



INSTITUTO DE QUÍMICA

POLIACETILENOS DO GÊNERO *Pterocaulon*

Vilardes Nunes Junior

Tese de Mestrado

Orientadora: Prof. Dr. Eva Gonçalves Magalhães

N922p

10312/BC

CAMPINAS SP

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Dr^a. Eva Gonçalves Magalhães pelo incentivo e orientação.

Ao Prof. Dr. Aderbal Farias Magalhães pela co-orientação.

Ao Prof. Dr. Hermogênes de Freitas L. Leitão pela identificação botânica das espécies estudadas.

Aos Professores-responsáveis e operadores dos instrumentos pela paciência e colaboração inestimáveis.

A todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Finalmente, a UNICAMP, FAPESP, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro e pelo incentivo do presente trabalho.

ÍNDICE GERAL

Resumo

Summary

Índice dos espectros

Abreviações e Símbolos

1.	Introdução	1
2.	Discussão e resultados	8
2.1.	Isolamento e purificação	8
2.2.	Poliacetilenos lineares	20
2.3.	Poliacetilenos tiofênicos	23
2.3.1.	Aspectos gerais dos poliacetilenos tiofênicos ..	23
2.3.2.	Propostas de reações de interconversão com os poliacetilenos tiofênicos	26
2.3.3.	Determinação das estruturas dos poliacetilenos tiofênicos	27

2.3.4.	Compostos não acetilênicos	39
2.4.	Reações elementares	41
2.4.1.	Clivagem dos poliacetilenos <u>VI</u> e <u>VII</u> com periodato de sódio	41
2.4.2.	Oxidação do poliacetileno <u>VIII</u> com óxido de manganês	44
2.5.	Reações de interconversões	46
2.5.1.	Reação do poliacetileno <u>V</u> com sulfeto de sódio: formação do poliacetileno <u>Va</u>	46
2.5.2.	Reação dos poliacetilenos <u>IV</u> e <u>V</u> com AMCPB: formação dos poliacetilenos <u>IVa</u> e <u>Va</u>	48
2.5.3.	Reação dos poliacetilenos <u>VIII</u> e <u>IX</u> com hidróxido de sódio: formação dos poliacete- tilenos <u>IVa</u> e <u>Va</u>	50
2.6.	Reação-teste do poliacetileno <u>I</u> com sulfeto de sódio	51
3.	Parte experimental	56
3.1.	Métodos e aparelhos utilizados	56
3.1.1.	Preparação das amostras para obtenção dos espectros	58
3.2.	Métodos cromatográficos	58

3.2.1.	Geral	58
3.2.2.	Métodos e condições específicos	59
3.2.3.	Reveladores	61
3.2.4.	Isolamento dos poliacetilenos	62
3.3.	<i>Pterocaulon allopecuroides</i>	62
3.4.	<i>Pterocaulon balansae</i> (Coleta I)	67
3.5.	<i>Pterocaulon rugosum</i>	73
3.6.	<i>Pterocaulon lanatum</i>	78
3.7.	<i>Pterocaulon balansae</i> (Coleta II)	83
3.8.	Dados espectroscópicos dos poliacetilenos isolados	85
3.9.	Reações de interconversões	98
3.9.1.	Reações dos poliacetilenos <u>VI</u> e <u>VII</u> com periodato de sódio	98
3.9.2.	Reação do poliacetileno <u>VIII</u> com óxido de manganês	99
3.9.3.	Reação do poliacetileno <u>VIII</u> com hidróxido de potássio	100
3.9.4.	Reação do poliacetileno <u>IX</u> com hidróxido de potássio	101

3.9.5.	Reação do poliacetileno <u>I</u> com sulfeto de sódio ..	102
3.9.6.	Reação do poliacetileno <u>V</u> com sulfeto de sódio (Tentativa 1)	103
3.9.7.	Reação do poliacetileno <u>V</u> com sulfeto de sódio (Tentativa 2)	103
3.9.8.	Reação do poliacetileno <u>V</u> com AMCPB/solução de bicarbonato de sódio (Tentativa 1)	105
3.9.9.	Reação do poliacetileno <u>V</u> com AMCPB/bicarbonato de sódio sólido (Tentativa 2)	105
3.9.10.	Reação do poliacetileno <u>IV</u> com AMCPB (Tentati- va 3)	106
3.9.11.	Reação do poliacetileno <u>V</u> com AMCPB em excesso (Tentativa 4)	107
3.9.12.	Reação de metilação do timol <u>XIIIa</u>	108
4.	Conclusão	109
5.	Bibliografia	110
6.	Espectros	120

RESUMO

As raízes de *P. allopecuroides*, *P. lanatum*, *P. balansae* e *P. rugosum* (Compositae-Inuleae) forneceram uma mistura complexa de poliacetilenos C-13. Os constituintes predominantes foram identificados como sendo: tri-deca-1-eno-3,5,7,9,11-pentaino I; 2-(buta-3-eno-1-inil)-5-(penta-1,3-diinil)-tiofeno IV; 2-(hexa-5-eno-1,3-diinil)-5-(propa-1-inil)-tiofeno V; 2-(3,4-dihidroxibuta-1-inil)-5-(penta-1,3-diinil)-tiofeno VI; 2-(5,6-dihidroxihexa-1,3-diinil)-5-(propa-1-inil)-tiofeno VII; 2-(4-cloro-3-hidroxibuta-1-inil)-5-(penta-1,3-diinil)-tiofeno VIII; 2-(6-cloro-5-hidroxihexa-1,3-diinil)-5-(propa-1-inil)-tiofeno IX; 2-(3,4-dihidroxibuta-1-inil)-5-(metil)-bi-tiofeno X; 2-(3,4-dihidroxibuta-1-inil)-5-(buta-1,4-diinil)-tiofeno XI; 2-(4-cloro-3-hidroxibuta-1-inil)-5-(buta-1,4-diinil)-tiofeno XII e dois constituintes minoritários cujas estruturas parciais foram propostas pela análise dos espectros no ultravioleta, característicos dos cromóforos pentaino II e triino-dieno III. Todas as espécies investigadas forneceram uma grande quantidade de derivados metoxilados do timol XIII e XIV. A espécie *P. allopecuroides* também forneceu humuleno XV.

Os poliacetilenos foram isolados do extrato bruto por cromatografia de coluna "flash", seguido de cromatografia em camada acelerada radialmente e finalmente purificados por cromatografia em camada preparativa com desenvolvimento contínuo. A identificação estrutural das substâncias isoladas foi feita com base nos respectivos dados espectrais (UV, IR, RMN ^1H e EM).

Algumas reações de interconversão realizadas permitiram correlacionar os espectros de RMN ^1H de todos os poliacetilenos tiofênicos sem ambigüidades.

SUMMARY

The roots of *P. allopecuroides*, *P. lanatum*, *P. balansae* and *P. rugosum* (Compositae-Inuleae) afforded a complex mixture of C_{13} -polyacetylenes. The predominant constituents were identified as: tri-dec-1-ene-3,5,7,9,11-pentayne I; 2-(buta-3-en-1-ynyl)-5-(pent-1,3-diynyl)-thiophene IV; 2-(hexa-5-en-1,3-diynyl)-5-(prop-1-ynyl)-thiophene V; 2-(3,4-dihydroxybuta-1-ynyl)-5-(pent-1,3-diynyl)-thiophene VI; 2-(5,6-dihydroxyhexa-1,3-diynyl)-5-(prop-1-ynyl)-thiophene VII; 2-(4-chloro-3-hydroxybuta-1-ynyl)-5-(pent-1,3-diynyl)-thiophene VIII; 2-(6-chloro-5-hydroxyhexa-1,3-diynyl)-5-(prop-1-ynyl)-thiophene IX; 2-(3,4-dihydroxybuta-1-ynyl)-5-(methyl)-dithiophene X; 2-(3,4-dihydroxybuta-1-ynyl)-5-(but-1,3-diynyl)-thiophene XI; 2-(4-chloro-3-hydroxybuta-1-ynyl)-5-(but-1,4-diynyl)-thiophene XII and two minor constituents, whose partial structures were proposed through analysis of their ultraviolet spectra, as typical of the pentayne II and triyndiene III chromophores. All investigated species furnished a great amount of methoxylated thymol derivatives XIII and XIV. *P. allopecuroides* also afforded humulene XV.

The polyacetylenes were isolated from the crude extracts by flash column chromatography, followed by centrifugally accelerated, radial, thin-layer chromatography and finally purified by preparative thin-layer chromatography with continuously development. The structural identification of the isolated compounds was based on spectral data (UV, IR, 1H NMR and MS).

Some interconversion reactions were realized which permitted correlation of ^1H NMR spectra of all isolated thiophenic polyacetylenes without ambiguity.

ÍNDICE DOS ESPECTROS

(RP-1):	RMN ^1H do composto <u>I</u>	121
(RP-2):	RMN ^1H do composto <u>II</u>	122
(RP-3):	RMN ^1H do composto <u>IV</u> com o composto <u>XIII</u>	123
(RP-4):	RMN ^1H do composto <u>V</u>	124
(RP-5):	RMN ^1H do composto <u>VI</u> (CDCl_3 ; XL-100)	125
(RP-6):	RMN ^1H do composto <u>VII</u> (CDCl_3 ; XL-100)	126
(RP-7):	RMN ^1H do composto <u>VIII</u> com o composto <u>XII</u> ..	127
(RP-8):	RMN ^1H do composto <u>VIIIa</u>	128
(RP-9):	RMN ^1H do composto <u>Va</u>	129
(RP-10):	RMN ^1H do composto <u>IVb</u> com o composto <u>XIIb</u>	130
(RP-11):	RMN ^1H do composto <u>Vb</u>	131
(RP-12):	RMN ^1H da mistura de poliacetilenos	132
(RP-13):	RMN ^1H do composto <u>Ib</u>	133
(RP-14):	RMN ^1H do composto <u>Ie</u>	134
(RP-15):	RMN ^1H do composto <u>XIII</u>	135
(RP-16):	RMN ^1H do composto <u>XIV</u>	136
(RP-17):	RMN ^1H do composto <u>XV</u>	137

(IV-1):	Infravermelho do composto	<u>I</u>	138
(IV-2):	Infravermelho do composto	<u>V</u>	139
(IV-3):	Infravermelho do composto	<u>VI</u>	140
(IV-4):	Infravermelho do composto	<u>VII</u>	141
(IV-5):	Infravermelho do composto	<u>VIII</u>	142
(IV-6):	Infravermelho do composto	<u>IX</u> com <u>XII</u>	143
(IV-7):	Infravermelho do composto	<u>Va</u>	144
(IV-8):	Infravermelho do composto	<u>Ib</u>	145
(IV-9):	Infravermelho do composto	<u>Vb</u>	146
(IV-10):	Infravermelho do composto	<u>Id</u>	147
(IV-11):	Infravermelho do composto	<u>Ie</u>	148
(IV-12):	Infravermelho do composto	<u>If</u>	149

(UV-1):	Ultravioleta do composto <u>I</u>	150
(UV-2):	Ultravioleta do composto <u>II</u>	151
(UV-3):	Ultravioleta do composto <u>III</u>	152
(UV-4):	Ultravioleta do composto <u>IV</u>	31
(UV-5):	Ultravioleta do composto <u>V</u>	31
(UV-6):	Ultravioleta dos compostos <u>VI</u> , <u>VII</u> , <u>VIII</u> , <u>IX</u> ...	153
(UV-7):	Ultravioleta do composto <u>VIa</u> , <u>VIIa</u>	42
(UV-8):	Ultravioleta do composto <u>VIIIa</u>	44
(UV-9):	Ultravioleta do composto <u>Va</u>	154
(UV-10):	Ultravioleta do composto <u>IVb</u>	49
(UV-11):	Ultravioleta do composto <u>Vb</u>	49

(EM-1):	Espectro de massas do composto	<u>I</u>	155
(EM-2):	Espectro de massas do composto	<u>IV</u>	155
(EM-3):	Espectro de massas do composto	<u>V</u>	156
(EM-4):	Espectro de massas do composto	<u>VI</u>	156
(EM-5):	Espectro de massas do composto	<u>VII</u>	157
(EM-6):	Espectro de massas do composto	<u>VIII</u>	157
(EM-7):	Espectro de massas do composto	<u>IX</u>	158
(EM-8):	Espectro de massas do composto	<u>VIa</u>	158
(EM-9):	Espectro de massas do composto	<u>VIIa</u>	159
(EM-10):	Espectro de massas do composto	<u>VIIIa</u>	159
(EM-11):	Espectro de massas do composto	<u>Va</u>	160
(EM-12):	Espectro de massas do composto	<u>IVb</u>	160
(EM-13):	Espectro de massas do composto	<u>Vb</u>	161
(EM-14):	Espectro de massas do composto	<u>Id</u>	161
(EM-15):	Espectro de massas do composto	<u>Ie</u>	162
(EM-16):	Espectro de massas do composto	<u>If</u>	162

ABREVIATURAS

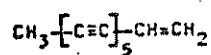
AMCPB	-	acido <i>meta</i> -cloro perbenzóico
CCD	-	cromatografia de camada delgada
CCP	-	cromatografia de camada preparativa
CCPC	-	cromatografia de camada preparativa circular, acelerada por centrifugação
d	-	dubleto
dd	-	duplo dubleto
dd(1)	-	duplo dubleto largo
EM	-	espectrometria de massas
IV	-	espectrometria no infravermelho
J	-	constante de acoplamento
q	-	quarteto
RMN ¹ H	-	espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H)
m	-	multiplete
s	-	singlete
t	-	triplete
UV	-	espectrometria no ultravioleta
O _i	-	diametro interno

1 . INTRODUÇÃO

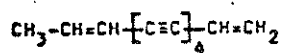
Muitos taxonomistas estão interessados na distribuição dos metabólitos secundários nas plantas. Existem inúmeros exemplos de problemas relacionados com a situação de um gênero ou uma espécie utilizando métodos morfológicos clássicos. Neste sentido, o estudo sistemático dos metabólitos secundários que ocorrem nas espécies de uma determinada família ou gênero, constitui um método adicional conhecido por quimiotaxonomia ^{1,2}.

Os poliacetilenos têm sido encontrados em 19 ou mais famílias de plantas superiores, mas são mais comuns e extremamente variados em Compositae. A tribo Inuleae com espécies distribuídas em todo o mundo é botanicamente relacionada com as tribos Heliantheae e Astereae ³.

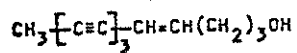
Bohlmann e colaboradores tem estudado exaustivamente as espécies da tribo Inuleae. Os resultados até 1973 das 108 espécies estudadas mostraram uma série de poliacetilenos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 (Quadro 1). O pentaino-eno 1 é largamente difundido, juntamente com dois outros poliacetilenos 2 e 3. Poliacetilenos tiofênicos 4 ocorrem em 3 grupos, enquanto que os poliacetilenos bi-tiofênicos 5 são encontrados somente na sub-tribo Buphthalmine. Os poliacetilenos com núcleos piranos e furanos, alguns epoxidados e/ou clorados ocorrem caracteristicamente na sub-tribo Gnaphalinae ^{3,4} (Tabela 1).



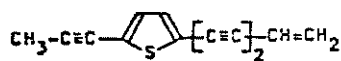
1



2



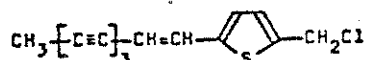
3



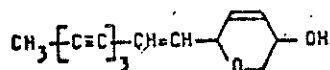
4



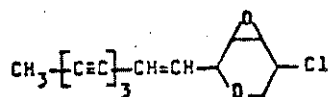
5



6



7



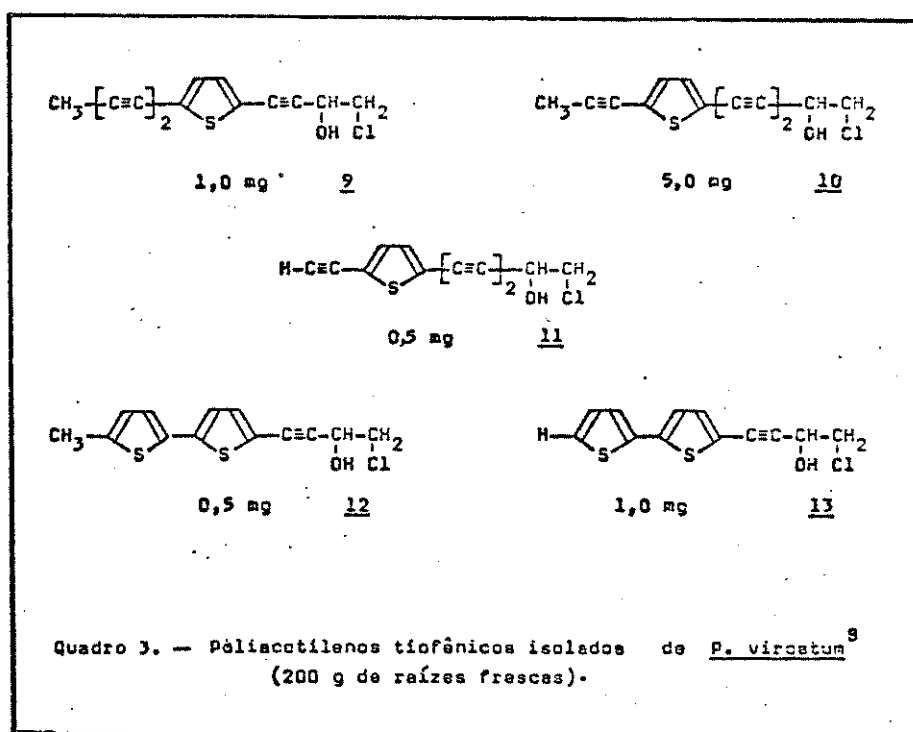
8

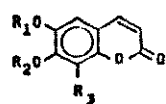
Quadro 1 - Poliacetilenos encontrados em Inuleae.

Sub-tribo	Penteno-eno	Composto dihidro	Álcool	Mono-tiofeno	Bi-tiofeno	Pireno/furano
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6,7,8</u>
<u>Tarphonanthinae</u>	-	-	-	+	-	-
<u>Plucheinae</u>	+	-	-	+	-	-
<u>Inulinae</u>	+	+	+	-	-	-
<u>Eupphthalmina</u>	+	+	-	-	+	-
<u>Filagininae</u>	+	+	+	-	-	-
<u>Gnaphalinae</u>	+	-	+	-	-	+
<u>Aqianthinae</u>	+	-	+	+	-	-
<u>Relhaninae</u>	+	-	-	-	-	-
<u>Athrixinae</u>	+	-	-	-	-	-

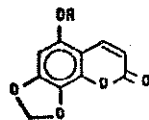
Tab. 1 - Distribuição dos poliacetilenos nas sub-tribos da tribo Inuleae.

O gênero *Pterocaulon* (Compositae-Inuleae) é constituído de 18 espécies, das quais 12 são americanas e encontram-se espalhadas desde o sul dos Estados Unidos até o centro da Argentina. Estas espécies têm sido até agora pouco exploradas quimicamente ⁵. As partes aéreas das espécies *Pterocaulon sphacelatum* ⁶, *P. virgatum* ^{7,8}, *P. lanatum* ⁹, *P. balansae* ⁹, *P. allopecuroides* ¹⁰ e *P. rugosum* ¹¹ forneceram até o momento uma série de substâncias entre as quais várias cumarinas, terpenos tipo taraxasterol e flavonóis (Quadro 2). Quanto aos constituintes poliacetilênicos só foi estudada a espécie *P. virgatum* ⁸ (1981), cujas raízes forneceram uma série de poliacetilenos tiofênicos, sendo que as cloroidrinas 10, 11 e 13 não tinham sido isolada anteriormente de qualquer outra espécie vegetal (Quadro 3).

