia* foi selecionada para o estudo fitoquímico. Esta é uma espécie nativa do Brasil, sendo encontrada nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul do país. O estudo fitoquímico da fração hexânica resultou no isolamento e caracterização de seis substâncias, sendo quatro triterpenos, denominados lupeol (VC-1), germanicol (VC-2), α -amirina (VC-3), e β -amirina (VC-4), e dois esteroides, β -sitosterol (VC-5) e estigmasterol (VC-6).

Introdução

O gênero *Vernonanthura* pertence à família Asteraceae, e possui cerca de 70 espécies distribuídas nas regiões do México, Índias Ocidentais, América do Sul e América Central. No Brasil, existem aproximadamente 40 espécies, distribuídas nas regiões Norte, Nordeste, Centro-Oeste e predominantemente nas regiões Sul e Sudeste, sendo 22 espécies endêmicas do país (SOARES e ALMEIDA, 2015). Algumas espécies deste gênero representam as chamadas "assa-peixes", que no Brasil são utilizadas popularmente na preparação de xaropes para o tratamento de gripes e resfriados.

Diferentes classes de metabólitos especializados já foram relatadas no gênero *Vernonanthura*, tais como, esteroides, flavonoides, ácidos fenólicos e

terpenoides, sendo em maior parte a presença de lactonas sesquiterpênicas (IGUAL et al., 2013).

A espécie *Vernonanthura cuneifolia* (Gardner) H. Rob. é um subarbusto, nativa do Brasil, com ocorrência nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul (SOARES e ALMEIDA, 2015). Contudo, não há relatos do estudo químico ou biológico desta espécie vegetal na literatura.

Materiais e métodos

A espécie *Vernonanthura cuneifolia* foi coletada na região dos Campos Gerais do Paraná, e identificado pela Profa. Dra. Marta Regina Barrotto do Carmo, do Departamento de Biologia Geral da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para a caracterização das substâncias isoladas, utilizou-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , em um espectrômetro de RMN (Bruker, Avance III HD), operando em 500 e 125 MHz.

Preparação e fracionamento do extrato bruto

O material vegetal (partes aéreas) foi seco a 40°C em estufa e em seguida triturado em moinho de facas e armazenado em local seco. O material seco e moído (185,0 g) foi submetido à extração com etanol P.A, a frio, por maceração exaustiva. Após a remoção do solvente em evaporador rotativo à temperatura de 35°C, obteve-se o extrato bruto etanólico (35,4 g). O extrato bruto foi dissolvido em MeOH/H₂O 1:1 (400 mL; v/v) e submetido à partição com 3 x 150 mL de cada um dos solventes orgânicos: hexano, diclorometano e acetato de etila. Após a remoção dos solventes utilizando um evaporador rotativo, foram obtidas as seguintes frações: hexânica (7,41 g), diclorometano (4,50 g), acetato de etila (5,73 g), e hidrometanólica (13,33 g).

Estudo da fração hexânica de V. cuneifolia

Parte da fração hexânica (4,5 g) foi submetida a uma separação em coluna cromatográfica ($\Phi = 4,9$ cm x $h = 21$ cm), de sílica gel 60, utilizando misturas de hexano, acetato de etila a metanol como eluentes em gradiente crescente de polaridade, resultando em 56 frações que foram reunidas em 11 novas frações de acordo com o perfil observado em Cromatografia em Camada Delgada (CCD). A subfração F.H.3 apresentou-se como um precipitado de cor branca em mistura com um líquido oleoso de coloração amarela. Em seguida, lavou-se esta fração com hexano, em banho de gelo, obtendo-se somente o precipitado, denominado F.H.3-ppt (Hex: AcOEt 30%), que foi submetida à análise de RMN resultando na mistura das substâncias **VC-1**, **VC-2**, **VC-3** e **VC-4** (25,2 mg). Outra subfração submetida à análise de RMN foi a F.H.5 (Hex: AcOEt 40%), esta forneceu a mistura de substâncias denominadas **VC-5** e **VC-6** (6,7 mg).

Resultados e Discussão

A subfração denominada F.H.3-ppt quando submetida à análise de RMN, foi caracterizada como sendo uma mistura de triterpenos, comumente denominados de lupeol (**VC-1**), germanicol (**VC-2**), α -amirina (**VC-3**), e β -amirina (**VC-4**) (Figura 1), que através da comparação de seus dados espectroscópicos de RMN de ^1H e ^{13}C com dados da literatura (RAGASA E ESPINELI, 2014), permitiu a determinação estrutural das substâncias.

O espectro de RMN de ^1H da subfração F.H.3-ppt apresentou sinais na região entre δ_{H} 0,77 e 1,69, referente a hidrogênios metílicos e metilênicos, e um multiplete em δ_{H} 3,17-3,20, característico de hidrogênio oximetínico de triterpenoides do tipo 3- β -OH (H-3). Além disso, observou-se um duplo duplete em δ_{H} 4,57 (1H, d, $J = 1,5$ e 2,5 Hz) e um duplete em δ_{H} 4,69 (1H, d, $J = 1,2$ Hz) atribuídos aos dois hidrogênios geminais ligados ao (C-29) do lupeol (**VC-1**). Um simpleto em δ_{H} 4,85 foi atribuído ao hidrogênio olefínico (H-19) do germanicol (**VC-2**). Observou-se ainda, sinais em δ_{H} 5,19 (1H, t, $J = 2,4$ Hz) e δ_{H} 5,13 (1H, t, $J = 2,4$ Hz), atribuídos aos hidrogênios olefínicos das substâncias **VC-3** e **VC-4**, respectivamente.

