

ESTUDO DA FRAÇÃO HEXÂNICA DE *DISYNAPHIA LITTORALIS*

Thaíma Oliveira Souza e Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM)¹, Milena A. S. Gaspar (PG)¹,
Marta R. B. do Carmo (PQ)², Maria H. Sarragiotto (PQ)¹, Débora Nobile Clausen
Peraro (Coorientadora)¹, Debora Cristina Baldoqui (Orientadora)¹
e-mail: dcbaldoqui@uem.br

¹Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

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

Química Orgânica/ Química dos Produtos Naturais

Palavras-chave: Asteraceae, Campos Gerais, Triterpenos.

RESUMO

O gênero *Disynaphia*, pertencente à família Asteraceae, compreende dezesseis espécies, as quais estão distribuídas pelas regiões sudeste e sul. Existem na literatura relatos do isolamento de lactonas sesquiterpênicas, diterpenos e flavonoides de três espécies de *Disynaphia*. Neste trabalho propõem-se o estudo químico da fração hexânica das partes aéreas de *Disynaphia littoralis*, uma espécie que ocorre na região dos Campos Gerais do Paraná. A separação das substâncias foi feita utilizando técnicas cromatográficas usuais e a determinação e/ou identificação estrutural das substâncias isoladas foi realizada pela análise de dados de ressonância magnética nuclear mono e bidimensional. O estudo fitoquímico da fração hexânica resultou no isolamento e caracterização de quatro triterpenos, denominados lupeol (**DL-1**), α -amirina (**DL-2**), β -amirina (**DL-3**) e taraxerol (**DL-4**).

INTRODUÇÃO

A família Asteraceae é a maior família de plantas com flores e é conhecida por sua diversidade química com muitas espécies produtoras de metabólitos especializado bioativos. Dentre as tribos que pertencem na família Asteraceae, encontra-se a Eupatoriaea que engloba cerca de 24 gêneros e 600 espécies, cuja ocorrência é majoritária na América do Norte e América do Sul (Crawford *et al.*, 2009; Funk *et al.*, 2009).

O Grupo de Síntese e Produtos Naturais tem estudado espécies da tribo Eupatoriaea que anteriormente eram classificadas como *Eupatorium*, como por exemplo o gênero *Disynaphia* (Chierice *et al.*, 2025). Este gênero compreende dezesseis espécies, distribuídas pelo Paraguai, Uruguai, nordeste da Argentina e Brasil, onde são encontradas doze espécies, especialmente pelas Regiões Sul e Sudeste. Apesar de espécies de *Disynaphia* serem conhecidas por apresentarem lactonas sesquiterpênicas, as quais apresentam atividades biológicas relevantes, o gênero permanece pouco explorado, com apenas três de suas espécies possuindo

estudo fitoquímico (Chierice *et al.*, 2025). Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo realizar a investigação do perfil químico da fração hexânica da espécie *Disynaphia littoralis*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Procedimentos Gerais

As separações por cromatografia em coluna (CC) utilizaram sílica gel 60 (0,063 – 0,200 mm) ou sílica flash (0,035 – 0,070 mm) como fase estacionária. As eluições foram feitas com solventes de grau P.A. (hexano e acetato de etila), puros ou em misturas. O monitoramento das frações foi realizado por cromatografia em camada delgada (CCD) em placas de sílica gel 60 GF254. Para a visualização dos compostos, as placas de CCD foram reveladas com solução de anisaldeído seguida de aquecimento. A identificação das substâncias foi feita por Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker operando a 500 MHz e 125 MHz, respectivamente, utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente.

Material Vegetal

A espécie *Disynaphia littoralis* foi coletada em fevereiro de 2024 no Parque Estadual de Vila Velha, em Ponta Grossa, Paraná. A identificação foi realizada pela Prof^a. Dr^a. Marta Regina Barroto do Carmo, e uma exsiccata foi depositada no herbário da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) sob o registro HUPG 23323.

Obtenção do Extrato Bruto e Fracionamento

As partes aéreas (800 g) de *D. littoralis* foram secas em estufa, moídas e submetidas à extração por maceração com etanol. A evaporação do solvente forneceu 36,0 g do extrato etanólico bruto (DL-EB). Uma parte desse extrato (20,0 g) foi dissolvida em $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) e submetida à partição líquido-líquido com n-hexano e acetato de etila. Após a remoção dos solventes, foram obtidas as frações hexânica (6,7 g), acetato de etila (5,3 g) e hidrometanólica (5,3 g).

Isolamento dos Constituintes da Fração hexânica

Uma parte da fração hexânica (DLH, 4,07 g) foi submetida a uma CC ($\Phi = 2,7 \text{ cm} \times h = 40 \text{ cm}$) em sílica gel 60, utilizando misturas de hexano e acetato de etila em gradiente de polaridade crescente. Este procedimento resultou em 63 frações que foram reunidas em 48 novas frações de acordo com o perfil observado em CCD. A subfração DLH-16 foi submetida a uma CC ($\Phi = 1,5 \text{ cm} \times h = 30 \text{ cm}$), de sílica flash, utilizando misturas crescentes de hexano, e acetato de etila, resultando em 92 frações, que foram reunidas em 23 novas frações de acordo com o perfil observado

em CCD. A amostra DLH16-18 foi submetida à análise de RMN de ^1H resultando na mistura das substâncias **DL-1**, **DL-2**, **DL-3** e **DL-4**.