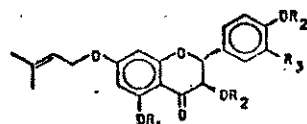
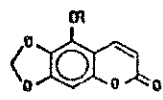




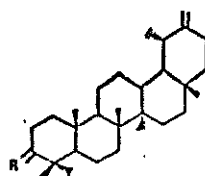
R ₁	R ₂	R ₃	
CH ₃	CH ₃	H	a
CH ₃		H	b
CH ₃		H	c, d, e, f
CH ₃		H	e
CH ₃		OCH ₃	c, d
CH ₃		OCH ₃	c, d



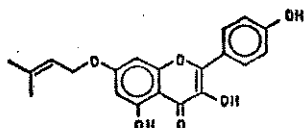
R		R	
	b		c, e
	c		c, d



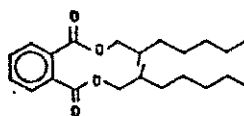
R ₁	R ₂	R ₃	
H	H	H	b
H	H	OH	b



R	
H	b
p-DAc, H	b
p-DAc, H	b



b



b

(a) - *P. sphacelatum* 6

(c) - *P. lanatum* 9

(e) - *P. allopecuroides* 10

(b) - *P. virgatum* 7,8

(d) - *P. balansae* 9

(f) - *P. rugosum* 11

Quadro 2. - Compostos isolados do gênero *Pterocaule*.

As investigações químicas indicaram que a tribo Inuleae contém uma quantidade razoável de metabólitos secundários. Entretanto, o fato de existirem inúmeras espécies, às vezes até gêneros inteiros que ainda não foram investigados, dificulta a caracterização de prováveis marcadores químicos. Bohlmann e colaboradores 3,8 já alertaram que seria necessário um estudo químico detalhado do gênero *Pterocaulon* para elucidar a sua situação quimiotaxonomica na sub-tribo, visto que sua química diverge dos demais gêneros.

O objetivo do trabalho é estudar as raízes das espécies *P. allopecuroides*, *P. lanatum*, *P. balansae* e *P. rugosum* quanto aos constituintes poliacetilênicos, complementando os resultados já obtidos em nosso grupo, com o estudo químico das partes aéreas destas espécies 9,10,11.

As análises espectrais, constituem os principais métodos utilizados na elucidação estrutural dos poliacetilenos, destacando-se a espectroscopia no ultravioleta. Em geral, os poliacetilenos apresentam uma feição espectral com estrutura fina bem definida, com alto valor de ϵ ($\sim 10^6$), característico de cada cromóforo 4. Estas propriedades espectrais, assim como o tipo de cromóforo que eles apresentam estão mostrados no quadro 4.

R-[CH=CH] _n -[C≡C] _m -[CH=CH] _p -R in nm ($\epsilon \times 10^{-3}$)									
n	m	p	Longer wavelengths group				Lower wavelengths group		
2	1	1	364(28)	250(31)					
2	1	2	336(55)	316(52)					
—	2	—	255(0.2)	246(0.4)	230(0.3)				
1	2	—	260(15)	264(18)	251(13)	238(6)	210(42)		
1	2	1	311(17)	292(20)	276(14)	261(8)	244(23)	235(30)	230(31)
2	2	—	309(28)	294(33)			236(40)	226(24)	
2	2	1	337(26)	313(36)	294(26)	277(14)	264(26)	249(29)	
3	2	—	332(63)	315(61)			250(22)	242(12)	
3	2	1	356(40)	339(51)	317(35)		274(24)	263(28)	
—	3	—	307(0.1)	256(0.2)	269(0.2)	255(0.2)	210(150)		
1	3	—	328(14)	307(20)	288(15)	271(8)	242(110)	231(70)	
1	3	1	353(18)	326(25)	308(19)	289(10)	267(57)	254(70)	245(65)
2	3	—	347(33)	325(41)	303(26)	288(14)	269(115)	259(58)	
2	3	1	364(29)	342(37)	320(30)		280(81)	273(95)	242(66)
3	3	—	354(47)	333(56)	312(31)		283(92)	271(47)	
—	4	—	355(0.1)	320(0.2)	308(0.2)	287(0.2)	253(275)	223(260)	211(90)
1	4	—	378(7)	348(11)	324(9)	303(6)	272(155)	254(108)	239(81)
1	4	1	391(6)	362(13)	337(12)	315(8)	287(80)	271(166)	258(81)
2	4	—	382	356	331	311	290	273	
—	5	—	392(0.1)	362(0.2)	338(0.2)	312(0.2)	262(350)	249(250)	236(110)
1	5	—	410	378	349	327	283	265	

Quadro 4 - Cromóforos de alguns poliacetilenos lineares.

Até hoje uma quantidade enorme de poliacetilenos foram isolados e caracterizados de plantas e fungos, assim como sintetizados. A partir de 1980 as publicações mencionando aspectos relacionados com a importância biológica destas substâncias na natureza, têm sido cada vez mais frequentes.

Os poliacetilenos naturais, assim como seus derivados tiofênicos têm sido relatados por serem fisiologicamente ativos contra vários organismos. Recentemente muitos poliacetilenos apresentaram forte efeito fototóxico contra um largo espectro de microorganismos procariontes e eucariontes 12,13,14,15, e também a fungos patogênicos 16,17,18,19.

Além disso, provocam irritação na pele humana 20,21 e também são ativos contra nematóides 22,23,24,25,26, trematóides 27, larvas de mosquitos 28,29 (*Aedes aegypti* e borrachudo). Os derivados tiofênicos são mais tóxicos que os respectivos poliacetilenos precursores, e a toxicidade aumenta com o aumento no número de anéis tiofênicos 30.

Muitos destes poliacetilenos naturais interagem com a luz, produzindo moléculas no estado excitado altamente energéticas, desencadeando uma série de processos tóxicos, com mecanismos ainda pouco explorado 31,32,33,34,35. A ação tóxica desses produtos naturais não está restrita somente a reações fotoquímicas, visto que muitos poliacetilenos tiofênicos ou não, são antiviróticos 39,40 e antibióticos 12,35,36,37,38. Alguns poliacetilenos são fitoalexinas 41,42,43,44, tóxicos a fungos, sem fotossensibilização, embora esta atividade possa ser potencializada na presença de luz UV-próxima. A toxicidade independente da luz a insetos fitófagos tem sido descrita 45. Os teliosporos de *Puccinia carthami* são estimulados a

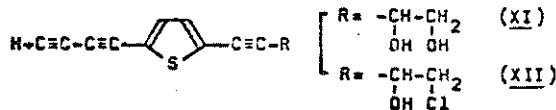
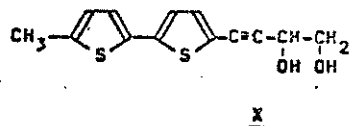
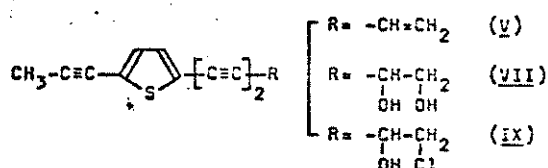
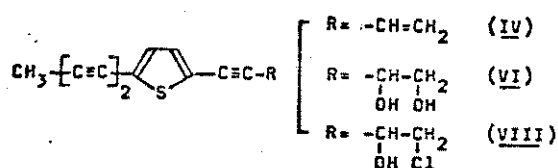
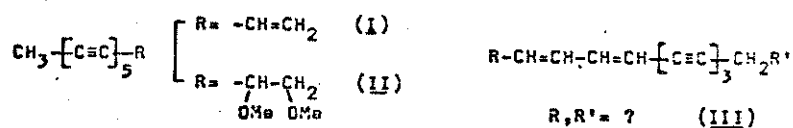
germinar pelos poliacetilenos presentes nas raízes, folhas e caule da acafroa 46,47. O poliacetileno do inseto, *Chanliognathus pennsylvanicus*, é também um potente antifeedant, conferindo proteção contra predadores 48.

Recentemente, está sendo evidenciada a importância ecológica, assim como a ação bioquímica dos poliacetilenos naturais. Estudos evidenciam a importância dos metabólitos fototóxicos das plantas, na interação planta-inseto e alguns aspectos da distribuição e significado das fototoxinas em diversos ecossistemas 30,49,50,51,52,53.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Isolamento e resultados

Todas as espécies do gênero *Pterocaulon* encontradas na região de Campinas, confirmaram a ocorrência de poliacetilenos (Quadro 5).



P. allopecuroides: I, III, IV, V, VI, VII, X, XI

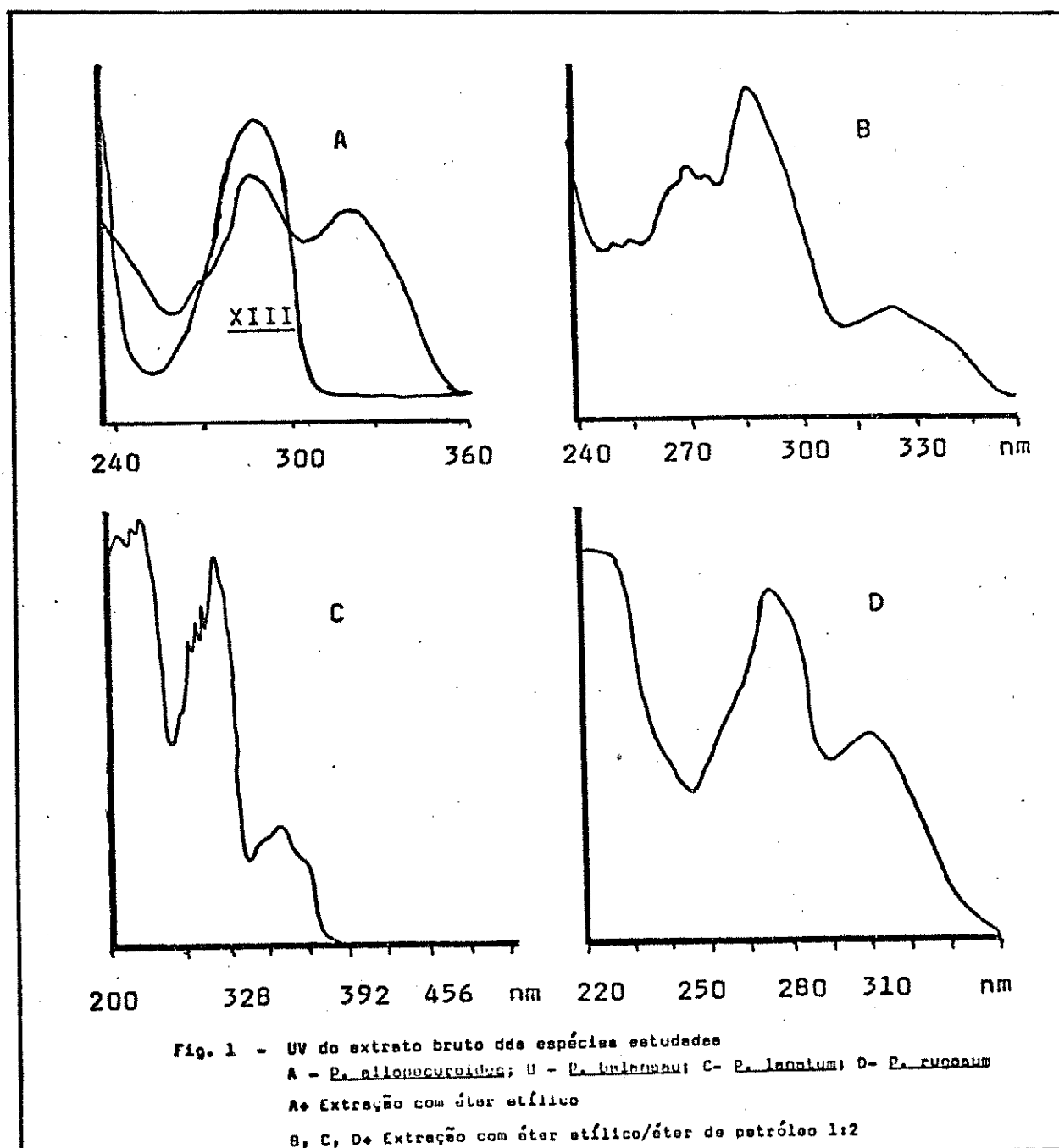
P. belenseae: I, II, IV, V, VIII, IX, XII

P. lanatum: I, IV, V, VIII, IX, XII

P. rugosum: I, IV, V, VIII, IX, XII

Quadro 5 - Poliacetilenos isolados do gênero *Pterocaulon*.

Apresentaram ainda uma grande quantidade de derivados metoxilados do timol XIII e XIV. No caso das espécies estudadas, a concentração destas substâncias nas raízes é tão elevada (3 % - 6 % em peso do extrato concentrado) que os espectros no ultravioleta dos extratos brutos eram praticamente idênticos aos das substâncias puras, impedindo a detecção imediata dos poliacetilenos presentes (1×10^{-3} % em peso do extrato concentrado) como mostra a figura 1.

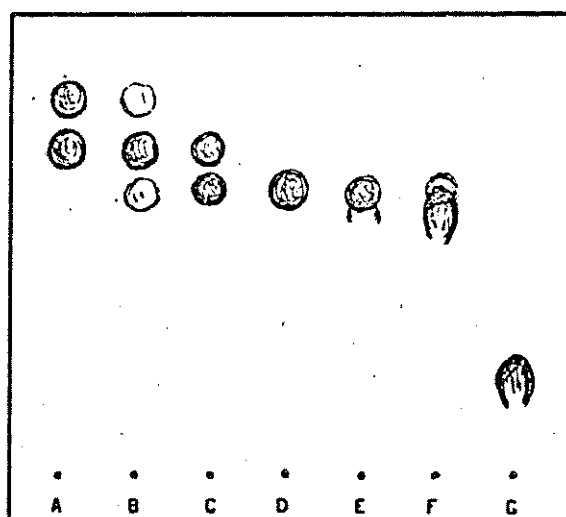


É necessário relatar detalhadamente o trabalho desenvolvido durante o isolamento e a caracterização dos compostos pela dificuldade encontrada em se lidar com esta classe de poliacetilenos, principalmente quando ocorrem na presença dos derivados do timol já mencionados.

Por exemplo, durante a cromatografia em coluna "flash" do extrato bruto, a detecção dos poliacetilenos presentes na fração éter de petróleo, foi dificultada devido a baixa concentração dos poliacetilenos, na presença de uma grande quantidade do derivado do timol. Todos os espectros no ultravioleta (*P. allopecuroides*, *P. balanum*, *P. lanatum*, *P. rugosum*) desta fração não apresentaram nenhuma característica dos poliacetilenos, que só foram evidenciados após várias diluições.

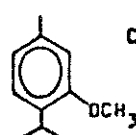
Para contornar este problema, foi necessário diminuir o volume de cada fração coletada durante a eluição com éter de petróleo (mantendo o volume total de éter de petróleo por volta de 100 a 150 ml) e submetê-las imediatamente a análise por CCD (Fig. 2), seguida da análise dos respectivos espectros no ultravioleta, e desta forma obteve-se frações enriquecidas com os poliacetilenos (Quadro 6).

A separação dos poliacetilenos por cromatografia em camada envolveu a aplicação de várias condições em busca de uma melhor resolução. A primeira experiência realizada nas condições indicadas pela figura 3, não deu a resolução esperada em CCP. Testou-se a seguir uma série de experimentos nas quais variou-se sistematicamente o adsorvente, o solvente e a temperatura na qual a cromatografia era desenvolvida.

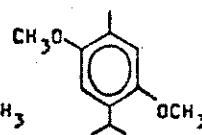


Adsorvente: Sílicagel
desativada

Eluente: Éter de petróleo



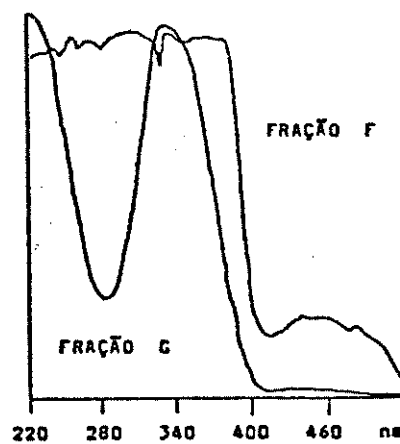
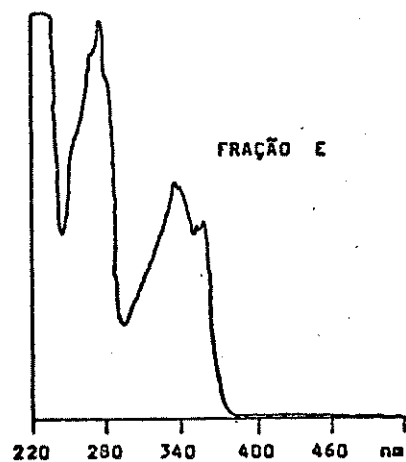
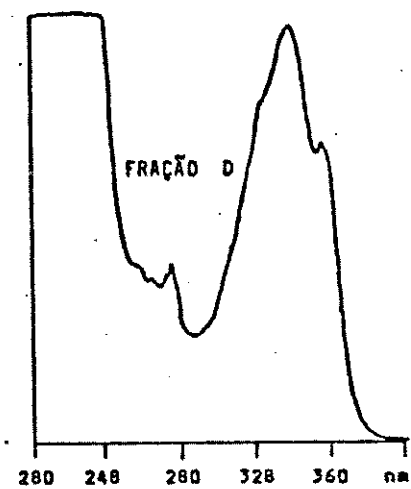
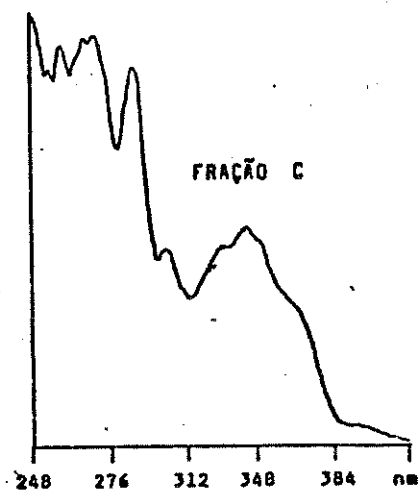
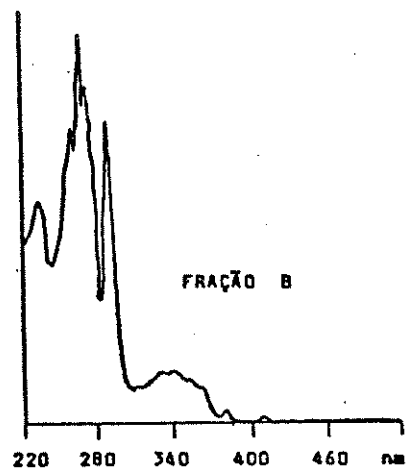
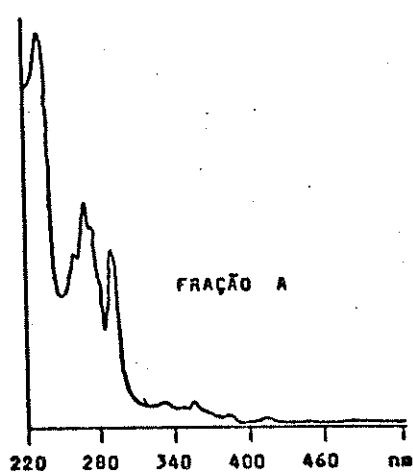
XIII



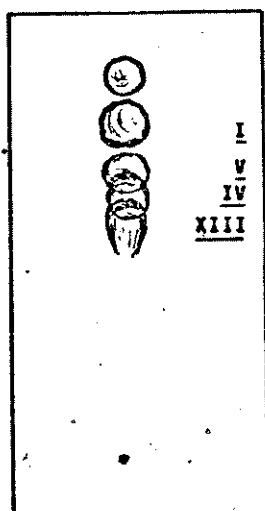
XIV

- Fração A: Mistura do pentaino-eno e de uma substância não identificada.
- Fração B: Mistura predominante do pentaino-eno I.
- Fração C: Mistura do pentaino-eno e do poliacetileno V.
- Fração D: Mistura predominante dos poliacetilenos V e IV.
- Fração E: Mistura predominante dos poliacetilenos V e IV com derivado do timol XIII.
- Fração F: Mistura predominante do derivado do timol com poliacetileno IV.
- Fração G: Mistura predominante de outro derivado do timol XIV.

Figura 2. — Resultado em CCD de coluna cromatográfica do extrato bruto, auxiliada pelo revelador isatine/ácido sulfúrico.



Quadro 6 - Espectros no ultravioleta das frações enriquecidas com os poliacetilenos I, IV, V e os compostos XIII, XIV.



