

Identificação dos Compostos Polares de *Mikania Cordifolia* por HPLC-DAD-MS

Carlos Alexandre Carollo^{*1} (PG); Norberto Peporine Lopes¹ (PQ); Dionéia Camilo Rodrigues de Oliveira¹ (PQ).

¹FCFRP-USP, Av. do café, S/N, CEP 14040-903, E-mail: carollo@fcrfp.usp.br

Palavras Chave: *Mikania cordifolia*, LC-DAD-MS, ácido fertárico, ácido coutárico, lactonas sesquiterpências.

Introdução

Mikania cordifolia é uma espécie cosmopolita, facilmente encontrada no Brasil, sendo considerada uma invasora em algumas regiões. Esta espécie tem sido utilizada na medicina popular como antiinflamatória, contra picada de cobra e febre.

A análise da espécie foi realizada a partir de 100mg das folhas secas e pulverizadas, que foram colocados em um tubo de ensaio, adicionados 3 mL de MeOH:H₂O (7:3) e 4 mL de DCM. A amostra foi extraída por 20 minutos em ultrassom e em seguida, a mesma foi centrifugada por 15 minutos a 5000 rpm, deixada em repouso por 10 minutos e então foi retirado 0,5 mL da fração MeOH:H₂O, que foi concentrado sob ar comprimido e ressolubilizado em 0,5 mL da fase móvel inicial no momento da análise. Este foi injetado no HPLC, equipado com duas colunas monolíticas Onyx™ 100 x 4,6 mm - C-18 Phenomenex) em linha e uma pré-coluna do mesmo material. Como fase móvel foram utilizados H₂O:Ác. Acético 1% (fase A) e MeCN:Ác. Acético 1% (fase B), com um gradiente de 5-12% de fase B em 8 min., de 13-22% de fase B de 8-25 min., de 22-35% de fase B de 25-29 min., 35% de fase B de 29-30 min., de 35-100% de fase B de 30-34 min., além de outros 4 min. para retorno às condições iniciais e re-equilíbrio da coluna. Foi utilizado um fluxo de 3mL/min. A separação da fase móvel após a passagem pela coluna foi com um *splitter* na proporção de 5:1, onde o maior volume foi direcionado ao detector de DAD e o menor volume para o detector de massas (ultraTOF, Bruker, alta resolução), operando em modo de ionização negativa e positiva, no modo TIC. A análise permitiu a caracterização de 9 lactonas sesquiterpências do tipo melampolido, de diversos derivados cafeoil quinicos, além dos ácidos 3,4-diidroxibenzóico, *trans*-coutárico, *cis*-coutárico e *trans*-fertárico, que foram isolados em HPLC em escala preparativa e caracterizados através de RMN de ¹H, espectros na região do UV e espectros de MS e MS-MS.

Resultados e Discussão

O perfil do extrato observado através dos cromatogramas gerados pelo UV e MS mostrou-se bastante complexo, sendo que alguns sinais foram observados somente no cromatograma do MS,

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

sendo estes sinais caracterizados como as lactonas sesquiterpências. Anteriormente haviam sido isoladas pela fitoquímica clássica quatro lactonas: 15-(2'-hidroxi)-isobutiriloxi-micrantolido, 15-(2'-hidroxi-4'-cloro)-isobutiriloxi-micrantolido, 15-(4'-hidroxi)-isobutiriloxi-micrantolido e 15-(4'-hidroxi)-metacriloloxi-micrantolido. A análises dos espectros de MS destas mostrou um perfil semelhante de fragmentação, exibindo fragmentos comuns entre todas as lactonas, onde todas aparecem somente como aduto com o ácido acético no modo negativo e apresentam uma intensa dissociação na fonte no modo positivo. Através da extração do fragmento *m/z* 229.1 foi observada a presença de outras cinco lactonas que foram identificadas através do estudo de suas fragmentações como 15-metacriloloxi-micrantolido, 15-(2',3'-epoxi)-isobutiriloxi-micrantolido, 15-Isobutiriloxi-micrantolido, 15-(2',4' -diidrox)-isobutiriloxi-micrantolido, 15-(2'-metil-3'-hidroxi)-butiriloxi-micrantolido

Os derivados do ácido caféico identificados por comparação com padrões ou através de sua fragmentação no modo MS-MS foram: o ácido clorogênico, ácido 5-feruloil quinico, dois derivados dicumaroil quinicos, dois derivados cumaroil cafeoil quinicos, dois derivados cumaroil feruloil quinicos, três derivados cafeoil feruloil quinicos e os ácidos 3,4; 3,5 e 4,5 dicafeoil quinicos.

Os ácidos *trans*-coutárico e *cis*-coutárico foram caracterizados através do acoplamento dos hidrogênios da ligação dupla entre os carbonos 2 e 3. O composto com configuração *trans* caracteriza-se por exibir um *J* de 15,9 Hz, enquanto o composto *cis* apresenta um *J* menor (12,6 Hz).

Conclusões

O método de análise mostrou-se bastante eficiente para caracterização das lactonas sesquiterpências e derivados do ácido caféico presentes na espécie. Também pode-se destacar a ocorrência dos ácidos fertárico e coutárico, que embora sejam compostos comumente descritos na literatura, estão sendo relatados pela primeira vez na família Asteraceae.

Agradecimentos

À FAPESP, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.