

Diferenciação de açúcares ligados em Flavonas C-glicosiladas usando LC-MS/MS e extratos de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.).

Renata Colombo^{1*} (PQ), Janete H. Yariwake¹ (PQ), Emerson F. Queiroz² (PQ), Karine Ndjoko² (PQ), Kurt Hostettmann² (PQ)

¹ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

² Laboratório de Farmacognosia e Fitoquímica, Universidade de Genebra, Quai Ernest Ansermet 30, 1211, Suíça.

Email: colombo@iqsc.usp.br

Palavras Chave: cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum*, flavonas, LC-MS/MS.

Introdução

A LC-MS (cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas) é uma das técnicas mais empregadas na identificação on-line de flavonóides devido ao seu potencial para a identificação dos tipos e/ou posição de açúcares ligados ao esqueleto dos flavonóides em C-glicosilação¹.

Dando continuidade ao estudo sistemático de flavonóides em *Saccharum officinarum* (cana-de-açúcar)^{2,3}, neste trabalho são apresentados os dados obtidos por HPLC-UV-MS (APCI-MS/MS e CID/MS) com a obtenção de fragmentos característicos que podem ser aplicados na identificação de hexoses, glicose, arabinose e ramnose em C-glicosilflavonas.

Resultados e Discussão

Utilizou-se um sistema HPLC-PAD 1100 (Hewlett-Packard), com coluna SymmetryShield[®] RP₁₈ Waters (250 mm x 4.6 mm i.d.; 5 µm), ácido fórmico 0,2% e acetonitrila como fase móvel no modo gradiente e detecção no intervalo de 200 a 600 nm. As análises por LC-APCI/MS foram realizadas em um espectrômetro de massas LCQ ion trap com interface APCI (Finnigan), operando no modo positivo. As análises foram feitas no modo full scan (150-900 u).

O cromatograma do extrato metanólico das folhas da cana (Figura 1), apresentou 17 compostos identificados como flavonóides, sendo dez deles já descritos na literatura^{2,3}.

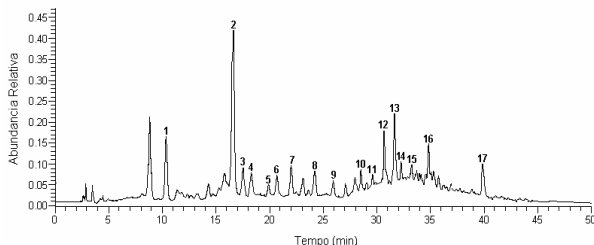


Figura 1. TIC-LC/APCI-MS do extrato metanólico das folhas da cana-de-açúcar.

Adicionalmente, sete C-glicosilflavonas não relatadas na cana-de-açúcar foram identificadas (Tabela 1). A análise por MS/MS apresentou

fragmentos característicos possibilitando a diferenciação dos açúcares ligados ao esqueleto das flavonas C-glicosiladas.

Tabela 1. Compostos identificados da cana-de-açúcar e seus fragmentos por LC-MS/MS.

Substância	[M+H] ⁺	CID-MS/MS
6-metoxiluteolina-8-C-arabinosil-7-O-glicosídeo	611	449, 431, 413, 395, 389, 383, 359, 341 e 329
Diosmetina-8-C-arabinosil-7-O-arabinosídeo	565	433, 415, 397, 379, 373, 367, 343, 325 e 313
Vitexina-7-O-ramnosídeo	579	433, 415, 397, 379, 367, 343, 337, 313, 295 e 283
Diosmetina-8-C-ramnosil-7-O-glicosídeo	609	447, 429, 411, 397, 393, 373, 367, 343, 325, 313
Tricetina-8-C-(6''-O-sinapoilglicosídeo)	671	447, 429, 411, 393, 397, 367, 373, 343, 313
7,4'-di-O-metilapigenina-8-C-arabinosil-ramnosídeo	577	431, 413, 395, 377, 371, 365, 341, 323 e 311
Luteolina-8-C-ramnosil-7-O-ramnosídeo	579	433, 415, 397, 383, 379, 359, 353, 329, 311 e 299

Conclusões

A técnica LC-MS demonstrou ser uma ferramenta útil para a diferenciação inequívoca de açúcares em flavonóides C-glicosilados. A combinação dos dados de MS com dados de HPLC usando derivatização on-line com reagentes de deslocamento de UV permitiu a identificação de sete flavonas ainda não relatadas na cana-de-açúcar

Agradecimentos

À FAPESP e CNPq pelo auxílio financeiro e bolsas.

¹ de Rijke, E.; Out, P.; Niessen, W. M. A.; Ariese, F.; Gooijer, C. e Brinkman, U. A. T. *J Chromatogr A*. **2006**, 1112, 31.

² Colombo, R.; Yariwake, J. H.; Queiroz, E. F. Ndjoko, K.; Hostettmann, K. *J Chromatogr A*. **2005**, 1082, 51.

³ Colombo, R.; Yariwake, J. H.; Queiroz, E. F. Ndjoko, K.; Hostettmann, K. *Phytochem. Anal.* **2006**, 17, 337.