Adsorvente : Sílicagel desativada
 Eluente : Éter de petróleo
 Tempo de eluição: Uma corrida
 Temperatura : Ambiente (25 - 28) °C

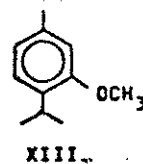


Figura 3. — Cromatografia de camada delgada da mistura de poliacetilenos..

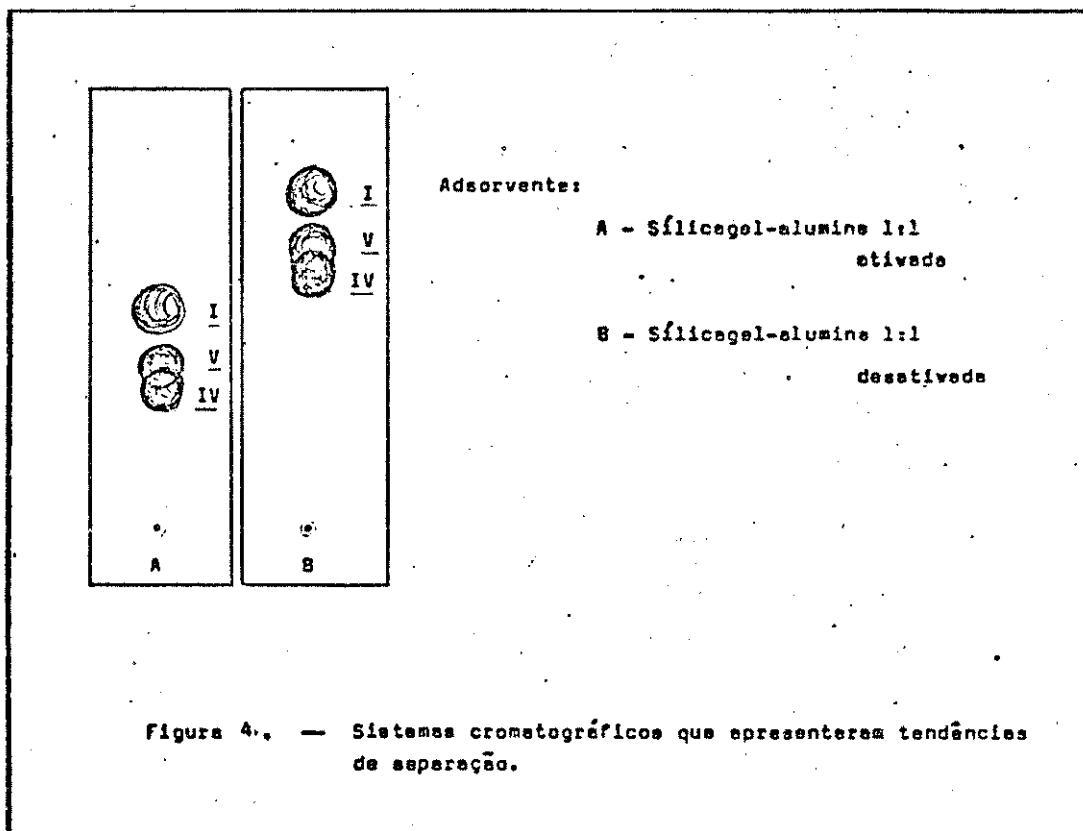
O sistema de melhor resolução resultou da combinação de vários fatores tais como:

(a) ADSORVENTE TESTADOS: 54

- Sílicagel ativada
- Sílicagel desativada
- Alumina ativada
- Alumina desativada
- Sílicagel-alumina 1:1 ativada
- Sílicagel-alumina 1:1 desativada
- Sílicagel-alumina 1:1 (desenvolvido na presença de vapor de amônia)
- Sílicagel impregnada com nitrato de prata 5%
- Sílicagel impregnada com nitrato de prata 10 %

- Sílicagel impregnada com nitrato de prata 20 %
- Sílicagel impregnada com parafina 5 %
- Sílicagel impregnada com parafina 10 %
- Sílicagel impregnada com parafina 20 %
- Sílicagel-alumina impregnada com parafina 5%
- Sílicagel impregnada com cafeína 10 %
- Alumina impregnada com cafeína 10 %
- Alumina impregnada com carbonato de chumbo 1:1
- Alumina impregnada com celite 4:1
- Alumina impregnada com carvão 5:1
- HPTLC - Fertigplatten RP-18 WF₂₅₄ s

Os melhores resultados obtidos estão ilustrados na figura 4.

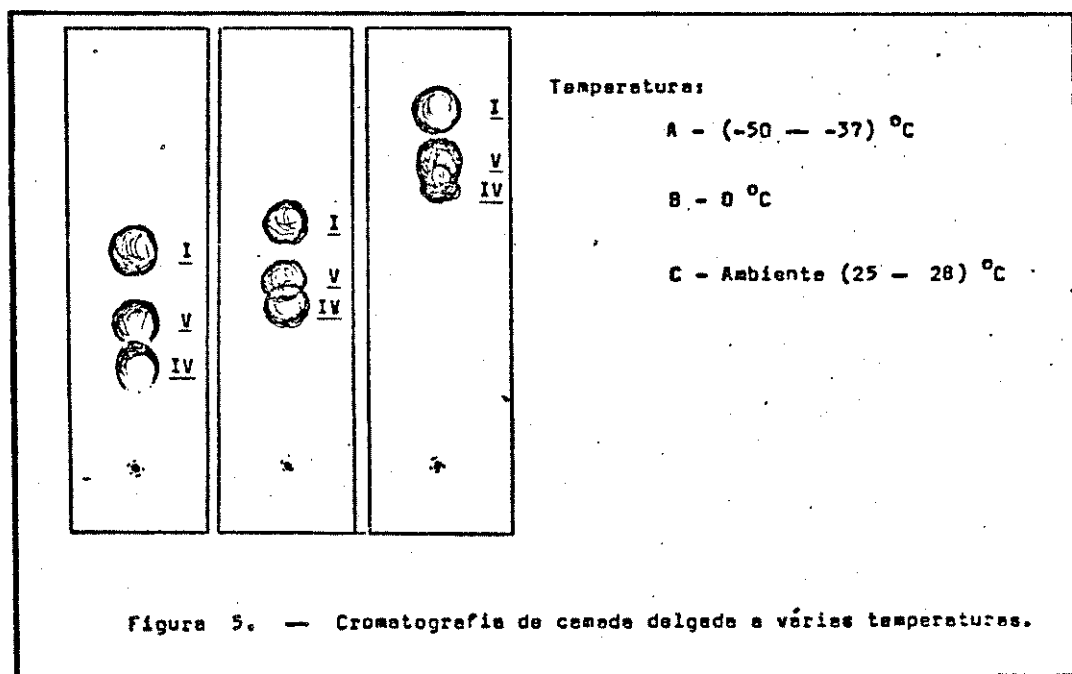


(b) ELUENTES

Inicialmente foram testados hexano (marca: Producta/mistura de isômeros) e éter de petróleo (marca: Grupo Química), ambos apresentando praticamente os mesmos resultados. Somente após destilar o éter de petróleo, utilizando a fração mais apolar (faixa de destilação: 30 a 34 °C), observou-se uma melhor resolução da mistura em CCD.

(c) TEMPERATURA DO SISTEMA

Segundo a literatura ⁵⁴, a temperatura do eluente pode às vezes alterar a resolução e os valores de $R_f(s)$ nas cromatografia em camada. Foram realizadas CCD(s) utilizando como adsorvente, sílicagel-alumina 1:1/ativada, desenvolvida com éter de petróleo (faixa de destilação 30 a 34 °C) e variando a temperatura do sistema (Fig.5).



Apesar da melhor separação ter ocorrido à baixas temperaturas (-50 a -70 °C), o mesmo não aconteceu em CCP. Este fato, aliado à dificuldade de manter o sistema a temperatura tão baixa, levou a escolha da condição B (0 °C).

(d) TEMPO E TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO DO ADSORVENTE

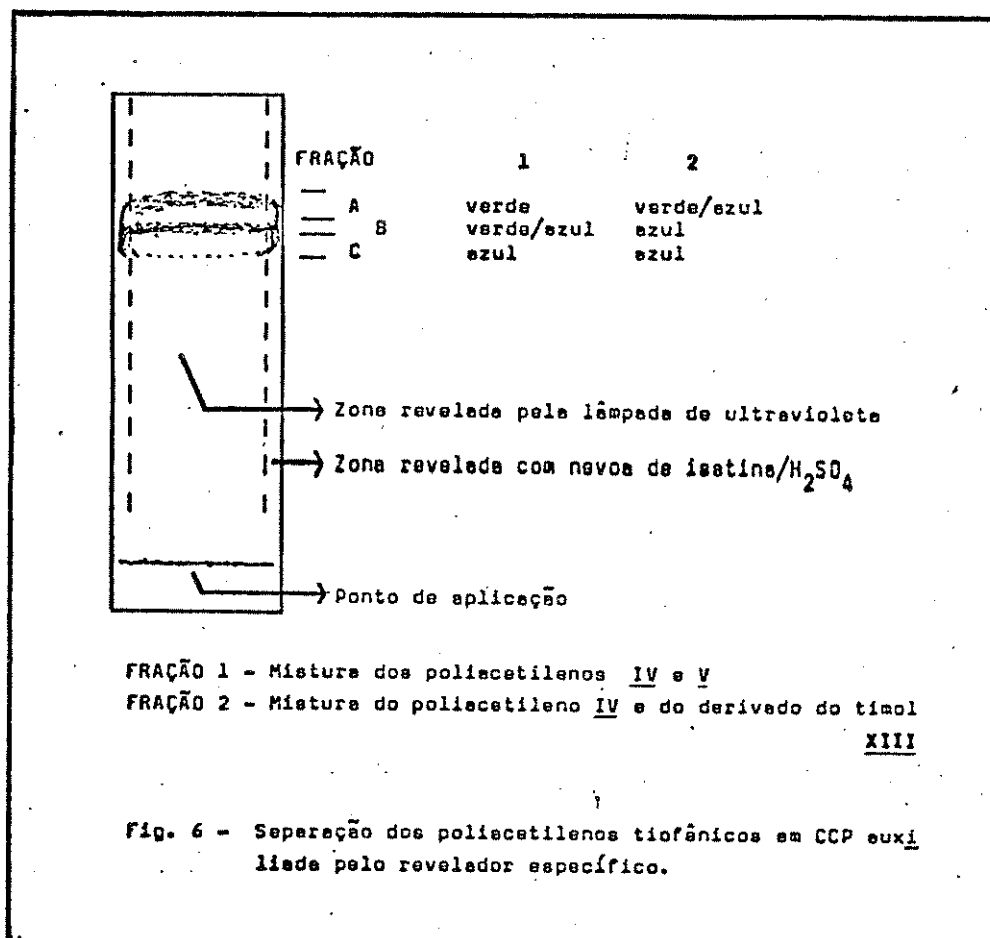
A ativação ou desativação do adsorvente altera significativamente os valores de $R_f(s)$. No caso dos poliacetilenos é preferível utilizar o adsorvente desativado para minimizar a polimerização, acarretando entretanto em maiores valores dos respectivos $R_f(s)$.

As placas cromatográficas foram preparadas com 24 horas de antecedência e ativadas a 100 °C durante 2 horas. Antes da amostra ser aplicada a placa era submersa em hexano até uma altura de 2 cm.

(e) REVELADOR PARA COMPOSTOS TIOFÊNICOS 55

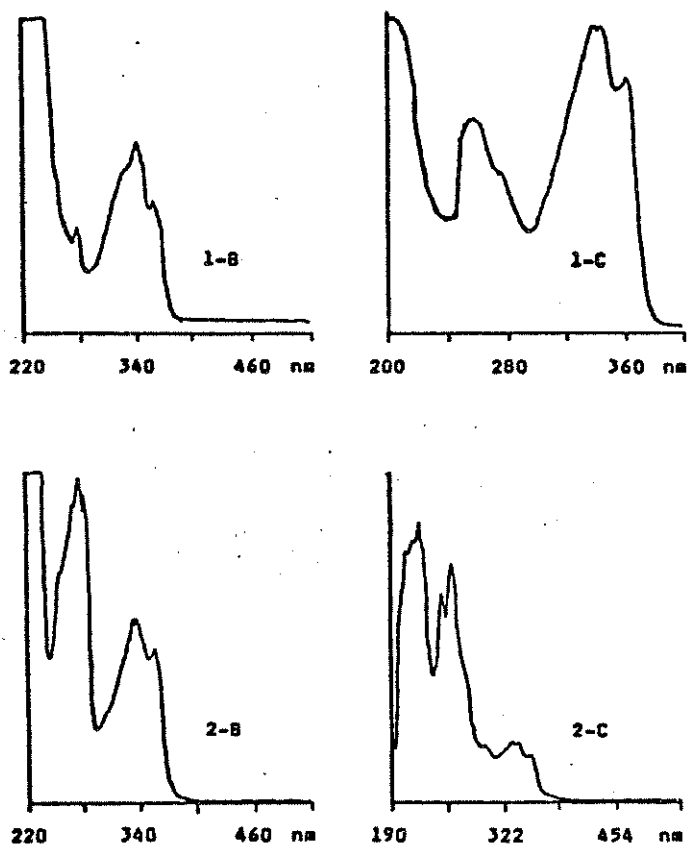
O revelador específico para compostos tiofênicos (isatina/ácido sulfúrico) auxiliou no isolamento dos poliacetilenos tiofênicos. As CCP(s) das frações enriquecidas com os poliacetilenos tiofênicos, foram acompanhadas por lâmpada no ultravioleta (254 nm) e pelo revelador específico (faixa de aproximadamente 1 cm nas extremidades das placas), como mostra a figura 6. Cada faixa resultante foi submetida a análise no ultravioleta e na RMN 1H para verificação

da pureza obtida.

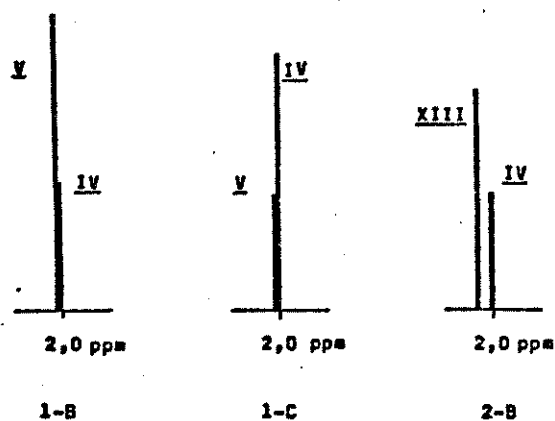


Foram necessárias várias CCP(s) para se conseguir o poliacetileno V puro. O poliacetileno IV só foi conseguido na presença do poliacetileno V ou do derivado do timol XIII. Todas as tentativas de obtê-lo puro fracassaram. O processo de separação foi acompanhado pela análise dos espectros no ultravioleta e de RMN ¹H, os quais indicavam a proporção dos poliacetilenos e do derivado do timol presentes nas faixas recolhidas, como mostra o quadro 7.

Ultravioleta

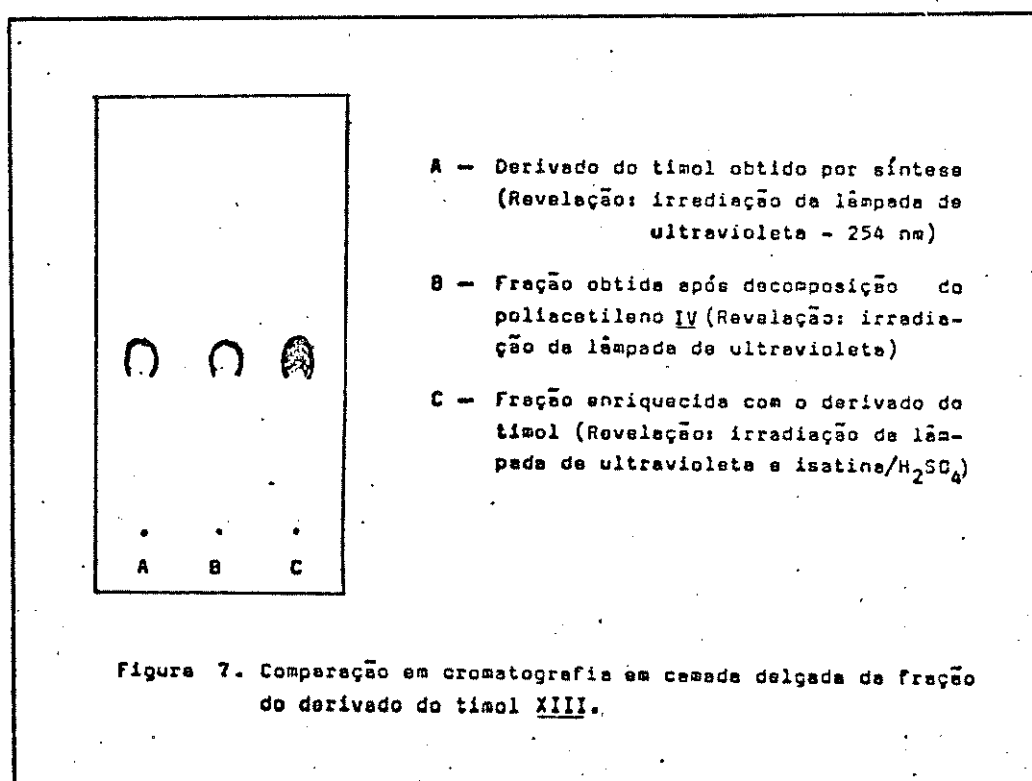


RMN ^1H



Quadro 7 - Processo de separação dos poliacetilenos V e IV e do composto XIII, acompanhado por UV e RMN ^1H .

O espectro de RMN ^1H das frações enriquecidas com o derivado do timol XIII não apresentou sinais relativos ao poliacetileno IV, cuja presença, entretanto, ainda era detectada pelos espectros no ultravioleta e por CCD após nebulização com isatina/ácido sulfúrico. Para comprovar que o poliacetileno IV era o responsável pela coloração nas cromatografias, uma alíquota desta fração foi submetida ao processo de decomposição do poliacetileno e o produto cromatografado em camada preparativa. A comparação em CCD (fig. 7) destas frações com o derivado do timol XIII sintetizado, comprovou que a coloração resultante era devido ao poliacetileno IV e que este apresentava o mesmo R_f do derivado do timol XIII.



2.2. Poliacetilenos lineares

Inicialmente, os espectros de RMN ^1H e de massas do poliacetileno I não forneciam dados precisos sobre a estrutura, devido a pequena quantidade de material associado a alta instabilidade. A manipulação deste poliacetileno é extremamente difícil pela facilidade de polimerização. Sørensen e colaboradores ⁵⁶ relataram que a extrema instabilidade deste poliacetileno inviabilizou todas as tentativas de estimar o seu coeficiente de extinção.

O espectro no ultravioleta (UV-1) é característico para maioria dos poliacetilenos lineares, apresentando uma série de bandas de baixa intensidade ($\epsilon \sim 10^2$) a intervalos de 2300 cm^{-1} e de bandas de alta intensidade ($\epsilon \sim 10^6$) a intervalos de 2600 cm^{-1} . O espectro apresentou absorções máximas em λ (nm) 256,7; 267,2 e 285,9 e absorções de baixa intensidade em λ (nm) 329,1; 351,8; 379,3 e 410,8; característico para o cromóforo pentaino-eno 4,47,56.

O espectro de RMN ^1H (RP-1) apresentou um singlete agudo e intenso em 2,00 ppm, relativo aos prótons metílicos e um conjunto complexo de sinais na região de (5,50 - 6,00) ppm relativos aos prótons olefínicos.

O espectro no infravermelho (IV-1) mostrou principalmente a deformação axial da ligação $-\text{C}\equiv\text{C}-$, apresentando duas absorções agudas e intensas em 2210 e 2180 cm^{-1} . Nesta região de absorção, o espectro no infravermelho da literatura ⁵⁶ reproduz a mesma complexidade e intensidade desta deformação, como mostra a figura 8. A região entre 1000 e 650 cm^{-1} , características para os modos vibracionais de compostos olefínicos, apresentou uma banda intensa em

960 cm^{-1} relativa as vibrações de deformação angular fora do plano da ligação C-H em olefinas.

