

## Identificação do flavonóide 3-O-sulfato de Mikanina em *Mikania glomerata* (guaco) utilizando HPLC-DAD-ESI-TOF-MS e RMN de <sup>1</sup>H.

Carlos Alexandre Carollo\*<sup>1</sup> (PG); Norberto Peporine Lopes<sup>1</sup> (PQ); Dionéia Camilo Rodrigues de Oliveira<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup>FCFRP-USP, Av. do café, S/N, CEP 14040-903, E-mail: [carollo@fcrfp.usp.br](mailto:carollo@fcrfp.usp.br)

Palavras Chave: LC-DAD-MS, *Mikania glomerata*, flavonóides sulfatados.

### Introdução

*M. glomerata*, popularmente conhecida como guaco, é uma espécie amplamente distribuída pelo Brasil. Suas folhas são utilizadas na medicina popular, geralmente através de decocto ou infuso, como antiinflamatório, analgésico, para o tratamento de febre, reumatismo e doenças do trato respiratório.

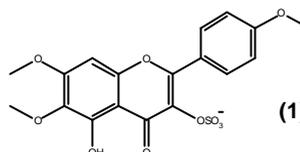
Anteriormente, foram isolados dos extratos apolares desta espécie: diterpenos do tipo caurano, esteróides, triterpenos, fenilpropanóides e cumarina. Neste trabalho, descrevemos a análise da fração aquosa de *M. glomerata*, através de HPLC-DAD-ESI-TOF-MS e RMN de <sup>1</sup>H, visando estabelecer um perfil de seus constituintes polares, os quais são a maioria dos metabólitos extraídos pelas formas usuais de utilização (chás, infusos, tintura, etc...).

Foram maceradas por 5 minutos com água quente (150 mL, 80° C) 10 gramas das folhas secas e pulverizadas de *M. glomerata*. O macerado foi filtrado, centrifugado e submetido a *clean-up* em coluna contendo C-18 (10 gramas), sendo obtido 105 mg do extrato aquoso. Este foi injetado no HPLC, equipado com uma coluna Shimadzu C-18 (250mm x 4,6 mm), eluída com H<sub>2</sub>O:Ác. Acético 2% (A) e MeCN: Ác. Acético 2% (B), com um fluxo de 1,2 mL/min., utilizando um gradiente linear de 22-30% de A em 15 min.; seguido por um gradiente de 30-55% de A em 2 min., mais 4 min. para retornar às condições iniciais e re-equilibrar a coluna. Após a separação cromatográfica, o eluente foi dividido em um *split* 5:1 e enviado para o detector DAD e o detector de massas (ultraTOF, Bruker, alta resolução), operando em modo de ionização negativa, no modo TIC. Após análise do perfil do extrato, este foi submetido à separação em escala preparativa, utilizando as mesmas condições descritas acima, dobrando-se o tempo de corrida. Foram colhidas 15 frações, dentre estas, a fração 15 em 19,3 min. na qual foi identificado o flavonóide 3-O-sulfato de Mikanina (4 mg) (**1**).

### Resultados e Discussão

O extrato aquoso apresentou um perfil complexo, sendo analisado através dos espectros de UV e MS. Para se obter mais informações estruturais, os principais picos foram coletados em escala analítica e analisados no modo MS-MS *off-line*, através de

fragmentação induzida por colisão. Deste modo, foi possível obter informações estruturais de 17 compostos, dentre estes, 6 flavonóis substituídos por metoxilas ou hidroxilas ligados a um açúcar, 3 ácidos dicafeoil quínicos, 3 ácidos cumaroil-cafeoil quínicos e 1 ácido dicumaroil quínico. Também foi evidenciada a presença de um flavonóide ligado a um grupo com peso molecular de 248,0492 Da, que perde um CO por ionização na fonte e três flavonóides sulfonados, caracterizados pela perda de 79,9595 Da na fonte (relativo ao SO<sub>3</sub>). Entre estes últimos encontra-se o composto **1**, identificado através da análise do espectro de massas, que apresentou um pico em 423,0339 Da [M-H]<sup>-</sup>, compatível com a fórmula molecular C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>10</sub>S<sup>-</sup> e do espectro de RMN de <sup>1</sup>H, que apresentou dois dubletes (J=8,3 Hz), com integração para dois hidrogênios cada, centrados em d 8,20 e d 7,04, um singlete em d 6,77; além de três sinais em d 3,96; d 3,87 e d 3,82, com integração para três hidrogênios cada, característicos de grupos metoxilicos. Outra observação importante foi a ausência de picos compatíveis no espectro de massas com os compostos cumarina e ác. caurenóico, atribuídos como os compostos ativos de *M. glomerata*.



### Conclusões

Este trabalho permitiu caracterizar a fração polar de *M. glomerata* e as classes de compostos nela presentes, além da identificação de um flavonóide sulfatado. Não foi verificada a presença de cumarina ou ác. caurenóico, o que sugere que as atividades de *M. glomerata* (analgésica e antiinflamatória) possam ser atribuídas a outras classes de compostos, como os ácidos dicafeoil quínicos.

### Agradecimentos

À FAPESP, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro. Agradecemos também a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Vieira pelo fornecimento do material vegetal.