Desreplicação de *Qualea grandiflora* e *Qualea cordata* (Vochysiaceae) através de HPLC-HRMS/MS e RMN.

Fausto Carnevale Neto*(PG); Alan Cesar Pilon(PG); Marcos Marçal Ferreira Queiroz(PG); Dulce Helena Siqueira Silva (PQ); Vanderlan Bolzani(PQ); Ian Castro-Gamboa(PQ).

Núcleo de Bioensaios, Biossíntese e Ecofisiologia de Produtos Naturais– NuBBE – UNESP - Instituto de Química - Departamento de Química Orgânica, Rua Francisco Degni s/nº - 14800-900, Araraquara, São Paulo.

Palavras Chave: *Qualea grandiflora, Qualea cordata, técnicas hifenadas, desreplicação, RMN ¹H*

Introdução

Desreplicação é um processo analítico de identificação *in situ* de compostos conhecidos através do uso de técnicas cromatográficas e espectroscópicas, capaz de evitar o re-isolamento de substâncias já descritas e, assim, permitir racionalizar as etapas de purificação e isolamento na busca por moléculas inéditas.[1]

O presente trabalho teve como objetivo a detecção de moléculas potencialmente bioativas em *Qualea grandiflora* e *Q. cordata*, plantas do Cerrado brasileiro, através do uso de HPLC-DAD-HRMS/MS e da análise *in silico* por RMN.

Resultados e Discussão

Os dados obtidos por HPLC-DAD-HRMS/MS permitiram a detecção *in situ* de 8-metilnaringenina (1); 4',5,7-triidroxi-3',6-dimetoxi-8-metilflavanona (2); 3',4',5,6,7-pentaidroxi-8-metildiidroflavonol (3); Bis(2-hidroxi-4,6-dimetoxi-3-metilfenil)-metanona (4) na fração AcOEt dos ramos de *Q. grandiflora* e 4',5,7-triidroxi-3'-metoxi-6,8-dimetilflavanona (5); 5,6,7-triidroxi-3',4'-dimetoxi-8-metilflavanona (6); 4',7-diidroxi-5-metoxi-6-metildiidroflavonol (7) e 3',4'-dimetoxi-5,7-diidroxi-6,8-dimetildiidroflavonol (8) na fração AcOEt das folhas de *Q. cordata* (Figs. 1 e 2).

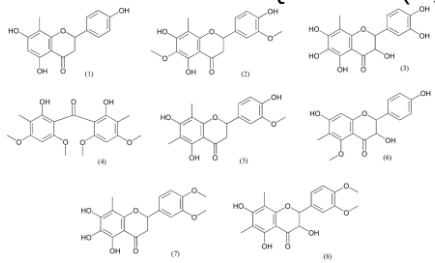

Figura 1. Moléculas detectadas por HPLC-DAD-HRMS/MS em *Qualea grandiflora* e *Q. cordata*.

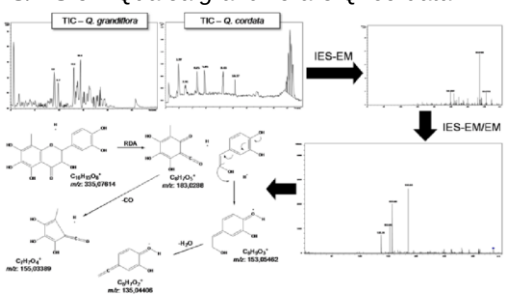

Figura 2. Dados de HRMS/MS e propostas de fragmentação em espécies de *Qualea*.

A análise *in silico* por RMN envolveu a comparação entre os sinais de deslocamento químico de RMN ¹H da fração AcOEt dos ramos de *Q. grandiflora* (14.1 T, dissolvido em DMSO) e das moléculas previamente identificadas por HPLC-DAD-HRMS/MS, condensadas em um único espectro de RMN ¹H elaborado a partir do software de predição Modgraph NMRPredict desktop (Mestrelab research S.L, Santiago da Compostela, ESP) em condições semelhantes à análise realizada com *Q. grandiflora*. Os dados obtidos sugerem a presença dos compostos detectados por MS/MS devido à presença de sinais de deslocamento químicos característicos em diferentes regiões do espectro de RMN ¹H (Fig. 3).

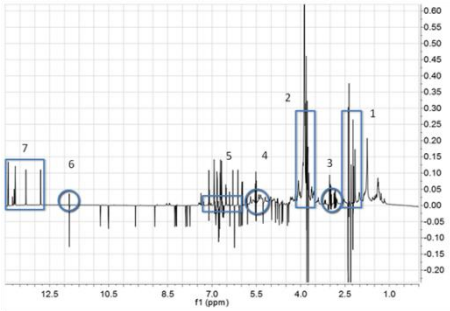

Figura 3. Sinais de RMN ¹H da fração de *Q. grandiflora* (positivo no eixo y) e de RMN ¹H das moléculas detectadas por HPLC-DAD-HRMS (negativo no eixo y) referentes à: 1. substituintes metila; 2. metoxila; 3. ¹H em C-3 de flavanona; 4. ¹H em C-2 de flavanona e flavanol; 5. ¹H em anéis aromáticos; 6.Hidroxila em benzofenona; 7. Hidroxilas queladas em C-5 de flavonóides.

Conclusões

A metodologia desenvolvida permitiu a rápida detecção de 8 substâncias já relatadas em *Qualea* e justificadas por propostas de fragmentação através de HPLC-DAD-MS/MS. O uso da RMN na desreplicação fornece dados relevantes para a detecção dos quimiotipos propostos por HRMS/MS e possibilita a obtenção de mais informações para a detecção de outras moléculas a partir do uso de técnicas bidimensionais.

Agradecimentos

Ao suporte financeiro FAPESP e CNPq

1. Y. Konish *et al., Analytical Chemistry* **79**, 1187(2007)

2. I. Castro-Gamboa *et al*., *Planta Medica* **74**, 1168 (2008)