

Identificação de 3-desoxiantocianidinas da *Arrabidaea chica* por HPLC-DAD e ESI-MS/MS

Adriana L. Schiozer (PG)^{1*}, Isabel C. Pararols (PG)², Elaine C. Cabral (PG)³, José M. Riveros (PQ)³, Marcos N. Eberlin (PQ)⁴, Susanne Rath (PQ)⁵, Adrian M. Pohlit (PQ)², Lauro E. S. Barata (PQ)¹
schiozer@iqm.unicamp.br

¹Lab. de Química de Produtos Naturais, IQ, Unicamp, Campinas, SP. ²Lab. de Princípios Ativos da Amazônia, INPA, AM. ³Lab. de Cinética e Dinâmica Química, IQ, USP, São Paulo, SP. ⁴Lab. Thomson de Massas, IQ, Unicamp, Campinas, SP. ⁵Lab. de Química Analítica, IQ, Unicamp, Campinas, SP.

Palavras Chave: *Arrabidaea chica*, HPLC-DAD, ESI-MS, desoxiantocianidinas

Introdução

Arrabidaea chica (Verl.), Bignoniaceae, conhecida como carajuru, é utilizada na medicina popular como antiinflamatório, antianêmico, cicatrizante, no tratamento de micoses, entre outras¹.

O pigmento vermelho presente nas folhas é creditado às 3-desoxiantocianidinas, substâncias raras que se distinguem das conhecidas antocianidinas, pela ausência de hidroxila na posição C-3 e pela maior estabilidade frente à luz e calor. A carajurina, 6,7-diidroxi-4',5'-dimetoxiflavílio^{2,3} (**3**), bem como 3',4',6,7-tetraidroxi-5-metoxiflavílio (**1**) e 4',6,7-triidroxi-5-metoxiflavílio³ (**2**) (Fig.1), já foram isolados e suas estruturas determinadas utilizando complexa seqüência de métodos de extração e separação por cromatografia.

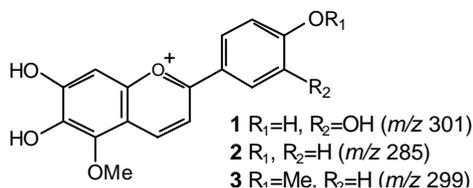


Figura 1. 3-desoxiantocianidinas de *A. chica*.

Neste trabalho é apresentada uma metodologia rápida e eficiente para obtenção de um extrato concentrado em 3-desoxiantocianidinas **1-3**, bem como o isolamento de **2** e **3**. Para caracterização e identificação das substâncias utilizou-se HPLC-DAD e ESI-MS/MS.

Resultados e Discussão

Análises de HPLC-DAD foram realizadas utilizando coluna C18 (250mm x 3,9mm, 5µm) e fase móvel H₂O/H₃PO₄ e MeOH, com gradiente de eluição. Para identificação estrutural utilizou-se ESI-MS/MS.

As folhas secas e trituradas foram maceradas em H₂O (15 dias, 20°C)², e extraídas com hexano, CH₂Cl₂ e MeOH/HCl (0,01% v/v), 3 x 15 min cada extração. Após purificação dos extratos em cartuchos C18, o extrato CH₂Cl₂ resultou em carajurina (**3**) de alta pureza, evidenciado por pico cromatográfico de 97% de área a 467 nm e íon majoritário de m/z 299 no

espectro de ESI(+)-MS. No extrato MeOH/HCl concentrou-se as 3 desoxiantocianidinas (Fig. 2).

Em procedimento mais direto para obtenção de **2** e **3**, folhas secas e trituradas foram extraídas em MeOH (60°C, 15 min) e o extrato obtido foi submetido a coluna cromatográfica fase normal, gradiente CHCl₃/acetona/HCO₂H, resultando em substância **2** (pico de 94% de área a 467 nm e íon majoritário de m/z 285) e substância **3** (pico de 80% a 467 nm e íon majoritário de m/z 299) de acordo com HPLC-DAD e ESI(+)-MS.

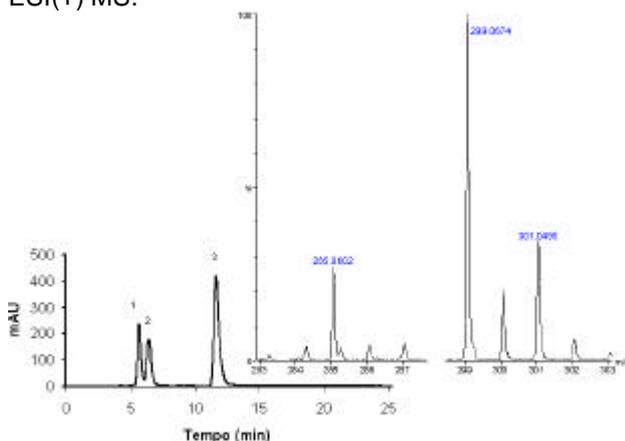


Figura 2. Cromatograma e ampliação do espectro de ESI(+)-MS da fração contendo **1**, **2** e **3**

Para confirmação estrutural das 3-desoxiantocianidinas foi realizado ESI(+)-MS/MS.

Conclusões

As metodologias de obtenção e identificação do extrato e frações puras contendo desoxiantocianidinas da *A. chica* têm aplicabilidade na indústria de cosméticos e fitoterápicos, no controle de qualidade de matéria-prima de produtos contendo derivados da planta.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP, CNPq e Convênio FINEP 1784/02,

¹ Mors, W. B., Rizzini, C. T., Pereira, N. A. Medicinal plants of Brazil. Elsevier, 2000.

² Chapman, E., Perkin, A. G. Robinson, R.. *J. Chem. Soc.* 1927, 3015.

³ Devia, B.; Llabres, G., Wouters, G., Dupont, L. *Phytochemical Analysis* **2002**, 13,114.