Elucidação Estrutural

As estruturas das substâncias isoladas foram propostas com base na análise de seus dados espectroscópicos de RMN de ^1H , ^{13}C e técnicas bidimensionais, além da comparação com dados descritos na literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fração DLH-16-18 apresentou-se como um pó branco amorfo. A análise por cromatografia em camada delgada (CCD) em placa de sílica, utilizando uma mistura de hexano e acetato de etila (8:2) como eluente e revelação com anisaldeído, resultou no aparecimento de manchas de coloração roxa/rosa, indicativas da presença de terpenos. No entanto, a partir das análises de RMN de ^1H e de ^{13}C , observou-se a presença de uma mistura de substâncias, denominadas **DL-1**, **DL-2**, **DL-3**, **DL-4**, que após comparação com dados da literatura foram caracterizadas como sendo os triterpenos pentacíclicos, lupeol, α -amirina, β -amirina, taraxerol, respectivamente.

O espectro de RMN de ^1H da mistura exibiu sinais característicos de triterpenos. Na região entre 0,7 e 1,2 ppm, foram observados múltiplos e intensos sinais correspondentes a grupos metila. Sinais na região de 4,5 a 5,5 ppm são associados a hidrogênios olefínicos. Especificamente, deslocamentos químicos entre 5,2 e 5,3 ppm são consistentes com o hidrogênio H-12 em esqueletos do tipo oleanano/ursano, enquanto sinais em aproximadamente 4,5-4,7 ppm são característicos de ligações duplas exocíclicas em triterpenos do tipo lupano. Adicionalmente, a presença de um sinal de hidrogênio carbinólico na região de 3,0 a 4,0 ppm corroborou a identificação de um triterpeno.

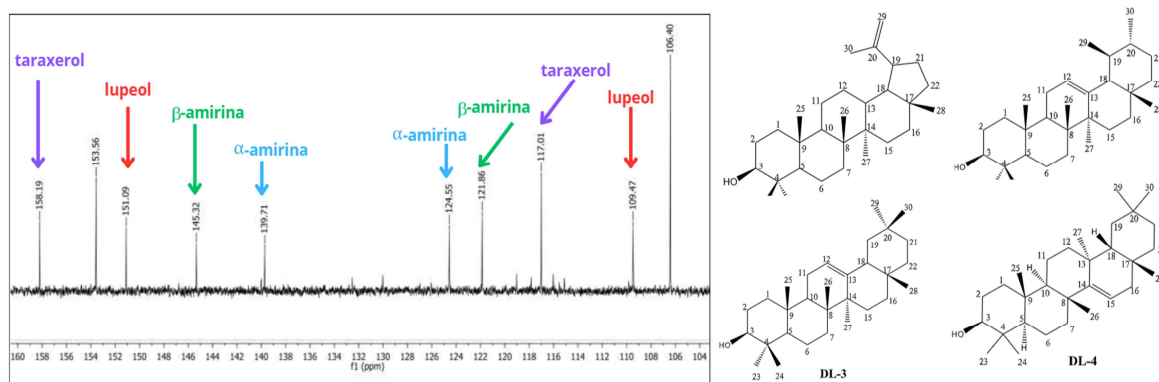


Figura 1 – Espectro de RMN ^1H (500 MHz; CDCl_3) para a mistura de **DL-1**, **DL-2**, **DL-3** e **DL-4**.

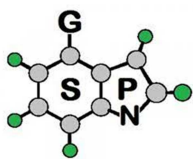
Para uma determinação estrutural mais precisa, foi realizada a análise de RMN de ^{13}C , com foco na região das duplas ligações (**Figura 1**). Com base em dados da

literatura, que compilam os deslocamentos químicos de carbono 13 para mais de 390 triterpenos (Makato e Kundu, 1994), foi possível concluir que se tratava de uma mistura do lupeol devido aos sinais em 151 e 109 ppm, da α -amirina pelos sinais em 139 e 124 e da β -amirina em 145 e 121, observe que a diferença entre elas é na posição das metilas ligadas aos carbonos 19 e 20, na α -amirina são vicinais e no caso da β -amirina são geminais. E por fim os sinais em 158 e 117 foram atribuídos ao taraxerol.

CONCLUSÕES

Os triterpenos estão presentes em grande parte das espécies vegetais, sendo reconhecidos por suas diversas atividades biológicas, incluindo propriedades antimicrobianas, antioxidantes, anti-inflamatórias, entre outras. Até o momento, apenas a β -amirina já foi isolada de espécies de *Disynaphia*, ou outros três triterpenos estão sendo descritos pela primeira vez neste gênero.

AGRADECIMENTOS



REFERÊNCIAS

CHIERICI, Y. R.; *et al.* **Phytochemical investigation and biological evaluation of *Disynaphia filifolia*: a novel source of tremetone in Asteraceae.** Chemistry & Biodiversity, v. 19, n. 10, p. e202200268, 2022.

CRAWFORD, D. J. *et al.* **New insights into the systematics, evolution, and biogeography of the tribe Eupatorieae (Asteraceae) based on nuclear and chloroplast DNA sequences.** Taxon, v. 58, n. 4, p. 1037–1050, 2009.

FUNK, V. A. *et al.* **Systematics, evolution, and biogeography of Compositae.** Vienna: International Association for Plant Taxonomy, 2009.

GUTIERREZ, A. N. *et al.* **Sesquiterpene lactones and other constituents of *Disynaphia multicrenulata* from Argentina.** Biochemical Systematics and Ecology, v. 29, p. 633–647, 2001.

MAHATO, S. B.; KUNDU, A. P. **13 C NMR Spectra of pentacyclic triterpenoids- α compilation and some salient features.** Phytochemistry, v. 37, n. 6, p. 1517-1575, 1994.