

Estudo comparativo das frações polares de *Vernonanthura discolor* e *Vernonanthura cuneifolia*

Júlia Martino Caldato (PIBIC/UEM), Marta Regina Barrotto do Carmo (PQ), Maria Helena Sarragiotto (PQ), Anderson Valdiney Gomes Ramos (Co-orientador), Debora Cristina Baldoqui (Orientador), e-mail: ra112294@uem.br

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

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

Universidade Estadual de Maringá, Ciências Exatas e da Terra, Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra – Química – Química Orgânica

Palavras-chave: desreplicação; molecular networking; flavonoides.

RESUMO

Neste projeto foi realizado o estudo comparativo das frações polares das espécies *Vernonanthura discolor* e *Vernonanthura cuneifolia*, coletadas na região dos Campos Gerais do Paraná. Foram utilizadas ferramentas *in silico* para anotar compostos já descritos na literatura, sendo possível identificar putativamente de quatro flavonoides nas frações das duas espécies. Além disso, a partir da fração acetato de etila de *V. discolor* foi possível isolar e caracterizar dois flavonoides, a luteolina (**VD-1**) e a apigenina (**VD-2**).

INTRODUÇÃO

O gênero *Vernonanthura* pertence à família Asteraceae, e possui cerca de 70 espécies. No Brasil existem aproximadamente 40 espécies, distribuídas predominantemente nas regiões Sul e Sudeste (SOARES e ALMEIDA, 2015). Algumas espécies deste gênero são utilizadas popularmente na preparação de xaropes para o tratamento de gripes e resfriados.

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). Sendo que não há relatos do estudo químico ou biológico desta espécie vegetal na literatura.

Já a espécie *Vernonanthura discolor* (Spreng.), popularmente conhecida vassourão preto, vassourão de folha larga ou cambará-guaçú, é uma árvore de médio porte, nativa do Brasil, com distribuição geográfica no Nordeste, Centro-Oeste, Sudeste e Sul (MARQUARDT et al., 2018). Bazon e colaboradores (1997) reportaram o isolamento dos triterpenos friedelina e friedelanol, e estudos de metabóloma resultaram na identificação de treze flavonoides (GALLON et al., 2018).

MATERIAIS E MÉTODOS

Material vegetal

As espécies *Vernonanthura discolor* e *Vernonanthura cuneifolia* foram coletadas em junho de 2019, na região de Campos Gerais do município de Ponta Grossa no Paraná. Uma exsicata da espécie *V. discolor* encontra-se depositada no herbário da UEPG, sob os registros nº HUPG 22429 e da espécie *V. cuneifolia*, sob registro nº HUPG 22425. SISGEN: AFA780A.

Preparação e fracionamento do extrato bruto

Os materiais vegetais de *V. discolor* e *V. cuneifolia* foram secos em estufa (37 °C), triturados com o auxílio de um moinho de facas, e submetido à extração por maceração exaustiva com etanol P.A. A evaporação do solvente orgânico com auxílio de um evaporador rotativo forneceu um extrato bruto de *V. discolor* (32,5 g) e de *V. cuneifolia* (35,4 g).

Para o fracionamento, o extrato bruto de cada espécie, separadamente, foi dissolvido em uma mistura de MeOH/H₂O 1:1 (400 mL v/v), e em seguida, foi submetido à partição com 3 vezes (150 mL) de cada um dos solventes orgânicos em gradiente crescente de polaridade (*n*-hexano, diclorometano e acetato de etila). Após a remoção dos solventes em um evaporador rotativo foram obtidas as frações hexânica (9,60 g), diclorometano (4,08 g), acetato de etila (3,46 g) e hidrometanólica (11,5 g), da espécie *V. discolor* e as frações hexânica (7,41 g), diclorometano (4,50 g), acetato de etila (5,73 g), e hidrometanólica (13,33 g) da espécie *V. cuneifolia*.