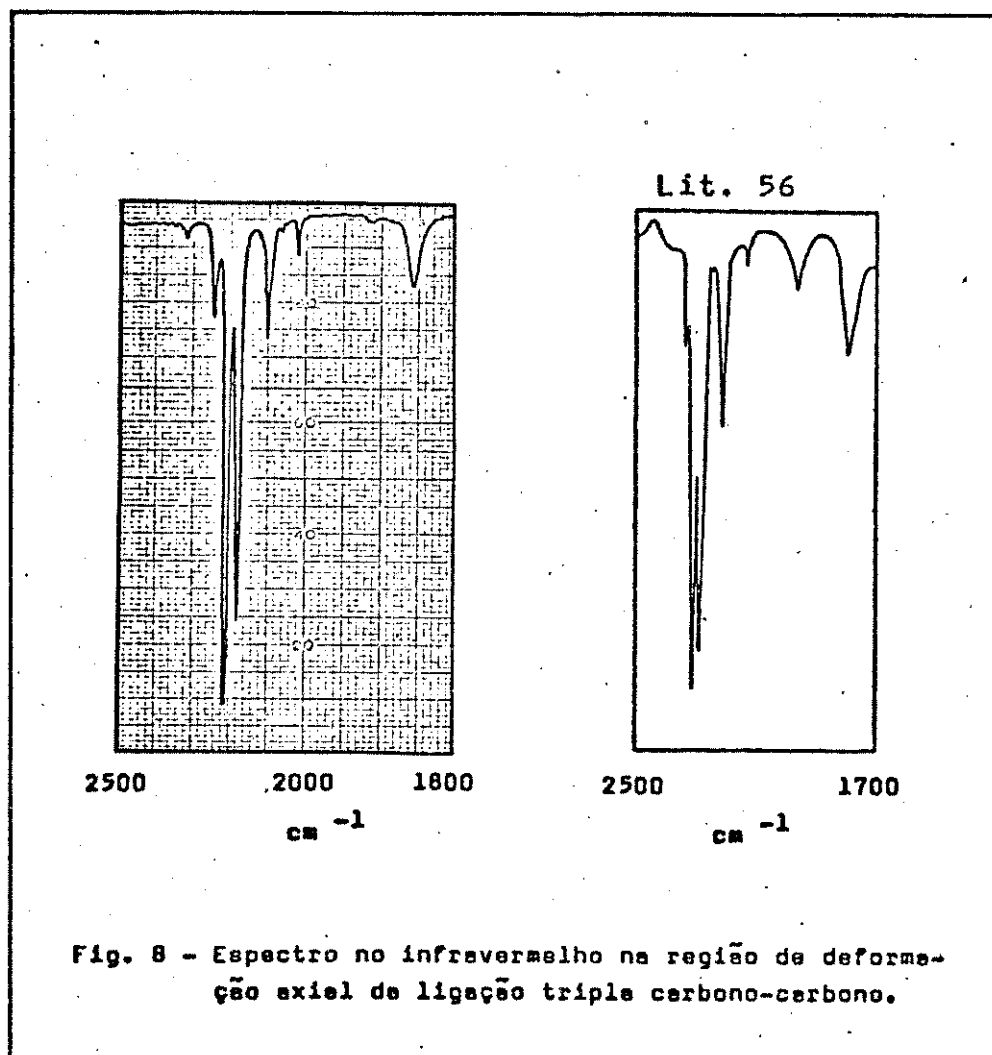


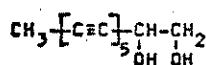
Fig. 8 - Espectro no infravermelho na região de deformação axial de ligação tripla carbono-carbono.

O espectro de massas (EM-1) tem como pico base o ion molecular $M^{+} = 162$ (100 %). Outros picos significantes foram observados em $m/z = 137$ (20 %), referentes a perda de 27 unidades de massas ($M^{+} - \text{CH=CH}_2$), seguido da perda de C_2 ($m/z = 111$ - 17 %).

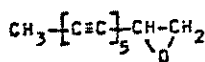
Os respectivos poliacetilenos lineares II e III foram isolados das espécies *P. balansae* e *P. allopecuroides* em quantidade insuficiente para uma análise espectral detalhada, restando apenas os espectros no ultravioleta. A elucidação dos respectivos cromóforos foi feita com base nos dados publicados para inúmeros compostos análogos já isolados.

O espectro no ultravioleta (UV-2) do poliacetileno linear II apresentou somente as bandas de alta intensidade da série de menor comprimento de onda (ϵ acima 10^6), com absorções em λ (nm) 264,0; 249,9 e 237,5; correspondendo ao cromóforo pentaino ⁴.

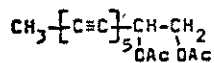
O espectro de RMN ¹H (RP-2) mostra um pico em 2,00 ppm referente aos prótons metílicos de um grupo metil ligado ao carbono acetilênico e um singlete agudo em 3,80 ppm, compatível para prótons de metoxila. A ocorrência de pentainos em Compositae é raramente observada. Entre eles foram isolados até agora o diol (IIa) 58, epóxido (IIb) 58,59,60, e o diacetato (IIc) 59,61. Com base no exposto acima é razoável propor a estrutura II. Vale salientar que trata-se do primeiro pentaino isolado na tribo Inuleae, e o primeiro exemplo de um derivado metoxilado.



IIa

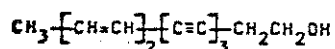


IIb

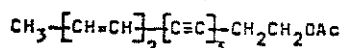


IIc

O espectro no ultravioleta (UV-3) do poliacetileno III, apresentou estruturas finas bem definidas, com uma série de bandas de baixa e de alta intensidade. As bandas de absorção em λ (nm) 347,4; 325,1; 306,3; 288,4; 268,9; 257,9; 242,7 e 236,9 correspondem ao cromóforo triino-dieno. [UV lit. 4: λ (nm) 347($\epsilon \sim 33000$); 325($\epsilon \sim 41000$); 305($\epsilon \sim 26000$); 288($\epsilon \sim 14000$); 269($\epsilon \sim 115000$) e 259($\epsilon \sim 58000$)]. Apesar desta espécie pertencer a tribo Inuleae a variação dos substituintes neste cromóforo não é muito grande. Nas espécies desta tribo predomina somente dois tipos de poliacetilenos com este cromóforo, o álcool IIIa 4,62 e o seu acetato IIIb 4,63.



IIIa



IIIb

2.3. Poliacetilenos tiofênicos

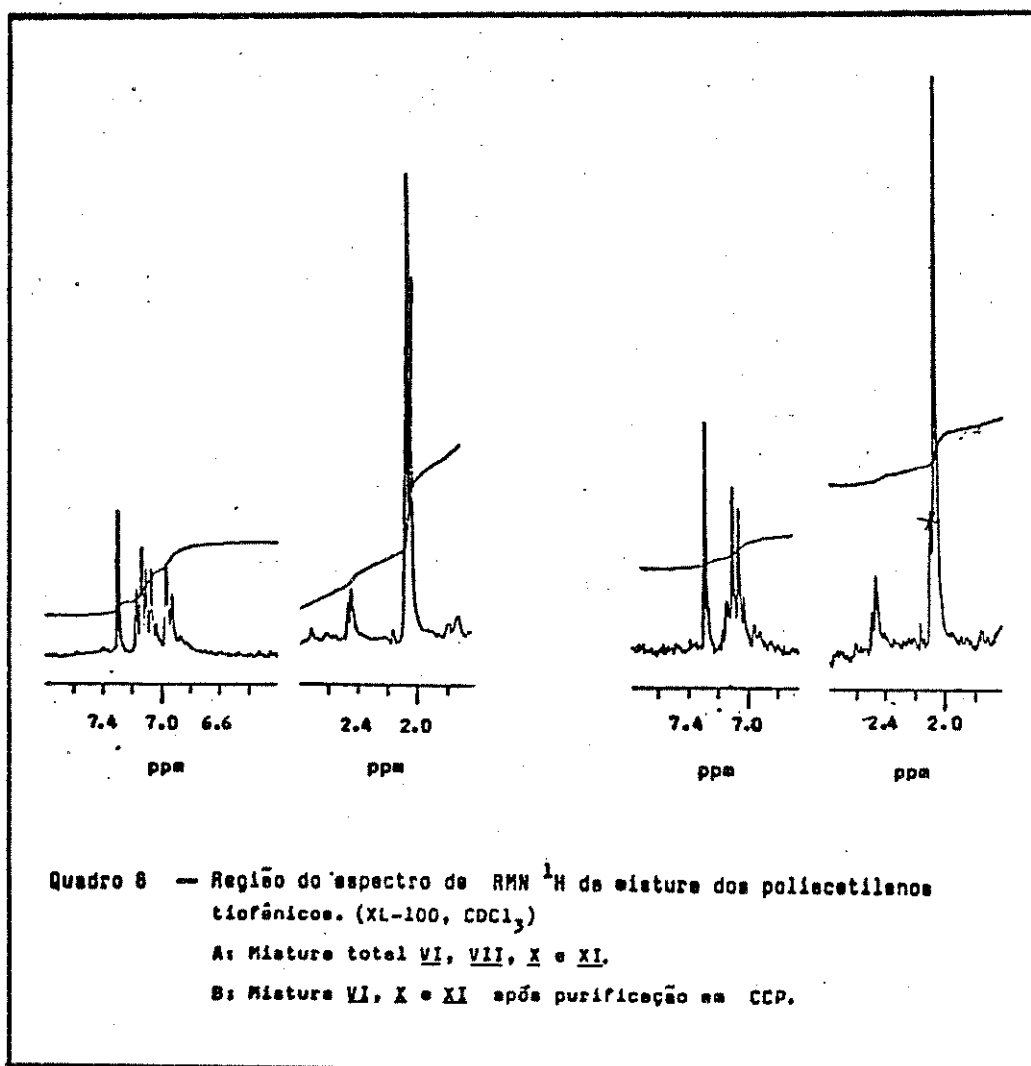
2.3.1.

ASPECTOS GERAIS DOS POLIACETILENOS TIOFÊNICOS

A principal característica nos espectros no ultravioleta (UV-4; UV-5; UV-6) dos poliacetilenos tiofênicos predominantes IV, V, VI, VII, VIII e IX, é que estes não apresentam as estruturas finas presentes na maioria dos poliacetilenos 4. A perda desta característica é devido a introdução do anel tiofênico no cromóforo.

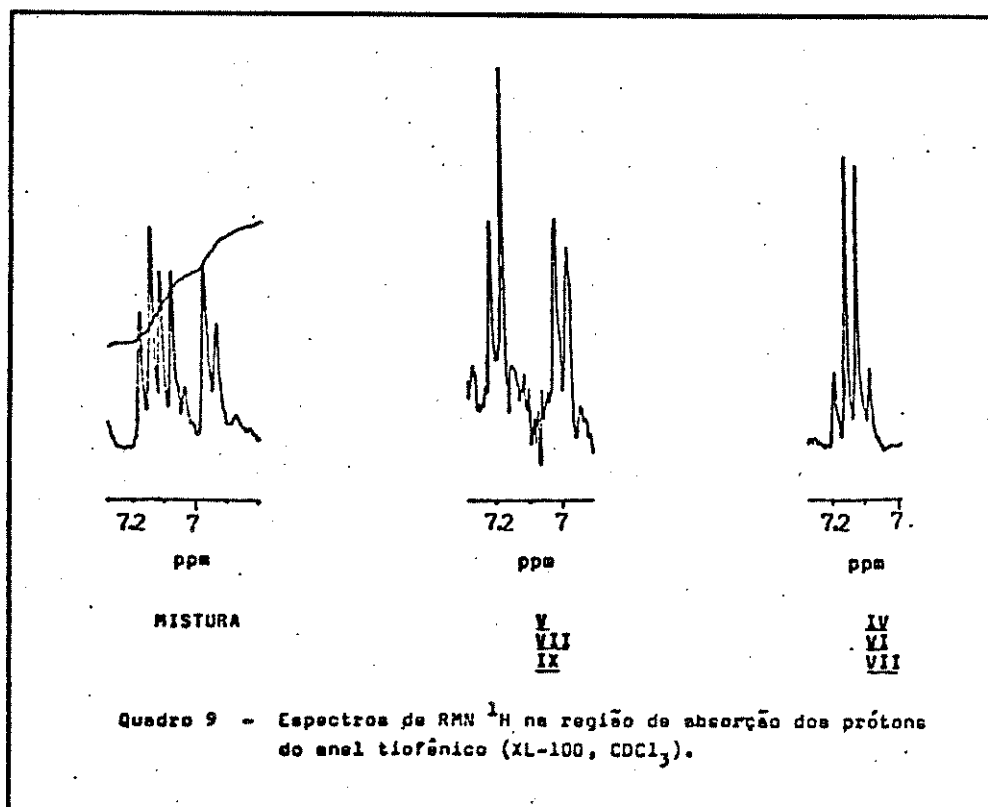
Freqüentemente, estes compostos apresentam uma absorção máxima larga sem qualquer separação típica das bandas. A ocorrência destes poliacetilenos em *P. virgatum*⁸ chamou a atenção quanto a provável presença nas espécies em estudo.

Uma vez detectado os poliacetilenos tiofênicos, só foi possível saber que se tratava de uma mistura complexa de poliacetilenos após a análise cuidadosa dos espectros de RMN ¹H das frações enriquecidas (Quadro 8), comparando-os com dados espectrais da literatura⁸.



Bohlmann e colaboradores ⁸ relataram que a mistura dos 5 poliacetilenos tiofênicos presentes na espécie *P. virgatum*, só pode ser completamente separada utilizando HPLC com fase reversa. Conforme mencionado anteriormente, neste trabalho limitou-se a testar diversas condições em cromatografia de camada delgada até obter os poliacetilenos puros.

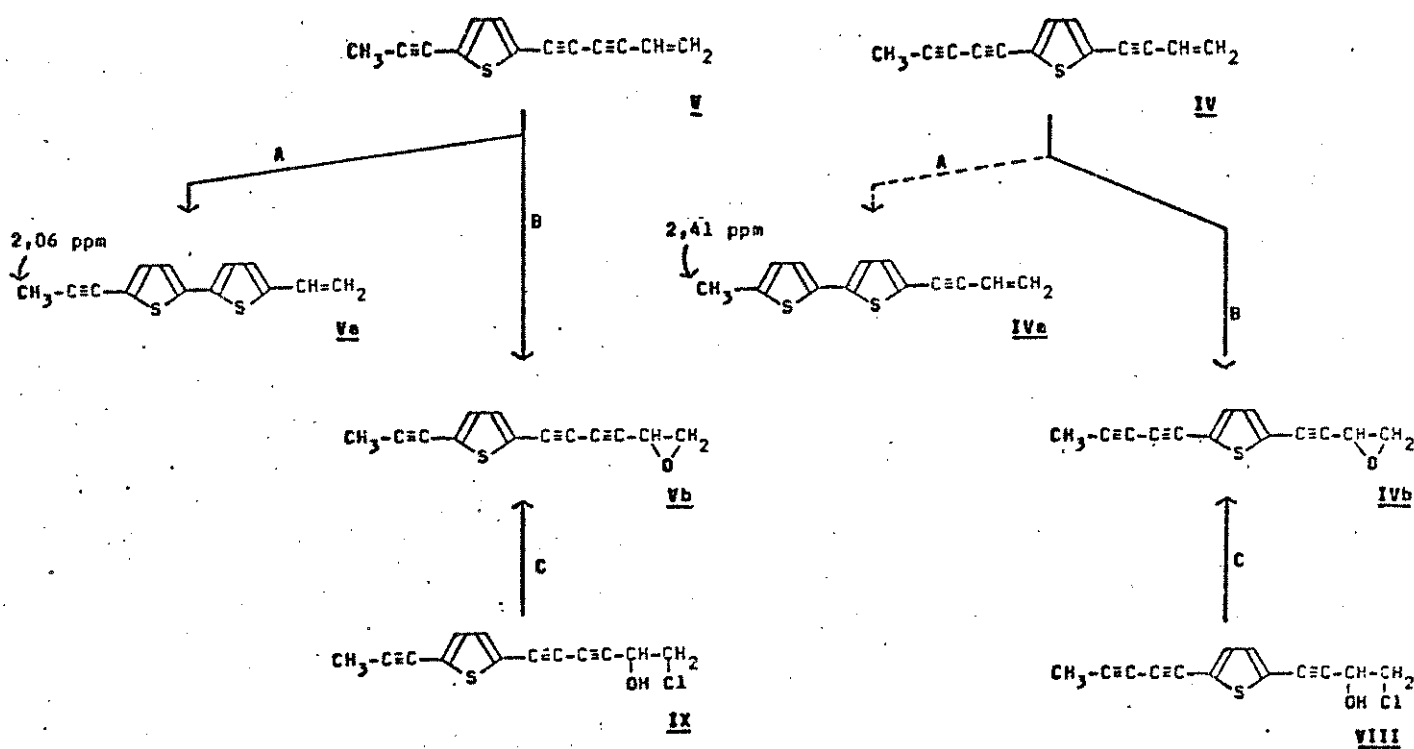
Estes poliacetilenos tiofênicos apresentaram características espectrais semelhantes e as correlações dos dados com as respectivas estruturas foram baseadas inicialmente por comparações com a literatura e posteriormente confirmados através de reações de interconversão. A principal diferença espectral é observada nos espectros de RMN ¹H, na região de absorção dos prótons do anel tiofênico (Quadro 9). Para os pares de poliacetilenos isolados (IV, V e VI, VII e VIII, IX) não estava claro qual espectro correspondia a qual estrutura.



2.3.2.

PROPOSTAS DE REAÇÕES DE INTERCONVERSÕES COM OS POLIACETILENOS TIOFÊNICOS

Foram propostas uma série de reações de interconversões para que através da análise dos espectros de RMN ^1H dos produtos obtidos, ficassem definitivamente esclarecidas quaisquer ambigüidades em relação às respectivas estruturas moleculares (Quadro 10).



Quadro 10. — Reações propostas para os poliacetilenos tiofênicos **IV**, **V**, **IX** e **VIII**.

(--) reação dependente da quantidade de material.

A primeira, seria a formação do segundo anel tiofênico a partir dos poliacetilenos IV e V. Os dados de RMN ^1H dos produtos formados permitiriam atribuir com segurança a localização exata das duas triplas ligações responsáveis pela formação do anel 64,65,66,67 esta reação foi bem sucedida com o poliacetileno V puro (Quadro 10 - seta A).

A segunda, seria a formação dos epóxidos partindo dos poliacetilenos IV e V puros. Os respectivos epóxidos foram conseguidos com baixíssimo rendimento e em quantidades insuficientes para análises espectrais (Quadro 10 - seta B). Os espectros no ultravioleta e as análises em CCD evidenciaram um comportamento característico para cada um deles em relação a feição espectral, assim como nos valores de $R_f(s)$ e coloração diferentes com isatina/ácido sulfúrico.

A etapa final seria a formação dos epóxidos ⁶⁵ partindo das cloroidrinas VIII e IX (Quadro 10 - seta C). A reação foi conseguida facilmente e em quantidades suficientes para análise espectral detalhada.

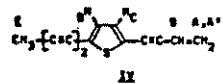
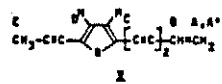
Com bases na informações dos epóxidos formados pelos dois caminhos confirmou-se claramente a atribuição do padrão dos prótons tiofênicos para as estruturas propostas.

2.3.3.

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURAS DOS POLIACETILENOS TIOFÊNICOS

O espectro de RMN ^1H (RP-4) do poliacetileno V apresentou os duplos dubletos relativos aos prótons tiofênicos H_C e H_D , centrados em 6,88 e 7,07 ppm ($J = 3,8$ Hz), respectivamente. Os prótons do grupo metil H_E ligado a tripla ligação apresentaram um singlete agudo e intenso centrado em 2,06 ppm e os prótons da dupla terminal H_A e H_B um conjunto de sinais na região de (5,50 - 6,00) ppm.

