

## Identificação dos metabólitos majoritários das folhas de *Eremanthus glomerulatus* Less. (Asteraceae) por CLAE-DAD-EM e -EM/EM.

Juliano Geraldo Amaral (PG)<sup>1</sup>, Dayana Rúbio Gouvea (IC)<sup>1</sup>, Humberto Takeshi Sakamoto (PG)<sup>2</sup>, Leonardo Gobbo-Neto (PQ)<sup>3</sup> Norberto Peporine Lopes\* (PQ)<sup>1</sup> \*npelopes@fctfrp.usp.br

<sup>1</sup>Departamento de Física e Química, FCFRP – USP, Av. Café s/n, CEP 14040-903, Ribeirão Preto, SP;

<sup>2</sup>Departamento de Química, FFCLRP – USP, Av. Bandeirantes 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto, SP;

<sup>3</sup>Departamento de Biologia, FFCLRP – USP, Av. Bandeirantes 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto, SP;

Palavras Chave: ácidos hidróxicinâmicos, O-glicosilflavonóides, *Eremanthus glomerulatus*, CLAE-DAD-EM.

### Introdução

Asteraceae é uma das maiores famílias, constitui o maior grupo e mais diversificado no Reino Vegetal atual caracterizado por grande plasticidade e poder de adaptações as mais diversas condições ambientais<sup>1</sup>. Esta família compreende 1535 gêneros e cerca de 23000 espécies, divididos em 3 subfamílias e 17 tribos<sup>2</sup>. O gênero *Eremanthus* pertencente a tribo Vernonieae, compreende 18 espécies que ocorrem principalmente nos domínios dos cerrados brasileiros, principalmente em Minas Gerais, Goiás e Bahia<sup>3</sup>. A espécie *E. glomerulatus* é descrita como sendo uma árvore de hábito delgado a robusto, de 2 a 10 metros de altura e poucos ramos, com cor marrom-avermelhada, florescendo e frutificando entre março e outubro<sup>3</sup>. Dentre as classes de substâncias que foram isoladas desta espécie, destacam-se as lactonas sesquiterpênicas e flavonóides<sup>4</sup>. A literatura também descreve o isolamento de poliacetilenos<sup>5</sup>, triterpenos e esteróides<sup>6</sup>. Recentemente, têm sido relatada uma grande ocorrência de derivados de ácidos hidróxicinâmicos em plantas da família Asteraceae<sup>7,8</sup>. Tais metabólitos apresentam várias atividades biológicas de interesse, destacando-se a antiinflamatória e antioxidante. Assim, este estudo foi motivado pela carência de informações e estudos dos constituintes de média a alta polaridade de *E. glomerulatus*, entre os quais a provável ocorrência de derivados hidróxicinâmicos.

### Resultados e Discussão

Foi desenvolvida uma metodologia de extração e análise das folhas de *E. glomerulatus* por CLAE-DAD, utilizando-se coluna de fase reversa (C18) e gradiente de eluição com o emprego de ACN, MeOH e H<sub>2</sub>O acidificados com HAc como fase móvel. Os picos eluentes foram numerados de acordo com sua ordem de eluição de pico 1 a 9 e, empregando-se a mesma metodologia analítica, foram analisados em CLAE acoplada a detectores de UV e EM. Com base nos espectros de UV, espectros de massas em alta resolução e espectro de íons produto (EM/EM) obtidos para cada pico, foi possível a identificação de 6 dos 9 picos cromatográficos. O pico 3 com fórmula

molecular (C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>): [M-H]<sup>-</sup> 353,09 m/z e [M+H]<sup>+</sup> 355,09 m/z, como o ácido 5-O-*E*-cafeoilquinico. Para o pico 5, [M-H]<sup>-</sup> 515,13 m/z e [M+H]<sup>+</sup> 517,12 m/z, o ácido 4,5-di-O-*E*-cafeoilquinico com fórmula molecular (C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>). O pico 6 foi identificado como quercetina 3'-O-metil-3-O-β-glicopiranosídeo (C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>12</sub>): [M-H]<sup>-</sup> 477,11 m/z e [M+H]<sup>+</sup> 479,10 m/z. Para o pico 7, [M + H]<sup>+</sup> 611,12 m/z e [M - H]<sup>-</sup> 609,13 m/z como quercetina 3-O-(6"-O-*E*-*p*-cumaroil)-β-glicopiranosídeo com fórmula molecular (C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>14</sub>). O pico 8 foi identificado como kaempferol 3-O-(6"-O-*E*-*p*-cumaroil)-β-glicopiranosídeo com fórmula molecular (C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>13</sub>), [M + H]<sup>+</sup> 595,13 m/z e [M - H]<sup>-</sup> 593,14 m/z. Por fim o pico 9 foi identificado como isoramnetina 3-O-(6"-O-*E*-*p*-cumaroil)-β-glicopiranosídeo (C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub>), [M + H]<sup>+</sup> 625,14 m/z e [M - H]<sup>-</sup> 623,15 m/z. Os picos 1, 2 e 3 apresentaram espectros de UV característico de ácidos cafeoilquinicos (UV max: ~ 299 e 325 nm), mas os resultados obtidos com a fragmentação dos seus íons precursores não geraram resultados suficientes para suas identificações. Por isso as substâncias relativas a estes picos foram isoladas do extrato bruto metanólico das folhas de *E. glomerulatus* e serão identificados por RMN.

### Conclusões

A identificação dos picos cromatográficos por CLAE-DAD-EM e -EM/EM permitiu a identificação de seis substâncias ocorrentes nas folhas de *E. glomerulatus*. Os extratos das folhas da planta são compostos principalmente por ésteres de ácidos hidróxicinâmicos, mais especificamente derivados de ácidos cafeoilquinicos e O-glicosilflavonóides esterificados com ácidos cumárico e cafeico.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro deste projeto.

<sup>1</sup>Barroso, G. M., *Sis. Ang. Bra.*, LTC. **1991**, 150 p.

<sup>2</sup>Bremer, K. Ast. Cla. & clas. *Portland, Timber Press*, **1996**, 160 p.

<sup>3</sup>Macleish, N. F. F.; *Ann. Missouri Bot. Gard.* v. 74, p. 265-290, **1987**.

<sup>4</sup>Barros, D. A. D. et al.. *Plant. Med. Stu.*, v. 49, p. 38-39, **1985**

<sup>5</sup>Bohlmann, F. et al. *Phyt. Oxf.*, v. 19, p. 2663-2668, **1980**.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>6</sup>Bohlmann, F. et al. *Phyt. Oxf.*, v. 21, p. 1669-1673, **1982**.

<sup>7</sup>Clifford, M. N.; *J. Sci. Food Agric.* , 79, 362, **1999**.

<sup>8</sup>Clifford, M. N.; *J. Sci. Food Agric.* , 80, 1033, **2000**.