

Hidrólise de Glicosídeos de Triterpenos e Flavonóides Assistida por Microondas

Ricardo M. Borges(PG)¹ e A. Jorge R. da Silva(PQ)¹

¹ Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais (NPPN); CCS, Bloco H; Cidade Universitária - CEP: 21941-902
e-mail: rmborges@nppn.ufri.br

Palavras Chave: *Hidrólise; Microondas; Glicosídeos*

Introdução

Métodos de hidrólise sempre foram utilizados para a análise e elucidação estrutural de glicosídeos de ocorrência natural. Harbone (1965)¹ apontou a possibilidade de se distinguir O-glicosídeos de C-glicosídeos com a variação das condições reacionais aplicadas para a hidrólise completa; segundo Harbone alguns flavonoides O-glicosilados são mais resistentes a hidrólise ácida (p.e. 7-O-glicosídeos), e o tempo necessário para a reação completa varia entre 5 minutos a 3 horas. A elucidação estrutural clássica de saponinas se inicia com a hidrólise ácida gerando como produtos uma aglicona e resíduos sacarídicos que são analisados separadamente. Entretanto, em grande parte das vezes a hidrólise ácida em condições não estudadas pode gerar artefatos derivados de agliconas ácido-lábeis e dos resíduos sacarídicos.

O estudo no campo de aplicação de microondas em reações orgânicas vem recebendo considerável atenção nas últimas décadas². A aplicação bem sucedida de microondas nas áreas de síntese orgânica e química analítica nos inspirou a desenvolver um método novo, rápido e eficiente para a hidrólise de glicosídeos naturais usando um forno de microondas caseiro; método já utilizado para análise estrutural de saponinas³. No presente relato reportamos os resultados com O-glicosídeos derivados de triterpenos e flavonóides. Dando continuidade aos estudos, os resíduos sacarídicos também puderam ser acessados para identificação.

Resultados e Discussão

Nos procedimentos foi utilizada para hidrólise uma solução aquosa de TFA a 1 % em tubo de reação sob pressão (ACE GLASS CORPORATION) e as análises dos produtos reacionais foram realizadas em CLAE com detecção de um detector de feixe de diodos; no caso dos derivados terpenoídicos a análise foi realizada com CG-EM.

A hidrólise completa do flavonóide rutina (quercetina 3-(6-O- α -L-rhamnopiranosil- β -D-glucopiranosídeo)) foi realizada em 1 min. e gerou como aglicona a quercetina. No caso do flavonóide isoquercetrina (quercetina 3- β -O-glucosídeo), a hidrólise também foi completa em 1 min.. O flavonóide apiina (apigenina 7-O-(β -D-apiosil-(1 $\rightarrow$ 2) β -31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

D-glucosídeo)) foi hidrolisado em 1,5 min. para gerar como a aglicona a apigenina.

Os glicosídeos digitonina (β -D-galactopiranosídeo, (2 α ,3 β ,5 α ,15 β ,25R)-2,15-diidroxispirostan-3-il O- β -D-glucopiranosil-(1-3)-O- β -D-galactopiranosil-(1-2)-O-(β -D-xilopiranosil-(1-3))-O- β -D-glucopiranosil-(1-4) e digitoxina (card-20(22)-enolídeo, 3-((O-2,6-didesoxi- β -D-ribohexopiranosil-(1-4)-O-2,6-didesoxi- β -D-ribohexopiranosil-(1-4)-2,6-didesoxi- β -D-ribohexopiranosil)oxi)-14-hidroxi) foram submetidos às mesmas condições de hidrólise e produziram como aglicona, as substâncias identificadas como digitogenina e digitoxigenina. Para tal, foram utilizados 2 min. para a hidrólise. Uma análise mais detalhada do produto reacional esta em andamento para observar a abertura ou não do anel E e F e do anel E lactâmico da digitoxina.

A identificação dos resíduos monossacarídicos foi realizada após o isolamento da fração polar do produto reacional pós-hidrólise, seguido de reações de redução e acetilação, que possibilitaram a identificação dos derivados acetilados dos alditois por CG-EM.

Conclusões

A partir dos resultados alcançados e apresentados pôde-se concluir que esse método de hidrólise com o auxílio de um forno de microondas em frasco selado para reação sob pressão é um método rápido e eficiente. Dessa forma o método se mostrou conveniente para a hidrólise de glicosídeos de flavonoides e de triterpenos e os resultados foram mais "limpa" em comparação com outros métodos encontrados na literatura.

A obtenção das respectivas agliconas e substâncias parcialmente clivadas são obtidas da mesma forma que para outros glicosídeos.

Agradecimentos

CAPES; CNPq

¹Harbone, J.B. *Plant Polyphenols* - XIV. *Phytochemistry* **4**, 107-120, 1965.

²Kappe, C.O. *Angewandte Chemie International* **43**, 6250 –6284, 2004.

³Borges, R.M.; Silva, A.J.R.; Barbi, N.S. *Encontro SBQ*, 2006.