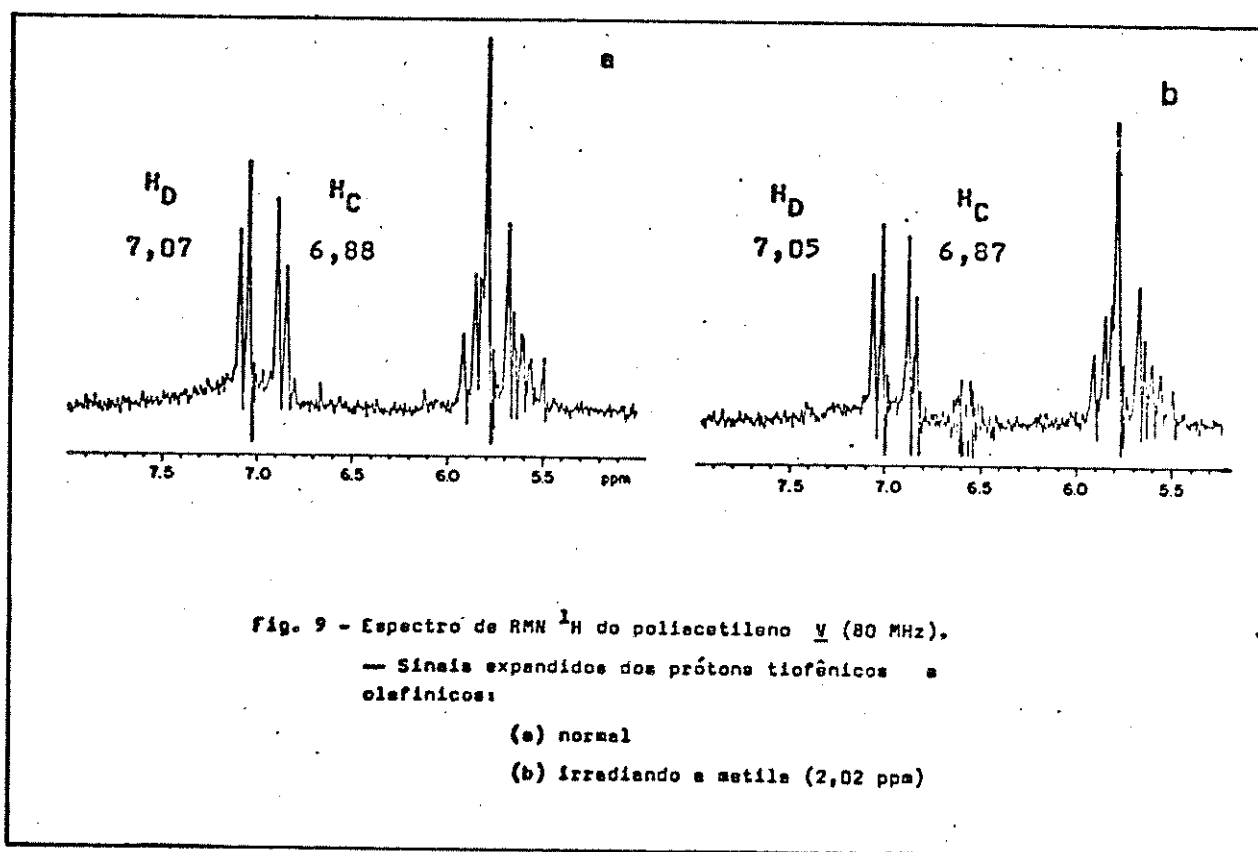
Os dados da literatura ^{68,69} para os poliacetilenos IV e V são contraditórios, como mostra a tabela 2.

	 IV		 V	
Lit.	68	69	71	69
H-A	5,80dd	5,66dd	5,40	5,55
H-A'	5,64dd	5,52dd	a	a
H-B	6,14dd	5,98dd	6,00m	5,90m
H-C	7,16 d	7,00 d	7,10d	6,82d
H-D	7,27 d	7,07 d	7,20d	7,03d
H-E	2,02 s	2,03 s	2,08s	2,07s
J				
A, A'	3,4	3,0		
A, B	19,0	18,0		
A', B	11,0	10,0		
C, D	3,4	4,0	3,8	3,8

Teb. 2 - Dados de RMN ^1H (Varian HA 100, CCl_4) dos poliacetilenos IV e V.

A atribuição dos sinais para o poliacetileno V foi baseada no artigo mais recente ⁶⁹, admitindo como sendo o valor mais provável, que posteriormente foi confirmado pelas reações já descritas.

Outra evidência experimental na atribuição dos prótons tiofênicos foi conseguida pela técnica de desacoplamento spin-spin. A irradiação na frequência de ressonância dos prótons metílicos provocou um pequeno deslocamento químico nos prótons do anel tiofênico, sendo que o deslocamento maior foi observado para o próton mais próximo aos prótons metílicos (Fig. 9).



O espectro no infravermelho (IV-2) apresentou absorção em 2220 cm^{-1} referente a deformação axial da ligação $-\text{C}\equiv\text{C}-$, coincidente com a região de absorção ($2260 - 2100$) cm^{-1} para os acetilenos dissustituídos assimétricos ⁷⁰. O modo de deformação axial

da ligação $-C=C-$ em dupla terminal conjugada resultou em uma banda de absorção de intensidade moderada em 1600 cm^{-1} . A deformação angular fora do plano do C-H olefínico foi observada em 965 e 925 cm^{-1} .

A obtenção do poliacetileno IV puro não foi conseguida, devida a dificuldade em isolá-lo inicialmente do poliacetileno V e em seguida do derivado do timol XIII. O processo de purificação foi então limitado à quantidade insuficiente de material para análise de RMN ^1H e infravermelho. Os melhores resultados de RMN ^1H (RP-3) forneceram o poliacetileno IV na presença do derivado do timol XIII e os valores de RMN ^1H do poliacetileno foram determinados por exclusão. A região de maior interesse, com os sinais de absorção referentes aos prótons do anel tiofênico, ficou mascarada pelos prótons aromáticos do derivado do timol XIII (Fig. 10).

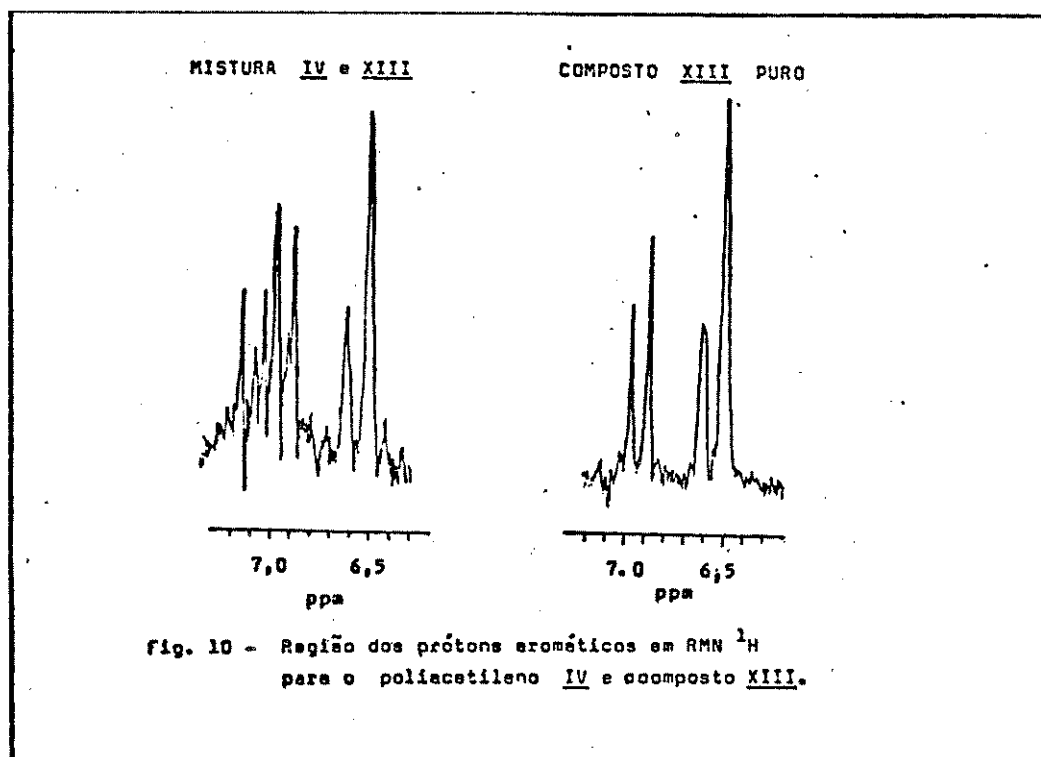
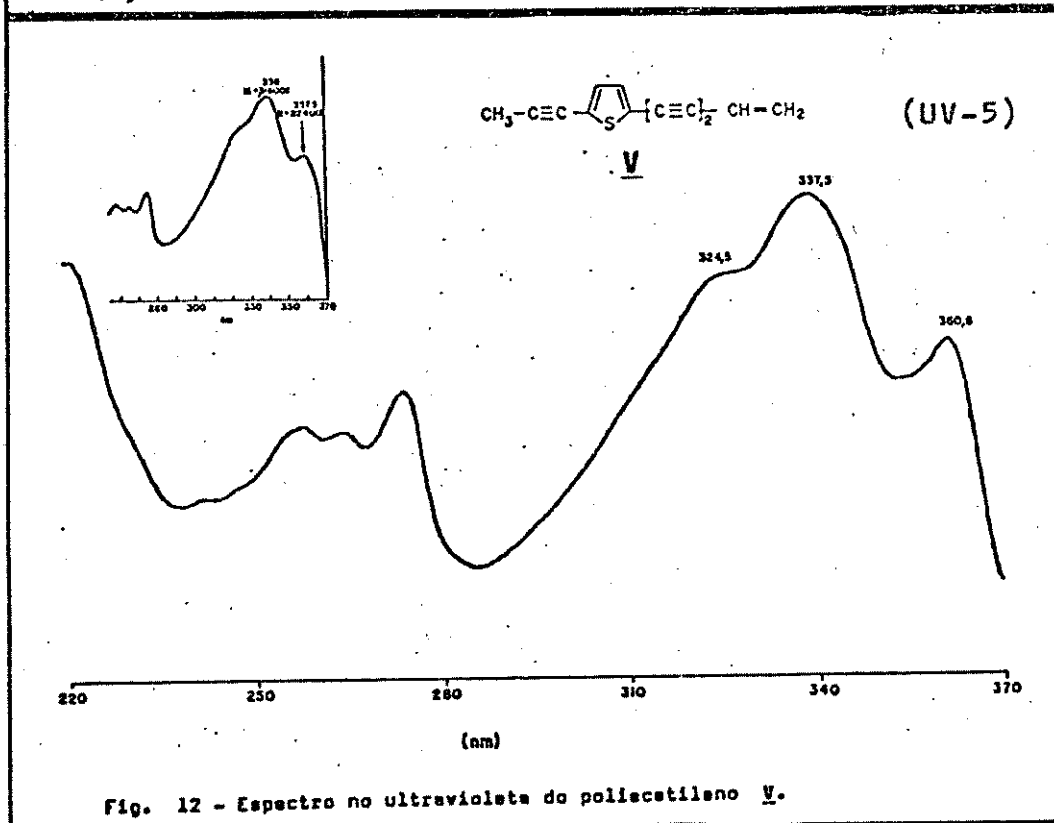
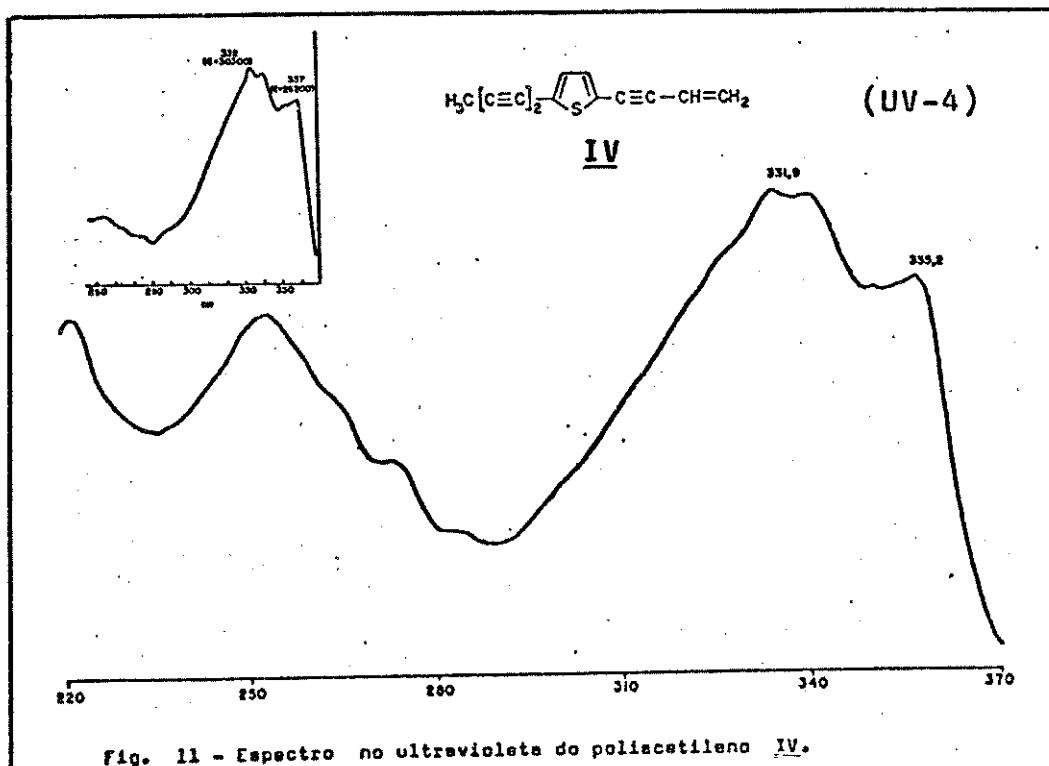


Fig. 10 - Região dos prótons aromáticos em RMN ^1H para o poliacetileno IV e composto XIII.

Os espectros no ultravioleta (UV-4; UV-5) dos poliacetilenos IV (Figura 11) e V (Figura 12) apresentaram feições espectrais idênticas aos da literatura ⁴, mostrando absorções máximas na região de 360,0 e 335,0 nm



Os espectros de massas (EM-2; EM-3) dos poliacetilenos IV e V são semelhantes, ambos com $M^{+•} = 196$ (100 %) e compatíveis com a fórmula molecular $C_{13}H_8S$. O pico com $m/z = 169$ (6 %) corresponde a perda do radical vinila ($M^{+•} - \cdot CH = CH_2$).

Os poliacetilenos tiofênicos polares VI, VII, VIII, IX, X, XI e XII isolados destas espécies não são facilmente separados em CCP. Frequentemente ocorrem numa mistura de pelo menos 3 poliacetilenos que podem ser detectados pelo espectro de RMN 1H da mistura bruta (Quadro 8). Os poliacetilenos VIII, IX e XII são facilmente polimerizados durante o processo de purificação, e ocorrem na presença de outras substâncias não acetilênicas com valores de $R_f(s)$ idênticos, mascarando o espectro de RMN 1H na região dos prótons alifáticos e aromáticos, assim como nos espectros no infravermelho (Fig. 13). As reações de epoxidação dos respectivos poliacetilenos permitiram comprovar a presença desta substância não acetilênica.

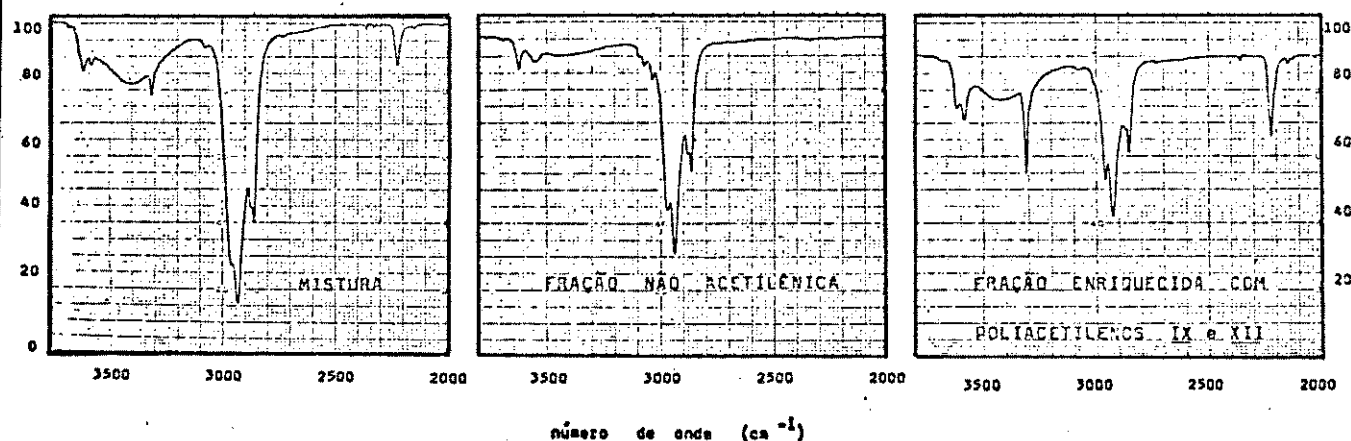
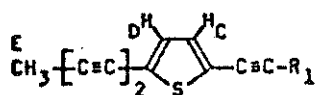


Fig. 13 - Processo de purificação dos poliacetilenos VIII, IX e XII acompanhado por IV.

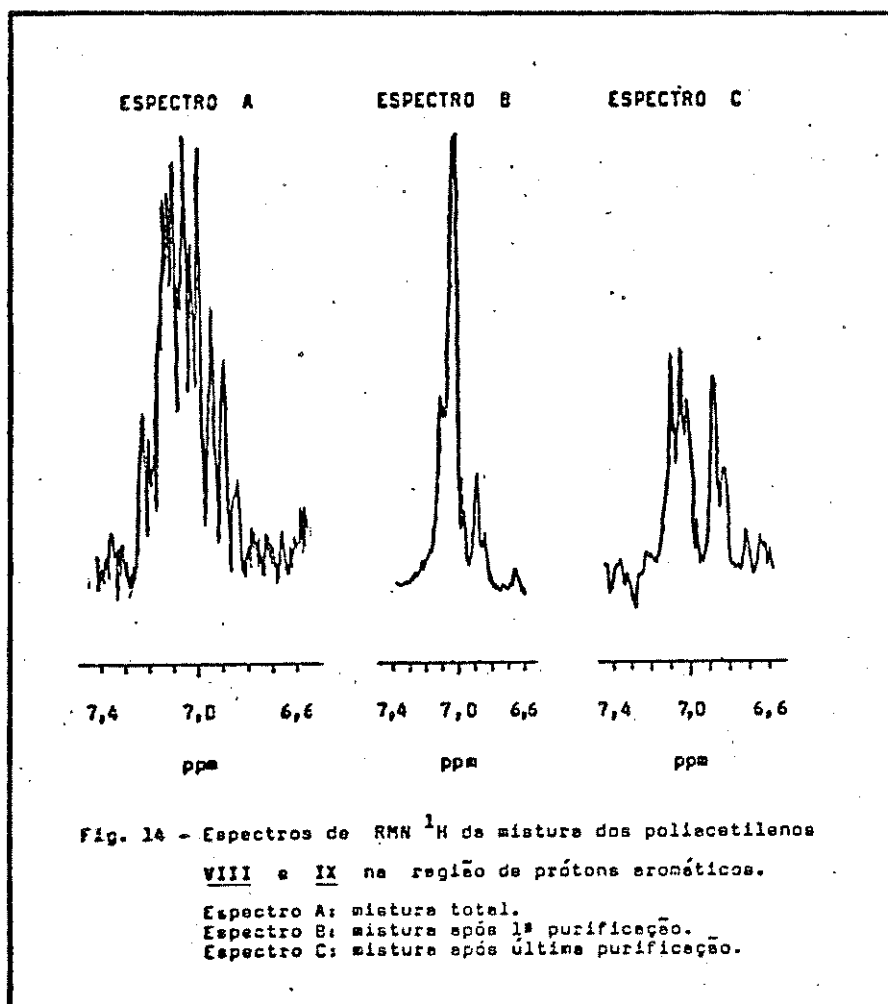
Bohlmann e colaboradores ^{62,69} sintetizaram uma série de derivados tiofênicos contendo o grupo 1,3 pentadiinil (Tabela 3) para os poliacetilenos isolados do gênero Echinops-Arten. Entretanto, poucas informações sobre os poliacetilenos contendo o grupo propiilnil (Tabela 2) existem na literatura, assim como a confirmação dos dados espectrais por síntese.



