

## Reatividade e mecanismo de degradação de lupulonas frente ao radical 1-hidroxietila

Natália E. C. de Almeida<sup>1</sup> (PG), Eduardo Sanchez<sup>2</sup> (PG), Antonio Gilberto Ferreira<sup>2</sup> (PQ), Daniel R. Cardoso<sup>1</sup> (PQ)\*

\*drcardoso@iqsc.usp.br

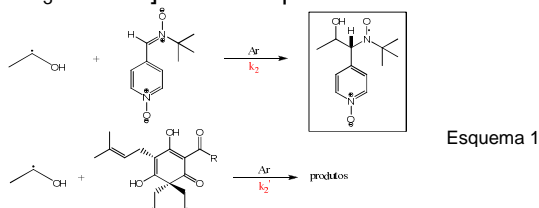
<sup>1</sup> Instituto de Química de São Carlos (IQSC); Universidade de São Paulo (USP).

<sup>2</sup> Departamento de Química (DQ); Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Palavras Chave: lupulonas, radical 1-hidroxietila, lúpulo, cinética de competição.

### Introdução

As lupulonas, também conhecidas como  $\beta$ -ácidos, são preservativos naturais derivados do lúpulo por apresentarem ação antibacteriana<sup>1,2</sup>. No início, o uso das lupulonas em alimentos era exclusivamente direcionado a preservação da cerveja, no entanto, atualmente seu uso está se expandindo rapidamente em toda a indústria de alimentos e rações bem como seu uso no controle fermentativo na agroindústria do bioetanol. Porém, sabe-se que as lupulonas são reconhecidamente suscetíveis a processos oxidativos<sup>3</sup>, culminando na degradação e perda de atividade antibacteriana. O objetivo do presente trabalho consiste na investigação do mecanismo de degradação via radicalóide das lupulonas, em especial a investigação da reatividade frente ao radical 1-hidroxietila (HER). Assim, através de uma abordagem cinética de competição envolvendo o radical de interesse, as lupulonas e a armadilha química 4-POBN, Esquema 1, foi obtida a constante de velocidade aparente da reação ( $k_2$ ) por *spin-trapping*/ESI-MS/MS, sendo o aduto radical [4-POBN/H<sub>3</sub>CCHOH]<sup>\*</sup> a sonda química utilizada.



Os produtos da reação foram tentativamente atribuídos por cromatografia líquida acoplado ao espectrômetro de massas (LC-MS<sup>n</sup>) e cromatografia líquida acoplado a ressonância magnética nuclear (LC-RMN).

### Resultados e Discussão

O aduto radical [4-POBN/H<sub>3</sub>CCHOH]<sup>\*</sup> foi caracterizado e seu teor dosado pela técnica de *spin-trapping*/ESI-MS/MS através de seu espectro pelo monitoramento do íon quasi-molecular [M+H]<sup>+</sup> = 240 m/z.

Na determinação da constante de velocidade aparente da reação entre o radical HER e as lupulonas, utilizou-se um tempo de amostragem de

1 minuto, sendo o tratamento cinético dado a partir de uma abordagem cinética de competição. Desta forma, o gráfico (F/1-F)\*k<sub>2</sub>\*[4-POBN] vs. concentração de lupulonas foi linear, Figura 1, cujo coeficiente angular da reta permitiu o cálculo da constante de velocidade aparente para a reação, 2,6 10<sup>8</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

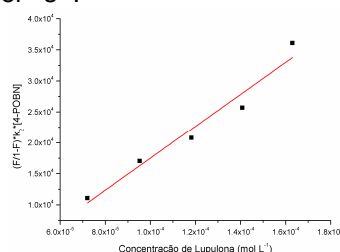


Figura 1. Gráfico (F/1-F)\*k<sub>2</sub>\*[4-POBN] vs. [Lupulonas].

Do cromatograma obtido da análise da mistura reacional, foi detectado um pico com t<sub>r</sub> = 20,8 min, cujo íon quasi-molecular [M+H]<sup>+</sup> = 461 m/z sugere a molécula de n-lupulona contendo o radical 1-hidroxietila.

### Conclusões

A constante de velocidade aparente obtida para a reação entre o radical HER e as lupulonas é próxima ao limite da difusão, o que deixa evidente a importância desta rota de degradação dos  $\beta$ -ácidos. Como produtos da reação foram detectados compostos cuja estrutura química consiste na molécula do radical ligado aos homólogos n-lupulonas. Um estudo mais apurado para a obtenção da estrutura molecular exata dos produtos da reação está em curso, o qual será reportado na Reunião Anual.

### Agradecimentos

À FAPESP (2009/00858-0), ao CNPq pela bolsa concedida a NECA e ao Dr. Harald Schwarz (Hopsteiner) pelos padrões de lupulona.

<sup>1</sup> Zanoli, P.; Zavatti, M. *J. Ethnopharmacology*. **2008**, *166*, 383.

<sup>2</sup> Cleemput, V. M.; Cattoor, K.; De Bosscher, K.; Haegeman, G.; De Keukeleire, D.; Heyerick, A. *J. Nat. Prod.* **2009**, *72*, 1220.

<sup>3</sup> De Keukeleire, D. *Quim. Nova*. **2000**, *23*, 108.