

Metodologia para Determinação de Apiose em Substâncias Glicosiladas

Ricardo M. Borges^{1*} (PG), Nancy dos Santos Barbiz² (PQ) e Antonio Jorge R. da Silva¹ (PQ)

1. Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais (NPPN) – CCS – UFRJ;

2. Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas / Faculdade de Farmácia; Av. Brigadeiro Trompowsky s/nº – CCS – Ilha do Fundão – 21941-590 ; Centro de Ciências da Saúde
e-mail: ricardo_mborges@yahoo.com.br

Palavras Chave: hidrólise, flavonóides, Apiose,

Introdução

Durante a determinação estrutural das saponinas triterpenóides isoladas das raízes de *Chiococca Alba* (Rubiaceae)¹ foi detectada a presença de unidades de apiose [3-C-(hidroximetil)-glicero-tetrose] (Figura 1). A presença da unidade monossacarídica foi confirmada pela observação de dados em espectros de RMN de hidrogênio e carbono-13, e comparação com dados obtidos na literatura². Entretanto, durante a análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) dos alditóis acetilados dos resíduos de monossacarídeos presentes na estrutura, foi observada para cada alditol da apiose, a formação de dois sinais distintos de menor integração (quando comparado com os sinais dos outros resíduos de monossacarídeos identificados). A formação de picos múltiplos a partir de apenas um monossacarídeo torna a análise de alditóis complexa, ao multiplicar os sinais observados. Segundo Harris³, a acetilação do alditol da apiose pode ocorrer de forma incompleta levando à formação de pentaacetato e tetraacetato de apiitol, e os sinais correspondentes aparecendo separados no cromatograma de massas. Esta acetilação incompleta poderia ser justificada pelo fato de haver um grupamento hidroxila terciário (C-3, carbono quaternário) em sua estrutura que seria mais resistente a esse tipo de reação. E ainda, devido a esta mesma característica estrutural, o grupo hidroxila na posição 3 é bastante susceptível a desidratação, que ocorreria durante as condições reacionais de hidrólise ácida usadas para a obtenção do alditol.

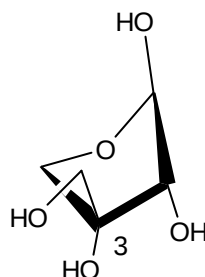
Nesta comunicação mostramos os resultados de uma nova metodologia para derivação do alditol de apiose (trimetilsililação) após hidrólise assistida por microondas.

Resultados e Discussão

Os estudos de hidrólise e derivação foram feitos tomando-se como modelo a apiina (apigenina-7-apiosilglucosídeo). O flavonóide foi submetido à hidrólise em meio ácido (ácido trifluoroacético, 0,5 %) assistida por microondas. O açúcares assim

obtidos foram reduzidos com borohidreto de sódio em água desmineralizada, trimetilsililados à temperatura de 60°C com bistrimetilsililtrifluoro-acetamida contendo 1% de trimetilclorosilano (BSTFA + TMCS, 99:1; Supelco) e acetilados a 60°C com anidrido acético e piridina (3:2). O cromatograma de massas (fase estacionária: fenilmetilsilicone 5% em fenil, coluna capilar de 30m, eletroionização a 70eV) dos alditóis acetilados produziu dois sinais para o apiitol, devido a derivatização incompleta. Em contrapartida, o cromatograma de massas dos alditóis trimetilsililados produziu apenas um sinal correspondente à apiose

Figura 1. Estrutura da apiose [3-C-(hidroximetil)-glicero-tetrose].



Conclusões

O processo de sililação à temperatura usada nos nossos experimentos parece produzir conversão quantitativa, gerando apenas um sinal no cromatograma de massas do apiitol pertrimetilsililado.

Os nossos resultados indicam, também que não ocorre desidratação do apiitol durante a hidrólise.

Agradecimentos

CAPES, CNPq

¹ Borges, R.M.; Silva, A.J.R.; Barbi, N.S. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.

² Borges, R.M. Tese de Mestrado – Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais – NPPN – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Apresentada no dia 30 de novembro de 2006.

³ Harris, P.J. *Carbohydrate Research*, 1992, 227, 365.