R ₁	B A CH=CH ₂	B A CH-CH ₂ O	CH-CH ₂ OH OH	CH-CH ₂ OAc OAc	CH-CH ₂ Cl OAc	CH-CH ₂ Cl OAc	CH-CH ₂ OAc Cl	CH-CH ₂ OH Cl	CH-CH ₂ OH OAc
H-A	5,52dd			4,16dd					
H-A'	5,66dd	2,89 d	3,67 d	4,38dd	4,33 m	2,87 d	3,71 m	3,69 d	4,35 m
H-B	5,98dd	3,44 t	4,62 m	5,77dd	4,87dd	3,44 t	5,72 m	4,72 t	5,70 m
H-C	7,00 d	7,00 d	7,13 d	7,04 d		7,00 d	6,95 d	6,95 d	6,99 d
H-D	7,07 d	7,06 d	7,27 d	7,09 d	7,07	7,06 d	7,02 d	7,11 d	7,14 d
H-E	2,03 s	2,04 s	2,03 s	2,03 s	2,04 s	2,04 s	2,02 s	2,05 s	2,05 s
J									
A,A'	3,0			12,0					
A,B	18,0	3,3	5,5	7,0	6,0	3,3		5,2	
A',B	10,0			4,0	7,0				
C,D	4,0	3,8	4,0	3,8		3,8	3,5	3,5	3,5

Tab. 3 - Dados de RMN ¹H dos poliacetilenos tiofênicos contendo o grupo 1,3 pentadiinil.
(lit. 69 e 62 - CCl₄, Varian HA 100).

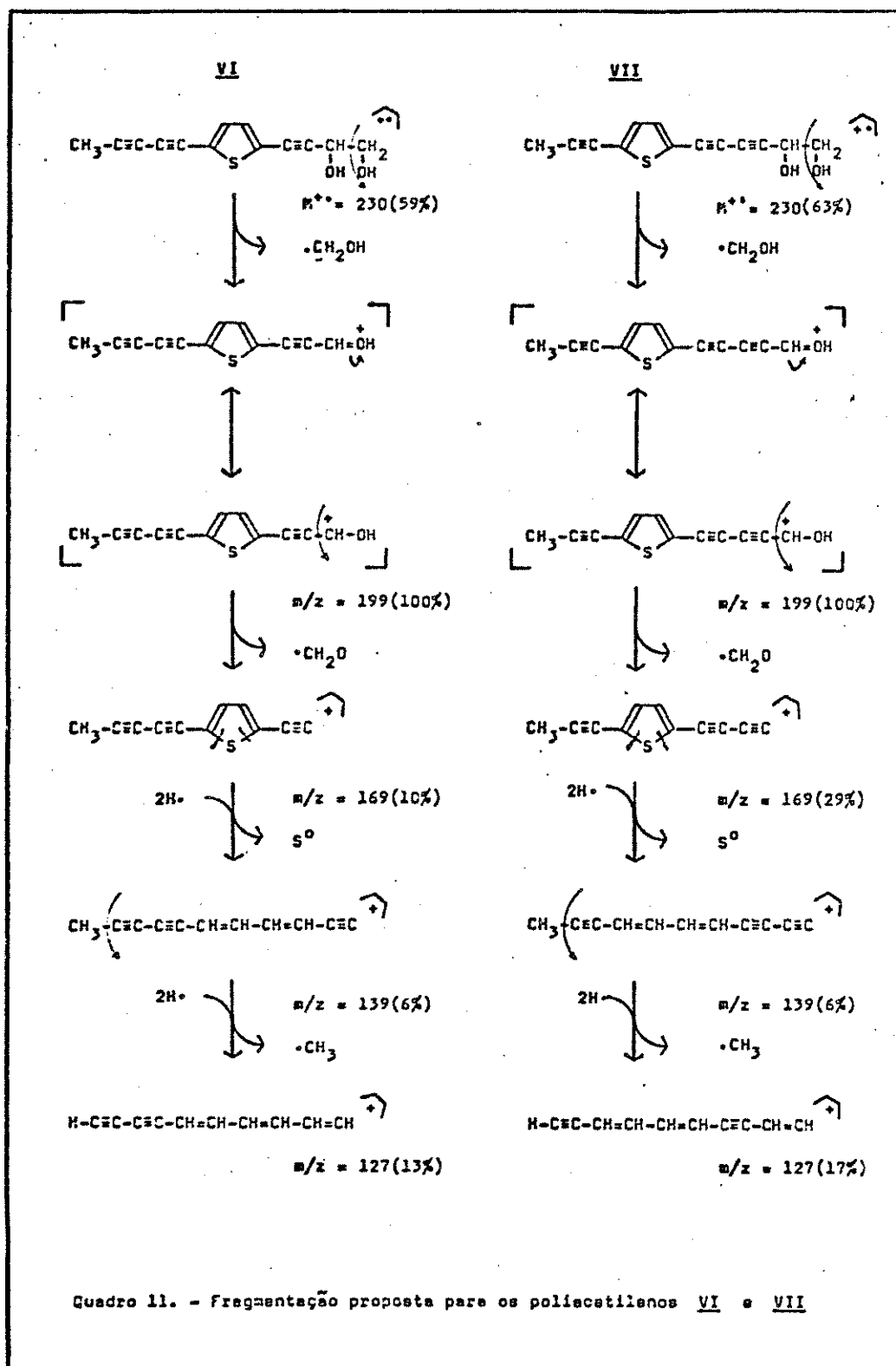
Os dados de RMN ^1H dos poliacetilenos VI(RP-5) e VII(RP-6); VIII(RP-7) e IX são bastante semelhantes. No espectro de RMN ^1H dos poliacetilenos VI e VIII o grupo metil é centrado em 2,05 e 2,04 ppm, respectivamente, em acordo com os dados da literatura para o resíduo 1,3 pentadiino (1,97 - 2,05) ppm. Entretanto, para o grupo metil no substituinte propinílico a posição é deslocizada para aproximadamente 2,10 ppm, como é observado nos poliacetilenos VII e IX (2,09 e 2,08 ppm respectivamente). Os espectros dos poliacetilenos VI e VII, na região relativa às absorções dos prótons da cadeia lateral $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ (H_A ~ 3,80 e H_B ~ 4,70 ppm), não estão bem resolvidos, e as constantes de acoplamento não puderam ser determinadas. Os poliacetilenos VIII e IX apresentaram nesta região um tripleto largo em 4,71 ppm ($J = 5,0$ Hz), referente ao próton H_B e um duplo dubleto definido em 3,62 e 3,65 ppm ($J = 5,0$ Hz) referentes aos prótons H_A . A região de absorção dos prótons do anel tiofênico apresentou o padrão característico a cada estrutura, com dublos dubletos centrados em 7,09 e 7,17 ppm ($J = 3,8$ Hz) para o poliacetileno VI; 6,90 e 7,18 ppm ($J = 3,8$ Hz) para o poliacetileno VII; e 6,97 e 7,05 ppm ($J = 3,8$ Hz) para o poliacetileno VIII, referentes aos prótons H_C e H_D , respectivamente. Entretanto, para o poliacetileno IX a atribuição só foi possível após uma análise cuidadosa dos espectros da mistura dos poliacetilenos. VIII e IX, devido a dificuldade em obtê-lo puro e em quantidade suficiente para análise espectral. Como mostra a sequência abaixo (Fig. 14) os prótons do anel absorvem em 6,87 e 7,05 (?) ppm ($J = 3,8$ Hz) para os prótons H_C e H_D , respectivamente.



Nos espectros no infravermelho dos poliacetilenos VI(IV-3), VII(IV-4), VIII(IV-5) e IX(IV-6) as vibrações de deformação axial da ligação -OH aparecem como uma banda larga na região de 3600 cm^{-1} e da ligação -C=C- como uma banda aguda na região de 2220 cm^{-1} .

Os espectros no ultravioleta (UV-6) dos poliacetilenos mostraram absorções máximas em 340 e 328 nm típicos para esta classe de poliacetilenos 4. As fórmulas moleculares $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}$ para os poliacetilenos VI(EM-4) e VII(EM-5); e $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{OSCl}$ para os poliacetilenos VIII(EM-6) e IX(EM-7) foram deduzidas dos espectros de massas. Para os poliacetilenos VI e VII o pico base foi formado pela perda de $-\text{CH}_2\text{OH}$, indicando o grupo hidroximetil terminal (Quadro 11) e para os poliacetilenos VIII e IX o pico base foi

formado pela perda de $-\text{CH}_2\text{Cl}$, indicando o grupo clorometil terminal (Quadro 12).

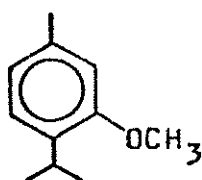
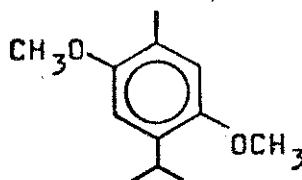


Apesar dos poliacetilenos X, XI e XII não terem sido isolados, foram claramente detectados através da análise espectral da mistura que os continham. Os poliacetilenos X e XI, presentes na mistura dos poliacetilenos VI, VII, X e XI da espécie *P. allopecuroides*, foram detectados através da análise da RMN ^1H , apresentando dois singletos na região de 2,50 ppm (Quadro 8). Apesar de não haver dados espectroscópicos adicionais e conclusivos, atribuímos como sendo do tipo X e XI, baseando-se exclusivamente nas características espectrais da RMN ^1H dos poliacetilenos isolados da espécie *P. virgatum*.

No espectro de RMN ^1H (RP-6) da mistura IX e XII observamos nitidamente na região de 2,50 ppm um singlete agudo, pouco intenso em relação aos prótons da metila do poliacetileno predominante, de acordo com o esperado para um próton acetilênico, atribuímos esta absorção ao poliacetileno XII. A presença do poliacetileno XII foi constatada mais uma vez após a reação de epoxidação da mistura IX e XII. O infravermelho do produto (IV-9) obtido mostra uma banda aguda e intensa em 3310 cm^{-1} , relacionada a vibração da deformação axial da ligação $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ dos acetilenos monossustituídos. (Geralmente esta banda ocorre na região de $3333 - 3267\text{ cm}^{-1}$ e é intensa, mais estreita do que as bandas de $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$ que participam de ligação hidrogênio e ocorrem nesta região ⁷⁰. Por outro lado o espectro de RMN ^1H (RP-12) continua apresentando um sinal agudo e bem definido em 2,50 ppm.

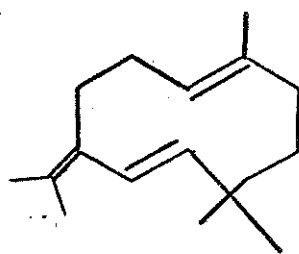
COMPOSTOS NÃO ACETILÊNICOS

As espécies estudadas apresentaram grande quantidade de derivados metoxilados do timol XIII e XIV. A concentração destes compostos nas raízes é bastante elevada, variando de (3 - 6)% em peso do extrato concentrado. Os dados espectrais (RMN ^1H , IV, UV e EM) dos compostos XIII(RP-17) e XIV(RP-18) estão em acordo com as estruturas propostas. A confirmação da estrutura XIII foi conseguida pela reação de metilação do timol XIIIa, conduzindo ao derivado idêntico ao natural.

XIIIXIV

O estudo de algumas frações que não continham poliacetilenos na espécie *P. allopecuroides* permitiu a detecção do humuleno XV. A complexidade da fração não permitiu o isolamento do humuleno puro, entretanto, a comparação dos dados espectrais de RMN ^1H , IV e EM com

os principais óleos essenciais de fórmula molecular $C_{15}H_{24}$, encontrados na família Compositae, permitiu atribuí-los ao α -humuleno XV.



XV

2.4. Reações elementares

Apesar da posição dos substituintes no grupo terminal dos poliacetilenos tiofênicos poder ser determinada por espectrometria de massas, algumas reações elementares também foram realizadas com sucesso, comprovando os dados espectrais, além de fornecerem dados concretos dos derivados tiofênicos obtidos.

2.4.1.

CLIVAGEM DOS POLIACETILENOS VI E VII COM PERIODATO DE SÓDIO

As reações de clivagem dos poliacetilenos VI e VII com periodato de sódio conduzindo aos respectivos aldeídos VIa e VIIa foram facilmente acompanhadas por espectroscopia no ultravioleta (UV-7), pois a presença do grupo -CHO conjugado ao restante da cadeia carbônica provocou um deslocamento batocrômico acentuado nos respectivos espectros (Fig. 15).

Os espectros de massas (EM-8; EM-9) dos aldeídos são semelhantes, com $M^{+•} = 198$, esperado para fórmula molecular $C_{12}H_6OS$ para ambos os casos. O pico em $m/z = 169$ corresponde a perda de massa relativo ao grupo -CHO terminal. Outros picos significantes foram observados em m/z 183 e 149. As únicas diferenças espectrais estão nas intensidades desses fragmentos e dois caminhos de fragmentação (Quadro 13) foram propostos:

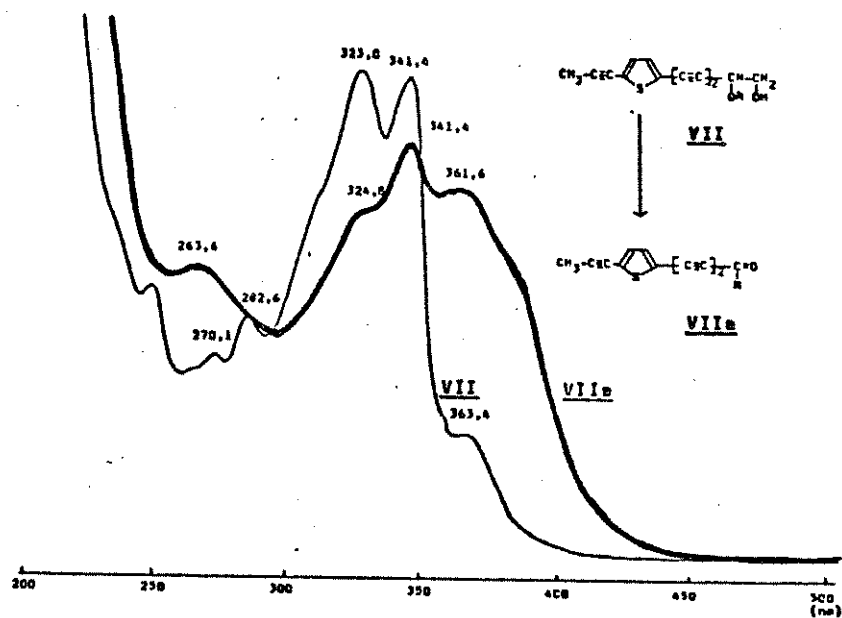
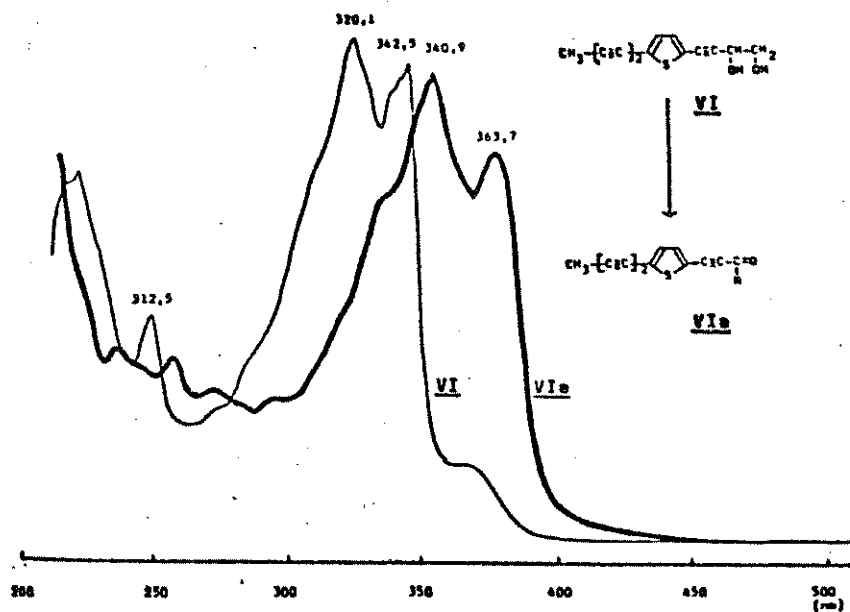
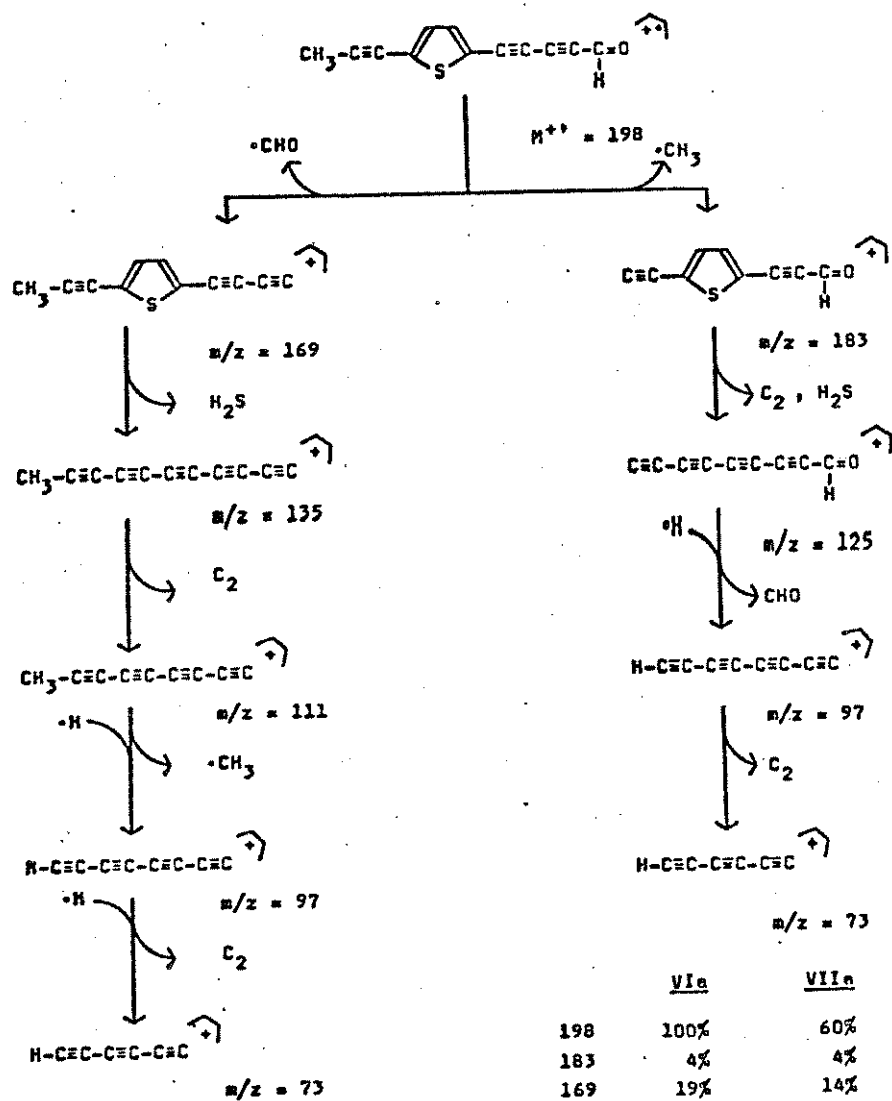


Fig. 15 - Espectro no ultravioleta dos poliacetilenos VI/VIa e VII/VIIa.

