ESTUDO DA FRAÇÃO HEXÂNICA DE *MOQUINIASTRUM PANICULATUM*

Thaíma Oliveira Souza e Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM)[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

[1] Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.
[2] Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Biologia, Ponta Grossa, PR

Área e subárea do conhecimento: Ciência Exatas e da Terra / Química

Palavras-chave: Asteraceae; Campos Gerais; Triterpenos.

RESUMO

O gênero *Moquiniastrum*, pertencente à família Asteraceae, compreende vinte e uma espécies, distribuídas principalmente pelo Brasil. Neste projeto propõe-se o estudo químico da fração hexânica das partes aéreas de *Moquiniastrum paniculatum*, uma espécie que ocorre na região dos Campos Gerais do Paraná. Sendo assim, as partes aéreas de *M. paniculatum* foram coletadas, secas, moídas e submetidas à extração com etanol. O extrato foi fracionado por partição líquido-líquido, resultando nas frações hexânica, acetato de etila e hidrometanólica. A fração hexânica foi fracionada em coluna de sílica gel, utilizando hexano e acetato de etila em gradiente de polaridade, e as frações obtidas foram reunidas por similaridade em Camada Cromatográfica Delgada (CCD). A determinação estrutural foi obtida por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) mono e bidimensional, levando ao isolamento e caracterização de três triterpenos, denominados ácido betulínico (**MPH1**), α-amirina (**MPH2**) e β-amirina (**MPH3**).

INTRODUÇÃO

A família Asteraceae é 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 Gochnatieae, sendo que esta é a única tribo da subfamília Gochnatioideae. Dentro da tribo Gochnatieae, o gênero *Moquiniastrum* originalmente foi descrito por Cabrera como uma seção de Gochnatia Kunth, e a partir de estudos de filogenia molecular foi elevada à categoria de gênero.
Atualmente, *Moquiniastrum* é constituído por 21 espécies, sendo arbustos, subarbustos e, ocasionalmente árvores, distribuídas principalmente no Brasil, podendo ser encontrada também na Argentina, Bolívia, Paraguai, Peru, Uruguai e Venezuela (Funk et al., 2014; Sancho, 2000; Funk e Roque, 2013). Espécies de *Moquiniastrum* são conhecidas por apresentarem lactonas sesquiterpênicas,

sesquiterpenos, diterpenos, triterpenos, flavonoides, além de cumarinas, derivados do ácido cafeico, acetileno e aminoácidos, as quais possuem atividades biológicas relevantes. Dentre as 21 espécies, 11 já foram investigadas quimicamente. Diante disso, este projeto tem como objetivo investigar o potencial químico de *Moquiniastrum paniculatum*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material Vegetal

A espécie *Moquiniastrum paniculatum* foi coletada em junho de 2019, na Cachoeira da Mariquinha, localizada na região de Campos Gerais do município de Ponta Grossa no Paraná, e identificada pela Profª. Drª. Marta Regina Barroto do Carmo, do Departamento de Biologia Geral da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Uma exsicata encontra-se depositada no herbário da UEPG (HUPG 22423).

Obtenção do Extrato Bruto e Fracionamento

As partes aéreas (200 g) de *M. paniculatum* foram secas em estufa, moídas e submetidas à extração por maceração com etanol. A evaporação do solvente forneceu 10,87 g do extrato etanólico bruto (MP-EB). Uma parte desse extrato (9,0 g) foi dissolvida em MeOH/H_2O (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 (1,34 g), acetato de etila (3,47 g) e hidrometanólica (3,6 g).

Isolamento dos Constituintes da Fração hexânica

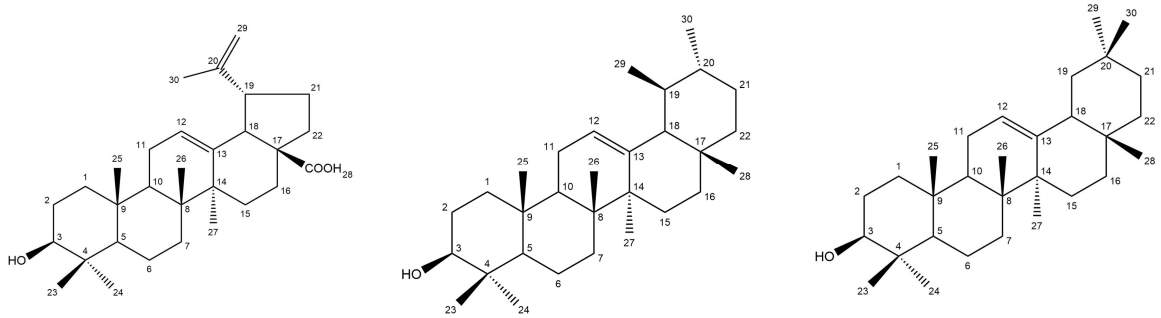
Uma parte da fração hexânica (MPH, 1 g) foi submetida a uma CC (Φ = 3 cm x h = 30 cm) em sílica gel 60, utilizando misturas de hexano e acetato de etila em gradiente de polaridade crescente. Este procedimento resultou em 120 frações que foram reunidas em 29 novas frações de acordo com o perfil observado em CCD. A subfração MPH-19 foi submetida a uma CC (Φ = 0,8 cm x h = 25 cm), de sílica flash, utilizando misturas crescentes de hexano, e acetato de etila, resultando em 23 frações, que foram reunidas em 23 novas frações de acordo com o perfil observado em CCD. A amostra MPH19-8 foi submetida à análise de RMN de ^{1}H e ^{13}C resultando na substância **MPH1**.
A subfração MPH-2 foi submetida a uma CC (Φ = 2 cm x h = 20 cm), de sílica flash, utilizando misturas crescentes de hexano, e acetato de etila, resultando em 100 frações, que foram reunidas em 20 novas frações de acordo com o perfil observado em CCD. A amostra MPH2-20 e MPH2-32 foi submetida à análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C resultando na mistura de substâncias **MPH2** e **MPH3**.