Um estudo de revisão na literatura relata diferentes bioatividades atribuídas à classe de triterpenoides, tais como, anti-inflamatória, antiadipogênica, antinociceptiva, antimicrobiana e anticâncer, evidenciando o potencial destes produtos naturais obtidos de plantas (SILVA et al., 2020).

A subfração F.H.5 apresentou-se na forma de um sólido branco, e a partir das análises espectroscópicas de RMN, observou-se a presença de uma mistura de esteroides, que após comparação com dados da literatura (CHATURVEDULA e PRAKASH, 2012), foi caracterizada como o β -sitosterol (**VC-5**) e estigmasterol (**VC-6**) (Figura 1).

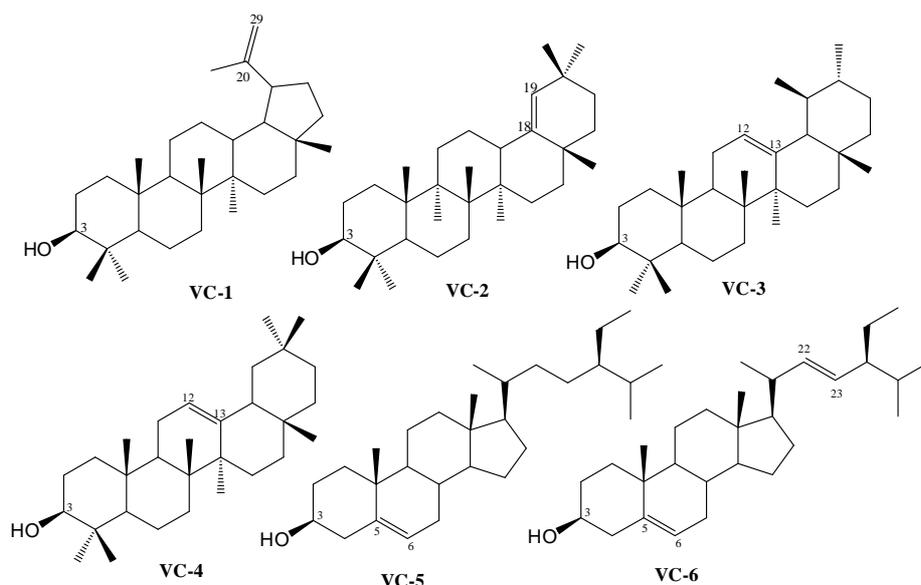


Figura 1: Substâncias isoladas da fração hexânica de *V. cuneifolia*

Conclusões

O estudo químico da fração hexânica de *V. cuneifolia* resultou até o momento no isolamento e caracterização de seis substâncias, sendo quatro triterpenos, denominados lupeol (**VC-1**), germanicol (**VC-2**), α -amirina (**VC-3**), e β -amirina (**VC-4**), e dois esteroides, β -sitosterol (**VC-5**) e estigmasterol (**VC-6**). Além disso, é importante destacar que estas substâncias estão sendo descritas pela primeira vez na espécie *V. cuneifolia*, o que contribui para estudos quimiosistemáticos do gênero *Vernonanathura* H. Rob.

Agradecimentos

Ao PIBIC/UEM, ao CNPq, Fundação Araucária e a organização do evento.

Referências

CHATURVEDULA, V.; PRAKASH, I. Isolation of Stigmasterol and β -Sitosterol from the dichloromethane extract of *Rubus suavissimus*. **International Current Pharmaceutical Journal**, v. 1, p. 239-242, 2012.

RAGASA, C. Y., ESPINELI, D. L., & SHEN, C.-C. Cytotoxic Triterpenes from *Barringtonia asiatica*. **Pharmaceutical Chemistry Journal**, v.48, n.8, p., 529–533., 2014.

SILVA, F. C. O.; FERREIRA, M. K. A.; SILVA, A. W.; MATOS, M. G. C.; MAGALHÃES, F. E. A.; SILVA, P. T.; BANDEIRA, P. N.; DE MENEZES, J. E. S. A. Bioatividades de Triterpenos isolados de plantas: Uma breve revisão. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 12, 27 fev. 2020. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/rvq-270220a1.pdf>.

SOARES, P.N.; ALMEIDA, G. *Vernonanathura* in Lista de Espécies da Flora do Brasil. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB105098>>. BFG. Growing knowledge: an overview of Seed Plant diversity in Brazil. **Rodriguésia**, v.66, n.4, p.1085-1113, 2015.

IGUAL, M.O.; MARTUCCI, M.E.P.; COSTA, F.B.; NETO, L.G. Sesquiterpene lactones, chlorogenic acids and flavonoids from leaves of *Vernonia polyanthes* Less (Asteraceae). **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 51, p. 94–9, 2013.