Estudo comparativo das frações polares por UHPLC-HRMS/MS e Molecular Networking

As frações acetato de etila e hidrometanólica de *V. cuneifolia* e *V. discolor* foram inicialmente solubilizadas em acetonitrila (2,0 mg/mL), em seguida filtradas, centrifugadas, e foram submetidas à análise em um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (UHPLC) acoplado a um espectrômetro de massas de alta resolução com analisador quadrupolo-tempo de voo (Q-Tof), e uma fonte de ionização por electrospray (ESI), em modo positivo e negativo. Os dados obtidos nas análises foram processados com o software Data Analysis™ (Bruker). Os dados obtidos na análise de UHPLC-HR-MS/MS foram também introduzidos e processados na plataforma do *Global Natural Products Social Networking* – GNPS (WANG *et al.* 2016), a fim de organizar os espectros de massa (MS/MS) em redes moleculares de acordo com as similaridades espectrais e os perfis de fragmentação, buscando auxiliar no desreplacação das frações polares de *V. cuneifolia* e *V. discolor*.

Isolamento dos constituintes químicos da fração acetato de etila de Vernonanthura discolor

A fração acetato de etila de *V. discolor* (VD-FAE, 2,7 g) foi solubilizada em água e metanol e submetida à filtração em coluna cromatográfica de Sephadex LH-20 (ϕ = 2,5 cm x h= 28 cm), usando água e metanol em gradiente decrescente de polaridade, resultando em 46 frações de aproximadamente 10 mL. A subfração VD-FAE-11 foi

dados da literatura, foi possível identificar a luteolina (**VD-1**) (OLIVEIRA et al., 1999; HAN et al., 2007) e a apigenina (**VD-2**) (Fajriah, Et al. 2016), respectivamente.

CONCLUSÕES

Com o auxílio da técnica de UHPLC-HRMS/MS associada à ferramenta de molecular networking, foi possível realizar a identificação putativa de quatro substâncias da classe de flavonoides nas frações de *V. cuneifolia* e *V. discolor*, sendo elas a apigenina, luteolina, rutina e quercetina-O-hexosídeo. Dentre os compostos anotados até o momento, todos foram encontrados em ambas as espécies. Além disso, a partir da fração acetato de etila de *V. discolor* foi possível isolar e caracterizar dois flavonoides a luteolina (**VD-1**) e a apigenina (**VD-2**), o que corrobora com dados obtidos pela análise de desreplicação para esta espécie.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- BAZON, J. N.; LOPES, J. L. C.; VICHNEWSKI, W.; DIAS, D. A.; NAGAMITI, K.; CUNHA, W. R.; HERZ, W. Cadinanolides and other constituents from *Vernonia fruticulosa* and *Vernonanthura discolor*. **Phytochemistry**, v. 44, pg. 1535, 1997.
- FAJRIAH, ET AL. (2016). Apigenin, an Anticancer Isolated from *Macaranga gigantifolia* Leaves. **The Journal of Tropical Life Science**. 6. 7-9.
- GALLON, M. E.; MONGE, M.; CASOTI, R.; DA COSTA, F. B.; SEMIR, J.; GOBBONETO, L. Metabolomic analysis applied to chemosystematics and evolution of megadiverse Brazilian Vernonieae (Asteraceae). **Phytochemistry**, v. 150, p. 93–105, 2018.
- MARQUARDT, R. T.; ARENHARDT, T. C. P.; REZINI, J. A.; VITORINO, M. D.; ADENESKY-FILHO, E. Germinação de sementes de *Vernonanthura discolor* (Spreng.) H. Rob. (Asteraceae) procedentes de diferentes árvores matrizes. **Acta Biológica Catarinense**, v. 5, n. 1, p. 14–21, 2018.
- OLIVEIRA, MÁRCIA CRISTINA CAMPOS DE ET AL. Flavonóides das flores de *Stiffitia chrysantha* Mikan. **Química Nova**, v. 22, p. 182-184, 1999.
- SOARES, P.N.; ALMEIDA, G. *Vernonanthura* 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.