

Diidro- e estirilpironas minoritárias em *Polygala sabulosa* A.W. Bennett

Beatriz G. Mendes (PQ)^{1*}, Dilma Budziak (PQ)¹, Moacir G. Pizzolatti (PQ)². beatrizmendes@cbs.ufsc.br

¹Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Curitibanos, Curitibanos; ²Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade, Florianópolis.

Palavras Chave: *P. sabulosa*, estirilpironas, CG-EM, 4-metoxi-6-(11,12-metilenodioxi-13-metoxi-estiril)-2H-piran-2-ona.

Introdução

A espécie *P. sabulosa* (Polygalaceae) destaca-se em seu gênero pela produção de estirilpironas (STP), sendo já identificado 7 compostos: 3 diidro- e 4 estirilpironas. A obtenção destes compostos na forma pura através dos tradicionais métodos cromatográficos é um trabalho árduo sendo que a dificuldade no seu isolamento reside na sua baixa resolução ($\Delta R_f < 0,1$) devido às suas semelhanças estruturais. Assim, a mistura de STP obtida no fracionamento de seu extrato hidroetanólico foi submetida à análise por CG-EM. A identificação foi realizada pela comparação dos respectivos tempos de retenção com o de padrões (STP já isoladas e identificadas) e através dos padrões de fragmentação.

Resultados e Discussão

A figura 1 apresenta o cromatograma de íons totais da mistura, com tempos de retenção entre 30 – 35 min. Analisando os padrões de fragmentação foi possível identificar as 7 estirilpironas já conhecidas: pico A (tr = 30,27 min) → diidroestirilpirona [1]; pico B (tr = 30,91 min) → diidroestirilpirona [2], pico C (tr = 31,72 min) → estirilpirona [5] (STY 5), pico D (tr = 32,32 min) → estirilpirona [6] (STY 6); o pico E (tr = 32,55 min) refere-se à sobreposição de duas pironas diidroestirilpirona [3] e estirilpirona [4] e o pico F (tr = 33,25 min) → estirilpirona 7. A análise do EM do pico G (tr = 34,81 min) o mesmo íon molecular $[M]^+$ m/z 302 u.m.a (100%) e o mesmo padrão de fragmentação da STY [5], que possui duas metoxilas ligadas ao C-4 e ao C-14, sugerindo assim, tratar-se de uma estrutura isomérica. Considerando que todas as estirilpironas já identificadas na espécie

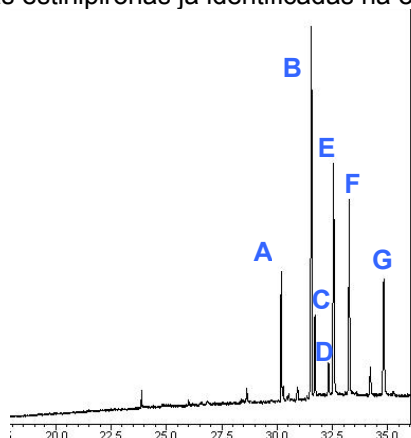


Figura 1. Cromatograma de íons totais dos componentes presentes na mistura de estirilpironas.

P. sabulosa apresentam uma metoxila no anel pirona ligada ao C-4 e que o grupo metilenodioxi da metade estiril está ligado aos átomos de carbono C-11 e C-12, é razoável inferir que a segunda metoxila desta estrutura isomérica esteja em C-10 ou C-13 da metade estiril. De acordo com o padrão de substituição no anel aromático das estirilpironas já identificadas, a metoxila pode estar ligada de duas maneiras distintas: somente ao C-14 (como na STY 5) e ao C-14 e C-10 (como na STY 6). Baseado nisso, supôs-se que uma metoxila ligada ao C-13 seria menos provável por não manter os padrões verificados. Porém, uma considerável diferença nos tempos de retenção entre a STY 5 (tr = 31,72 min) e este composto (tr = 34,81 min) nos orientou a propor que a estrutura isomérica possui a metoxila ligada ao C-13, o que deixaria a ligação dupla livre para interagir com a fase estacionária da coluna utilizada. Assim, uma metoxila em C-14, como na STY 5, aumentaria o impedimento estérico próximo à ligação dupla, diminuindo sua interação com a fase estacionária. Baseado nesta análise propusemos a estrutura 4-metoxi-6-(11,12-metilenodioxi-13-metoxi-estiril)-2H-piran-2-ona [8] para uma nova estirilpirona de *P. sabulosa* (Figura 2).

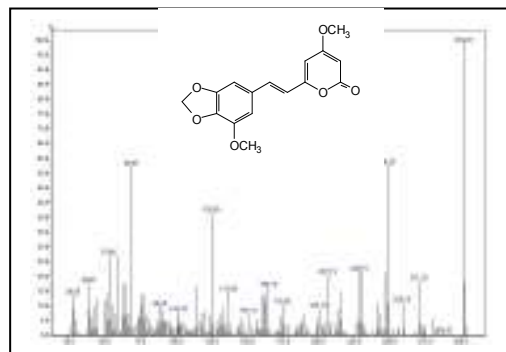


Figura 2: Espectro de massas para a estrutura proposta → 4-metoxi-6-(11,12-metilenodioxi-13-metoxi-estiril)-2H-piran-2-ona.

Conclusões

A análise por CG-EM da mistura de estirilpironas levou a identificação de uma nova estirilpirona [8], a 4-metoxi-6-(11,12-metilenodioxi-13-metoxi-estiril)-2H-piran-2-ona.

Agradecimentos

À UFSC e CAPES.