Elucidação Estrutural

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O metabólito **MPH1** foi identificado na subfração MPH19-8 a partir das análises de RMN de ^{1}H e ^{13}C, onde observou-se a presença de sinais característicos de triterpenos pentacíclicos. Na região entre δ 0,7 e 1,2 ppm observam-se diversos sinais intensos correspondentes aos grupos metila do esqueleto terpênico. Outro sinal característico aparece entre δ 4,6 e 4,7 ppm, correspondente aos hidrogênios do grupo metileno exocíclico (H-29). Além disso, observa-se um sinal em aproximadamente δ 3,2 ppm, atribuído ao hidrogênio carbinólico ligado ao carbono C-3, indicando a presença de um grupo hidroxila nessa posição.
A análise de RMN de ^{13}C permitiu identificar a substância como ácido betulínico (**Figura 1**), com base nos sinais em δ 150 (C-20) e 109 (C-29), atribuídos aos carbonos da dupla ligação exocíclica característica do esqueleto lupano, no sinal em δ 79, correspondente ao carbono C-3 hidroxilado, e no sinal em δ 180 (C-28), típico do carbono do grupo carboxílico (Mahato e Kundu, 1994).
Já nas subfrações MPH2-20 e MPH2-32, a partir das análises de RMN de ^{1}H e de ^{13}C, observou-se a presença de uma mistura de substâncias, denominadas **MPH2** e **MPH3**, que após comparação com dados da literatura foram caracterizadas como sendo os triterpenos α-amirina e β-amirina, respectivamente.
O espectro de RMN de ^{1}H 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. Além disso, os sinais em 5,2 (H-12) e 5,3 (H-13) são consistentes com os hidrogênios em esqueletos do tipo oleanano/ursano.[3] Adicionalmente, a presença de um sinal de hidrogênio carbinólico na região de 3,0 a 4,0 ppm corroborou a identificação da mistura de α-amirina e β-amirina (**Figura 1**).



MPH1 **MPH2** **MPH3**

Figura 1 – Estrutura das substâncias **MPH1**, **MPH2** e **MPH3**

CONCLUSÕES

O estudo de *M. paniculatum*, espécie de Asteraceae dos Campos Gerais do Paraná, levou ao isolamento de α-amirina, β-amirina e ácido betulínico. Este último é um triterpeno amplamente distribuído em vegetais e reconhecido por suas diversas atividades biológicas, incluindo atividades antitumoral, anti-inflamatória, antiviral e antioxidante, o que torna sua identificação relevante do ponto de vista fitoquímico e farmacológico. Os resultados corroboram dados prévios para a espécie e ampliam o conhecimento químico do gênero na região.

AGRADECIMENTOS

GSPN, DQI-UEM, UEM, COMCAP, CNPq, Fundação Araucária, Governo do Paraná.

REFERÊNCIAS

FUNK, V.A., SANCHO, G., ROQUE, N., KELLOFF, C.L., VENTOSA-RODRIGUEZ, I., DIAZGRANADOS, M., BONIFACINO, J. M., CHAN, R. A phylogeny of the Gochnatieae: Understanding a critically placed tribe in the Compositae. **Taxon**, v. 63, p. 859-882, 2014.

LOCK DE UGAZ, Olga. **Investigación fitoquímica: métodos en el estudio de productos naturales.** 2. ed. Lima: Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú, 1994.

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

SANCHO, G. Revisión y filogenia de la sección *Moquiniastrum Cabrera* del género *Gochnatia* Kunth (Asteraceae, Mutisieae). **Fontqueria**, v. 54, p. 61-122, 2000.

SANCHO, G.; FUNK, V.A.; ROQUE, N. *Moquiniastrum* (Gochnatieae, Asteraceae): disentangling the paraphyletic Gochnatia. **Phytotaxa**, v. 147, p. 26-34, 2013.