

Contribuição dos Grupos Estruturais de Piperamidas sobre a Seletividade em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Priscila F. P. Santos*¹ (IC), José L. Mazzei² (PQ), Luiz A. d'Avila³ (PQ),

Ligia M. M. Valente¹ (PQ), Lúcia M. C. Paiva⁴ (PQ).

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Dep. Química Orgânica, CT, Bl A, Ilha do Fundão, 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, cilla_fps@yahoo.com.br. ²Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, RJ. ³Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Dep. Processos Orgânicos, RJ. ⁴Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Dep. Bioquímica, RJ.

Palavras Chave: Piperaceae, Piper, piperamidas, CLAE - fase reversa.

Introdução

O gênero *Piper* (Piperaceae) contém cerca de 700 espécies com aplicações terapêuticas no Brasil e no mundo¹.

Dentre a diversidade de seus metabólitos secundários, as piperamidas aromáticas têm se destacado devido às suas propriedades inseticida, fungicida, piscicida e sialogógica¹. Suas estruturas possuem um anel aromático separado do grupamento carbonílico da amida por uma cadeia hidrocarbônica linear.

Poucos métodos em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) têm sido descritos para a separação dessas substâncias, apesar da vasta aplicação da técnica com propósitos analíticos ou de isolamento de substâncias naturais². As metodologias descritas na literatura para a separação analítica por CLAE dessas amidas não abordam a relação entre as características estruturais e a ordem de eluição dessas substâncias.

O presente trabalho mostra a análise e discussão da contribuição dos grupos estruturais de piperamidas aromáticas homólogas e/ou similares de diferentes espécies de *Piper*, com o objetivo de permitir a previsão da seletividade em CLAE entre essas substâncias.

Resultados e Discussão

A partir de dez referências²⁻¹¹ que descrevem o uso de CLAE para análise ou isolamento de piperamidas aromáticas, foram coletados dados referentes aos parâmetros operacionais envolvidos nas metodologias utilizadas: composição das fases estacionária e móvel, dimensões da coluna, diâmetro de partícula e vazão, além das estruturas das substâncias isoladas e seus respectivos tempos de retenção.

As metodologias descritas para a separação dessas substâncias caracterizam-se pelo uso de acetonitrila-água ou metanol-água em fase reversa com grupos silanos com 18 átomos de carbonos (C18) quimicamente ligados à partícula de sílica. Foram encontradas programações isocráticas ou por

gradiente, à temperatura ambiente e detecção por UV preferencialmente a 254 nm.

As estruturas das 19 piperamidas, isoladas ou analisadas nestes sistemas cromatográficos, caracterizam-se pela presença de anel aromático substituído com um grupo metoxila ou metilenodióxido. O grupamento arílico é separado da carbonila da amida por uma cadeia hidrocarbônica linear com diferentes números de carbonos (2-13) e graus distintos de ligações duplas (1-4). São encontrados apenas três grupos substituintes ligados ao nitrogênio da função amida: isobutila, piperidina ou pirrolidina.

A seletividade das piperamidas em CLAE-C18 foi avaliada a partir da comparação da estrutura com os respectivos tempos de retenção nos diferentes sistemas cromatográficos. O resultado possibilitou identificar as contribuições de três fatores estruturais que orientam a retenção das amidas, que são por ordem de prioridade: o número de carbonos na cadeia hidrocarbônica linear; o número de insaturações conjugadas à carbonila; e o tipo de substituinte do grupo amida.

Conclusões

A análise da retenção no sistema CLAE-C18 versus estrutura das piperamidas revelou a presença de três fatores importantes que regem a seletividade dessas substâncias. Estes resultados mostraram que a CLAE nos sistemas utilizados apresenta alta seletividade de piperamidas homólogas e/ou similares podendo ser utilizada como uma ferramenta para o isolamento destas substâncias.

Agradecimentos

CNPq – PIBIC

¹ Parmar, V. S.; Jain, S. C. *et al. Phytochemistry* **1997**, *46*, 597.

² Navickiene, H. M. D.; Bolzani, V. S. *et al. Phytochem. Anal.* **2003**, *14*, 281.

³ McFerren, M. A.; Rodriguez, E. J. *Ethnopharmacol.* **1998**, *60*, 183.

⁴ Scott, I. M.; Puniani, E. *et al. J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 1907.

⁵ Alecio, A. C.; Navickiene, H. M. D. *et al. Phytochemistry* **2000**, *55*, 621.

- ⁶ Stöhr, J. R.; Xiao, P-G.; Bauer, R. *J. Ethnopharmacol.* **2001**, *75*, 133.
- ⁷ Gbewonyo, W. S. K.; Candy, D. J. *J. Chromatogr.* **1992**, *607*, 105.
- ⁸ Silva, R.V., Navickiene, H. M. D. *et al. Phytochemistry* **2002**, *59*, 521.
- ⁹ Su, H. C. F.; Horvat, R. *J. Agric. Food Chem.* **1981**, *29*, 115.
- ¹⁰ Park, I.K.; Ahn, Y-J. *et al. J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 1866.
- ¹¹ Yang, Y-C., Lee, S-G. *et al. J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 3765.