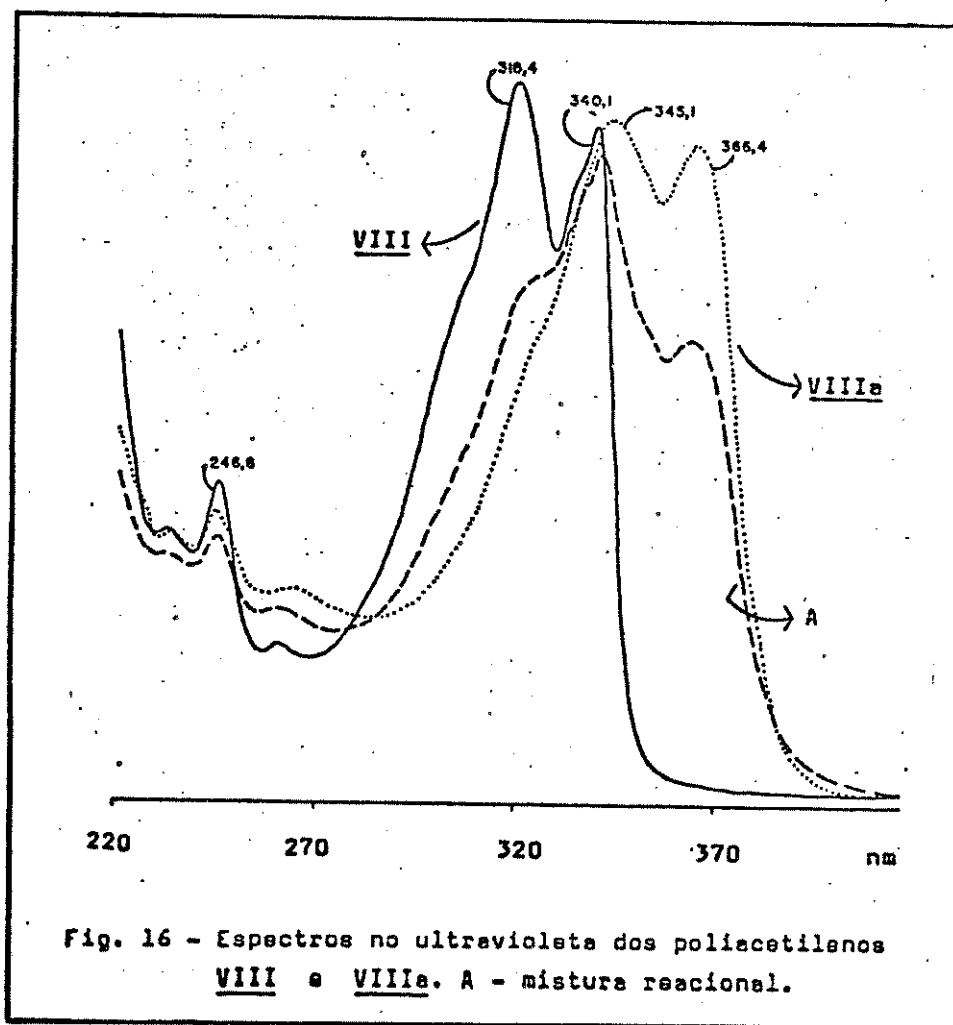


	<u>Via</u>	<u>VIIa</u>
198	100%	60%
183	4%	4%
169	19%	14%
149	16%	100%
135	1%	7%
125	10%	10%
111	3%	7%
97	4%	10%
93	6%	26%

Quadro 13 - Fragmentação proposta para os poliacetilenos Via e VIIa.

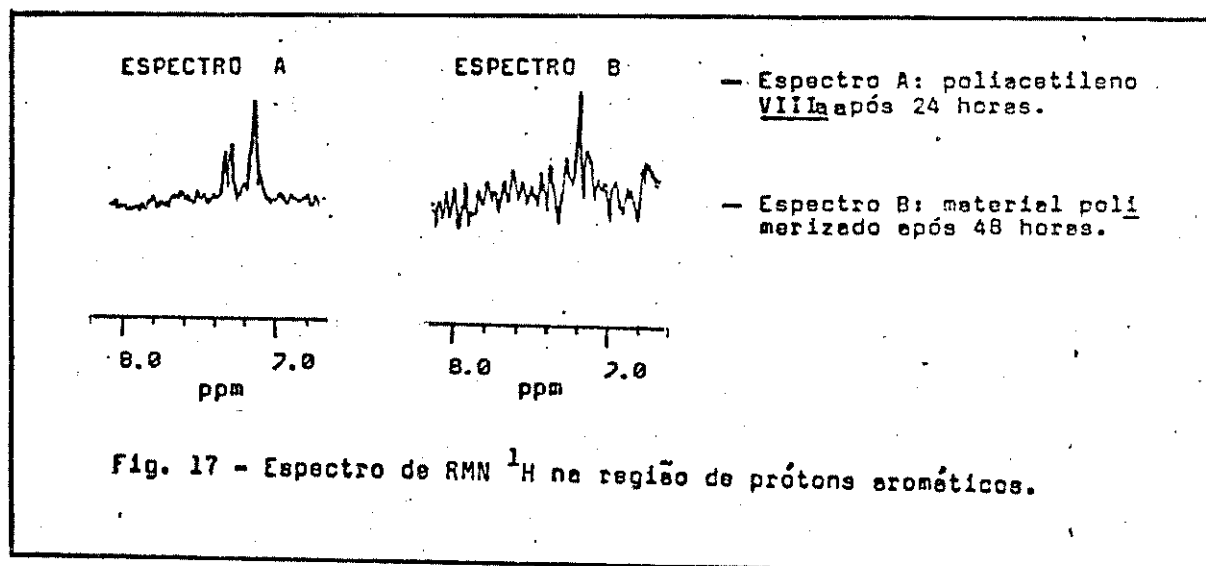
OXIDAÇÃO DO POLIACETILENO VIII COM ÓXIDO DE MANGANÊS ⁷²

Nos poliacetilenos VIII e IX a natureza dos grupos terminais é evidenciada pela presença de pico relativo ao fragmento $M^{+} - CH_2Cl$ no espectro de massas. Uma evidência adicional foi conseguida pela reação de oxidação do poliacetileno VIII com óxido de manganês, levando a cetona VIIIa esperada. O espectro de absorção no ultravioleta (UV-8) mostrou um deslocamento batocrômico (Fig. 16) de 28,5 nm devido a extensão da conjugação do sistema com a carbonila, com bandas de absorção máxima em 366,4 e 345,4 nm [lit. 72 - 364 e 343 nm].



O espectro de RMN ^1H (RP-8) apresentou um singlete agudo em 4,11 ppm (2H), referente aos prótons metilênicos vizinhos ao cloro. Tanto os prótons ligados ao anel tiofênico como os prótons metílicos absorvem em campo ligeiramente mais alto, com os dubetos centrados em 7,16 e 7,34 ppm ($J = 3,6$ Hz) e um singlete agudo em 2,08 ppm, respectivamente. Além disso, os espectros de RMN ^1H posteriores evidenciam na região dos prótons aromáticos a rápida decomposição do poliacetileno no intervalo mínimo de 24 horas (Fig. 17).

O espectro de massas (EM-10), com $M^{+} = 246$ (38 %) está de acordo com a fórmula molecular $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{OClS}$. O pico base $m/z = 197$ (100 %), corresponde a $M^{+} - \text{CH}_2\text{Cl}$, indicando o grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ terminal. Outros picos significantes foram observados em $m/z = 169$ (15 %), referente a $[197] - \text{CO}$ e $m/z = 183$ (12 %), referente a $[197 + \text{H}] - \text{CH}_3$.



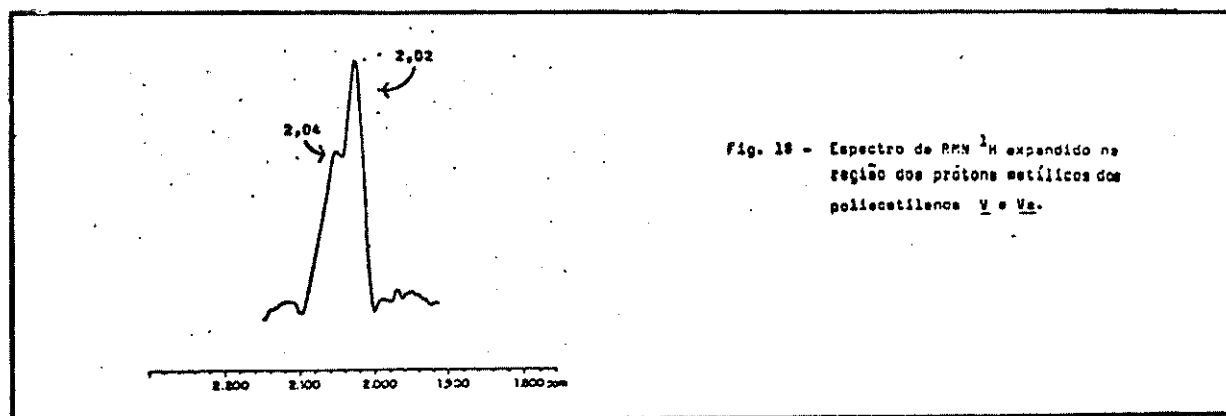
2.5. Reações de interconversões

2.5.1.

REAÇÃO DO POLIACETILENO V COM SULFETO DE SÓDIO

A reação do poliacetileno V com sulfeto de sódio 63,64,78 para introduzir o segundo anel tiofênico na molécula foi bem sucedida. Reagiu-se inicialmente o pentaino-eno I com sulfeto de sódio como reação exploratória na escolha das melhores condições experimentais. Observou-se que a influência do solvente, do pH, assim como a quantidade de água no meio reacional foram fatores determinantes para a formação do produto desejado.

A formação do poliacetileno Va promoveu uma alteração significativa no espectro no ultravioleta (UV-9) da mistura reacional, apesar de não ser observada nenhuma alteração em CCD. Através da análise em CCP, entretanto, foi possível separar duas frações da mistura. A fração constituída da mistura dos poliacetilenos V e Va cujo espectro de RMN ^1H expandido mostra nitidamente os deslocamentos químicos dos prótons metílicos centrados em 2,02 e 2,04 ppm, respectivamente (Fig. 18).



A faixa mais polar, constituída do poliacetileno Va puro, cujo espectro de RMN ^1H coincide com os dados da literatura 64,65, comprovando desta forma a posição exata da formação do anel tiofênico em relação a dupla terminal. O espectro de RMN ^1H (RP-9) apresenta um singlete agudo e intenso em 2,04 ppm, característico da metila ligada à ligação $-\text{C}\equiv\text{C}-$. Na região dos prótons olefínicos a formação do segundo anel próximo a dupla ligação alterou significativamente a absorção dos prótons. O próton olefínico situado no mesmo átomo de carbono ligado ao anel tiofênico sofreu um deslocamento químico acentuado devido ao efeito anisotrópico do anel, apresentando um duplo dublete em 6,68 ppm, na região dos prótons aromáticos. O próton olefínico trans ao anel, absorveu como um singlete largo em 5,08 ppm ($J_{\text{cis}} = 9,66 \text{ Hz}$) e o próton cis ao anel absorveu em campo mais baixo como dois singletos largos centrados em 5,46 ppm ($J_{\text{trans}} = 17,52 \text{ Hz}$). A complexidade na absorção dos prótons tiofênicos fez com que a atribuição fosse baseada exclusivamente nos dados da literatura 64.

O espectro no infravermelho (IV-7) também apresentou evidências na posição de formação do anel, baseando-se na deformação axial da ligação olefínica. A conjugação da dupla ligação com o anel tiofênico produziu uma banda de absorção intensa próxima a 1620 cm^{-1} , distinta da banda de absorção do composto de partida em 1600 cm^{-1} . A região de deformação axial da ligação $-\text{C}\equiv\text{C}-$, apresentou uma mudança significativa na intensidade desta banda, observando-se uma banda em 2210 cm^{-1} de intensidade fraca, comum aos monoacetilenos dissustituídos assimétricos.

2.5.2.

REAÇÃO DOS POLIACETILENOS IV E V COM AMCPB 75

A reação dos poliacetilenos IV e V para formação dos respectivos epóxidos foi conseguida com baixíssimo rendimento. Um estudo dos principais métodos de obtenção de epóxido mostrou que tanto o perácido, como o substrato, e o meio reacional influenciam na velocidade de reação, assim como no rendimento dos epóxidos formados.

Os poliacetilenos IV e V contém uma olefina monosubstituída e conjugada. A deslocalização dos elétrons π reduz a densidade eletrônica na ligação dupla e deve dificultar a velocidade de epoxidação 75,77. Por outro lado condições reacionais mais drásticas levariam à decomposição do poliacetileno.

Como se trata de poliacetilenos optou-se inicialmente por sistemas de epoxidação brandos, utilizando perácido do tipo AMCPB em diclorometano na presença de uma base fraca 75,76 como carbonato de sódio ou bicarbonato de sódio para remover o ácido carboxílico formado durante a reação. Em seguida, utilizou-se somente AMCPB na temperatura ambiente. Após várias tentativas foram estabelecidas as melhores condições reacionais utilizando: AMCPB em excesso/diclorometano e cerca de 8 horas de reação, mantendo a temperatura do banho à 55 °C. Na reação de epoxidação definitiva do poliacetileno V, o produto predominante não foi o epóxido Vb esperado. A qualidade dos espectros, assim como a indicação nítida de mistura (presença do epóxido Vb), impediu qualquer tentativa de elucidação de sua estrutura.

A quantidade irrisória dos epóxidos IVb e Vb formados na reação impossibilitou a análise por RMN ^1H e ^{13}C , restringindo-se

apenas as análises dos espectros no ultravioleta (UV-10; UV-11) e de massas (EM-12; EM-13), os quais forneceram evidências da formação dos produtos desejados. Os espectros no ultravioleta dos epóxidos IVb e Vb, assim como dos poliacetilenos precursores IV e V, apresentaram feições espectrais características, permitindo a diferenciação imediata entre eles (Fig. 19). A mistura dos epóxidos, ao contrário dos poliacetilenos tiofênicos estudados, foram facilmente separados em cromatografia de camada, apresentando $R_f(s)$ e coloração bem definidas após a nebulização com a solução de isatina/ácido sulfúrico (Fig. 20).

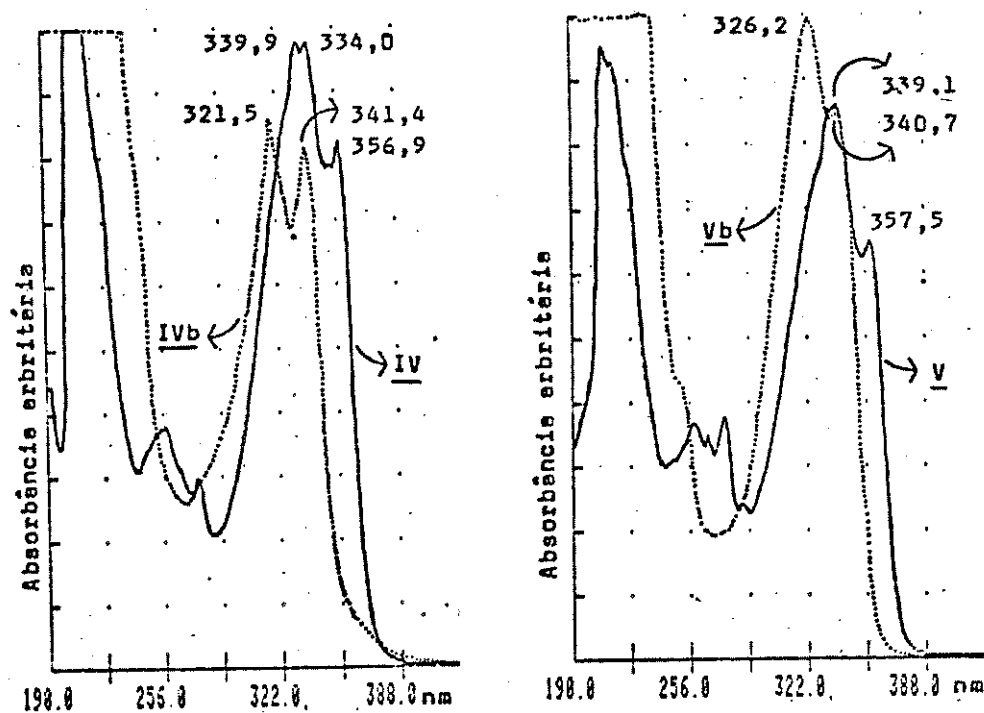
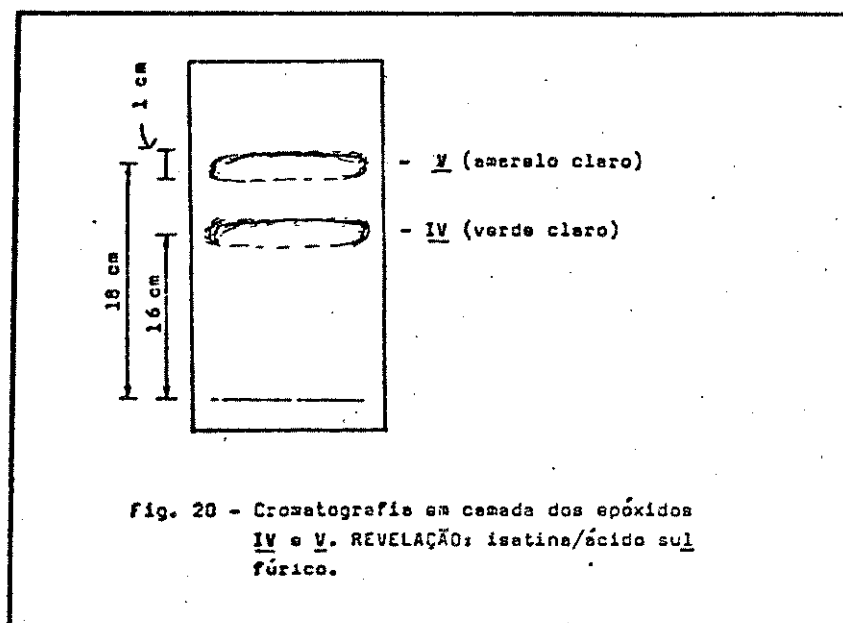


Fig. 19 - Espectros no ultravioleta dos poliacetilenos (IV, IVb) e (V, Vb).



2.5.3.

REAÇÃO DOS POLIACETILENOS VIII E IX COM HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO

Por outro lado as reações de epoxidação partindo das cloroidrinas VIII e IX forneceram facilmente os respectivos epóxidos IVb e Vb em quantidades suficientes para análise espectral detalhada.

No espectro de RMN ^1H (RP-10; RP-11) dos epóxidos, os prótons da cadeia lateral $\text{CH}-\text{CH}_2$ sofreram um deslocamento acentuado

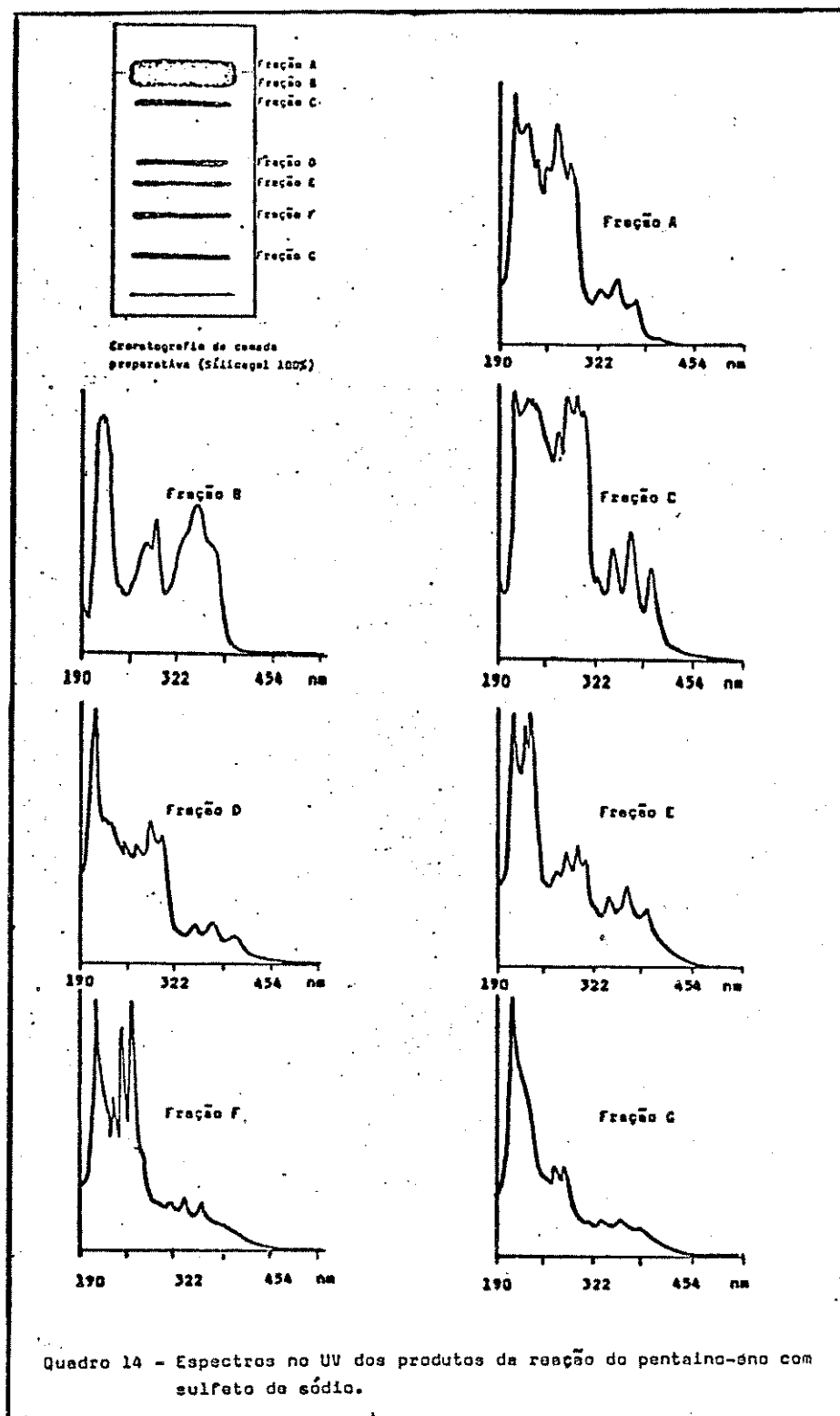
para campo alto. Os prótons H_A apresentaram um tripleto centrado em 3,36 ($J = 3,2$ Hz) e 3,42 ($J = 3,2$ Hz) ppm, enquanto que os prótons H_B apresentaram um dubleto centrado em 2,85 e 2,87 ppm, respectivamente. Os duplos dubletos que aparecem por volta de 7,00 ppm são típicos dos picos de absorção dos prótons tiofênicos nestas estruturas.

Os espectros no infravermelho (IV-8; IV-9) dos epóxidos, mostraram uma banda de fraca intensidade em 2220 cm^{-1} , referente a vibração de deformação axial da ligação $-C\equiv C-$. A deformação axial simétrica do anel epóxido, na qual todas as ligações expandem-se e contraem-se em fase, ocorre a 1250 cm^{-1} . Uma outra banda que aparece na região de $950 - 810\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C-C aumenta e a ligação C-O se contrai [lit. 70].

Os espectros de massas em ambos os casos apresentaram $M^{+} = 212$ de acordo com o esperado para fórmula molecular $C_{13}H_8SO$ e pico base com $m/z = 182$ ($M^{+} - CH_2O$).

2.4. Reação-teste do poliacetileno I com sulfeto de sódio 62,78

A reação-teste do pentaino-eno I com sulfeto de sódio levou a formação de poliacetilenos tiofênicos, fornecendo informações valiosas sobre reatividade do sistema e natureza dos produtos formados. A reação, acompanhada por ultravioleta, produziu predominantemente os poliacetilenos tiofênicos, juntamente com 7 outros poliacetilenos detectados em CCP (Quadro 14).

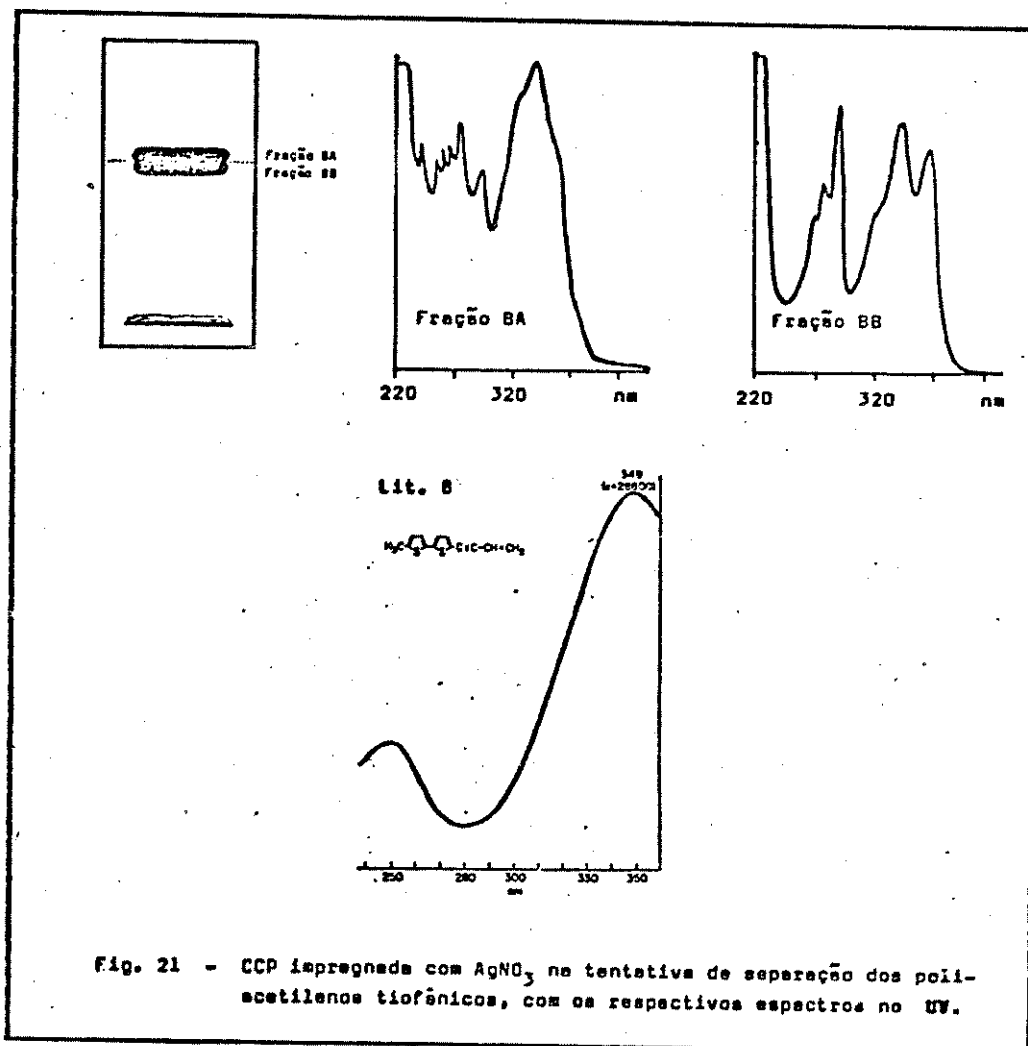


A fração B indicou a formação de 4 poliacetilenos tiofênicos, baseando-se na análise dos espectros de RMN ^1H e de massas. O espectro de massas da mistura de poliacetilenos sugeriu a

formação dos monos e bi-tiofênicos, indicados pelos picos com $M^{+} = 196$ e 230 , correspondendo as fórmulas moleculares $C_{13}H_8S$ e $C_{13}H_{10}S_2$, respectivamente.

O espectro de RMN 1H (RP-12) comprovou a formação do anel tiofênico pela absorção na região de $7,30 - 6,30$ ppm dos prótons pertencentes ao anel formado. A região de $2,00$ ppm, relativos aos prótons metílicos, forneceu a indicação dos 4 poliacetilenos tiofênicos provavelmente formados, com absorções em $2,02$; $2,06$; $2,08$ e $2,45$ ppm.

Todas as tentativas de isolar cada um deles fracassaram. Utilizando sílicagel impregnada com nitrato de prata (10 %), foi possível separar apenas os mono-tiofênicos dos bi-tiofênico (Fig. 21).



Os resultados obtidos com esta reação, também foram muito elucidativos quanto a observação do comportamento dos poliacetilenos bi-tiofênicos em cromatografia em camada. Conclui-se que estas substâncias são difíceis de serem detectadas e podem ser facilmente mascaradas numa análise cromatográfica do extrato bruto. Por esta razão a presença dos poliacetilenos bi-tiofênicos análogos aos isolados da espécie *P. virgatum*⁸, também pode ocorrer nas espécies estudadas, e de fato foi observado nos espectros de RMN ¹H da mistura dos poliacetilenos tiofênicos polares isolados das espécies *P. allopecuroides*, *P. balansae*, *P. lanatum* e *P. rugosum*.

Além dos poliacetilenos tiofênicos, a reação também forneceu outros produtos acetilênicos, caracterizados como tal através dos respectivos espectros no ultravioleta e pela fácil polimerização. Embora não se tivesse dados suficientes para elucidar completamente as estruturas, os espectros de RMN ¹H, IV e EM dos produtos Id, Ie e If, forneceram algumas informações úteis para um melhor controle da reação em estudo.

Os espectros de RMN ¹H dos produtos Id(RP-13), Ie(RP-14) e If apresentaram singletos agudos e intensos em 3,60 ppm (correspondendo a 6 prótons), característicos de grupos -OCH₃. A região de prótons olefínicos 4,5 - 6,5 ppm é bastante complexa. Na região esperada para grupo metil ligado a carbono acetilênico, aparecem dois singletos. Estes dados são coerentes para possível existência de estruturas isoméricas.

O espectro no infravermelho (IV-10; IV-11; IV-12) apresenta uma banda intensa em 2220 cm⁻¹, correspondente a vibração de deformação axial da ligação -C≡C-. As características vibracionais do sistema -C-O-C- para éteres vinílicos aparecem como uma banda intensa

em 1245 cm^{-1} , responsável pela deformação axial assimétrica do grupamento -C-O-C- e uma banda de intensidade moderada em 1095 cm^{-1} , responsável pela vibração assimétrica. A banda de deformação axial da ligação dupla -C=C- de éteres vinílicos ocorrem em 1650 cm^{-1} .

O espectro de massas (EM-14; EM-15; EM-16) tem como pico base o íon molecular $M^{+} = 194$, compatível com a fórmula molecular $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$. A ausência do fragmento $M + 2$ é uma indicação de que os produtos não são sulfurados.

Os espectros no ultravioleta dos produtos Id, Ie e If correspondem aos esperados para os cromóforos eno-tetraino-eno $4,72$, tetra-ino-dieno 4 e pentaino 4 , respectivamente.

Com base nestes dados conclui-se que na reação do pentaino-eno com sulfeto de sódio em metanol, formam-se também produtos resultantes de metanólise.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Métodos e aparelhos utilizados

Os espectros de absorção no ultravioleta foram medidos em solução de éter etílico (cubetas de 1 e 5 mm) nos aparelhos:

-- Spectronic 2000 Spectrophotometer System - The Bausch Lomb (Analytical System Division) (λ (nm) $\pm 0,1$ e $A \pm 0,001$).

-- DMS 100 UV-Visible Spectrophotometer - Intralab S.A.

Instrumentação Analítica.

A espectroscopia no ultravioleta foi utilizada na análise quantitativa, para estimar as concentrações dos poliacetilenos ao invés do procedimento normal de pesagem, devido a instabilidade destes compostos. A equação de Beer, $A = \epsilon \cdot c \cdot l$, adquire a seguinte forma, quando a concentração c for escrita em termos de massa.

$$m(\text{mg}) = A \cdot \text{MOL} \cdot V(\text{ml}) / \epsilon \cdot l(\text{cm})$$

onde: m = massa do poliacetileno numa certa solução (mg)

V = volume total da solução (ml)

A = absorvância da solução em λ

ϵ = absortividade molar do poliacetileno em λ

l = caminho ótico (cm)

MOL = peso molecular do poliacetileno

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em CCl_4 (CDCl_3 quando mencionado) nos aparelhos:

- Espectrofotômetro de RMN Varian - modelo XL-100
- Aw 80 - Brucker - Brucker Analytische Messtechnik-GMBH

Os deslocamentos químicos são dados em ppm ($\delta = 0$ ppm), usando TMS como referência interna e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz).

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em solução de CCl_4 (cubeta de NaCl de 1 mm) nos aparelhos:

- Perkin-Elmer - Infrared Spectrophotometer 399-B
- Perkin-Elmer - Infrared Spectrophotometer 1430

Os espectros de massas foram obtidos no aparelho:

- Massenspektrometer MAT 311 A - Varian MAT Bremen (70 eV)

Os valores de rotação ótica $[\alpha_D]$ foram determinados em CHCl_3 no polarímetro POLAMAT A - Polarímetro Automático de Rutina - Carl Zeiss (JENA).

3.1.1.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA OBTENÇÃO DOS ESPECTROS RMN ^1H e IV

- Purificação do poliacetileno em CCP, extraíndo-se a substância do adsorvente com ~5,0 ml de éter etílico e/ou tetracloreto de carbono..
- Eliminação do solvente em evaporador rotativo à temperatura ambiente até ~ 0,5 ml no caso de solventes protônicos.
- Adição de ~ 1,5 ml de tetracloreto de carbono, concentrando-se em seguida até ~ 0,3 ml sob fluxo de nitrogênio, repetindo-se o processo no mínimo 5 vezes.
- Preparação da amostra definitiva com eliminação total do solvente durante alguns segundos.
- Obtenção dos espectros de RMN ^1H e IV.
- Eliminação do solvente não protônico repetindo-se o processo anterior

3.2. MÉTODOS CROMATOGRAFICOS

3.2.1.

GERAL

Cromatografia em coluna:

FILTRANTE - Sílicagel 60 (tamanho da partícula 0,003 - 0,200 mm) - Merck

CONVENCIONAL - Kiesegel 60 (tamanho da partícula 0,063 - 0,040mm; 230 - 400 mesh ASTM) - Merck e Aluminiúmxid 90 aktiv neutral - Merck, na proporção de 1:1

Cromatografia em camada:

DELGADA (espessura = 0,25 mm)

Placas de vidro 5x20 cm cobertas com camada de sílicagel G e PF₂₅₄ na proporção 1:1 - Merck

PREPARATIVA (espessura = 1,0 mm)

Placas de vidro 10x20 e 20x20 cm cobertas com camada de sílicagel G e PF₂₅₄ na proporção 2:1 - Merck

Placas de vidro 10x20 e 20x20 cm cobertas com camada de sílicagel PF₂₅₄ e alumina na proporção de 2:1 - Merck

Placas de vidro 20x20 cm coberta com camada de sílicagel G e nitrato de prata (5%, 10%, 20%) - Merck

PREPARATIVA ACELERADA RADIALMENTE (espessura = 1,0 e 2,0 cm)

Placa de vidro circular (diâmetro = 12 cm) coberta com camada de sílicagel PF₂₅₄ com sulfato de cálcio (10%)

3.2.2.

MÉTODOS E CONDIÇÕES ESPECÍFICAS

SISTEMA A -

adsorvente: sílicagel/alumina na proporção 1:1, ativada à 100 °C durante 2 horas

eluente: éter de petróleo (30 - 34 °C)

temperatura do sistema: 0 °C

SISTEMA B -

adsorvente: sílicagel G e PF₂₅₄ na proporção 2:1 ativada
durante 2 horas à 100 °C.

eluente: éter de petróleo/éter etílico 4:1

temperatura do sistema: 0 °C

SISTEMA C -

adsorvente: sílicagel G e PF₂₅₄ na proporção 2:1 ativada à
100 °C durante 2 horas

eluente: éter de petróleo/éter etílico 100:1

temperatura do sistema: 0 °C

SISTEMA D -

adsorvente: sílicagel G e PF₂₅₄ na proporção 2:1 ativada à
100°C durante 2 horas

eluente: éter de petróleo/éter etílico 100:10

temperatura do sistema: 0 °C

Para visualização dos compostos foram empregados lâmpada de ultravioleta nos comprimentos de onda 254 e 266 nm; cuba com vapores de iodo; nebulização e aquecimento (quando necessário) com solução de isatina/ácido sulfúrico e/ou solução de metanol/ácido sulfúrico. Em alguns casos, a própria decomposição dos poliacetilenos em cromatografia de camada permitiu a visualização dos mesmos.

3.2.4.

ISOLAMENTO DOS POLIACETILENOS

A solução resultante da percolação das raízes, após ser concentrada aproximadamente 10 ml, foi submetida sucessivamente a cromatografia em coluna, cromatografia radialmente acelerada e finalmente cromatografia em camada preparativa com desenvolvimento contínuo ⁷². Cada etapa foi acompanhada por espectroscopia no ultravioleta, de tal forma que só aquelas frações contendo poliacetilenos eram submetidas à etapa subsequente. O grau de pureza dos poliacetilenos era avaliado pela análise cuidadosa dos espectros de RMN ¹H das frações resultantes.

3.3. *Pterocaulon allopecuroides*

COLETA DE MATERIAL

As raízes de *P. allopecuroides* foram coletadas nas proximidades do Campus da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Distrito de Barão Geraldo, em fevereiro de 1986.

EXTRAÇÃO

As raízes (690,5 g) foram lavadas com água, cortadas em pedaços e percoladas com éter etílico (4 litros) durante 200 horas, à 10 °C. Em seguida a solução foi filtrada e tratada com sulfato de sódio anidro, resultando em 2,6 litros de solução [Uma alíquota de 20 ml da solução etérea fornece 75,7 mg de resíduo quando evaporado até a secura], correspondendo a 9,8 g de material bruto.

COLUNA CROMATOGRÁFICA

A solução acima foi concentrada em evaporador rotativo à temperatura ambiente até ~ 10,0 ml e transferida para uma coluna de sílicagel 60 (40 g, $\phi_1 = 2,0$ cm), eluída com diclorometano e éter etílico, nas proporções indicadas na tabela 4.

Solvente	Volume (ml)	Fração	Composto
diclorometano	80	1e2	<u>I, IV, V, XIII</u>
diclorometano/éter retílico 3:1	125	3	<u>XIII</u>
diclorometano/éter etílico 1:1	125	4	
éter etílico	125	5	<u>VI, VII</u>
éter etílico/metanol 14:1	125	6	<u>XII</u>

Tab. 4 - Cromatografia em coluna "flash" das raízes P. ellopecurioides.

TRATAMENTO DAS FRAÇÕES 1 A 3

As frações 1 a 3 foram agrupadas (897,6 g) segundo os respectivos dados espectrais (RMN ^1H e UV). O material foi cromatografado em coluna de sílicagel 60 (40 g, $\phi_i = 2,0$ cm), eluído com hexano, aumentando-se progressivamente a polaridade pela adição de éter etílico. Foram recolhidas 26 frações de 50 ml cada uma (tabela 5) e agrupadas de acordo com o comportamento em CCD.

Solvente	Frações	Massa (mg)	Composto
hexano	1-3	612,85	<u>I, IV, V, XIII</u>
hexano/éter etílico 4,5:0,5	4-6	22,28	<u>XIII</u>
hexano/éter etílico 4:1	7-12	17,76	
hexano/éter etílico 3,5:1,5	13-18	72,32	
hexano/éter etílico 3:2	19-23	148,68	
hexano/éter etílico 1:1	24-26	13,76	

Tab. 5 - Cromatografia em coluna de fração 1 a 3.

PURIFICAÇÃO DA FRAÇÃO 1 A 3

As frações 1 a 3 combinadas (612,85 mg) foram novamente cromatografadas em coluna de sílicagel 60 (30 g, $\phi_1 = 1,7$ cm), eluída com hexano. Foram coletadas 15 frações de 10 ml cada uma, como mostra a tabela 6.

Solvente	Frações	Massa (mg)	Compostos
hexano	1-3	126,7	óleo incolor
hexano	4-5	3,2	
hexano	6	>0,5	<u>I</u>
hexano	7-8	>2,3	<u>I</u> , <u>V</u> , <u>IV</u>
hexano	9-12	70,8	<u>V</u> , <u>IV</u> , <u>XIII</u> (predominante)
hexano	13-15	198,0	<u>XIII</u>

Tab. 6 - Cromatografia em coluna da fração 1 a 3.

TRATAMENTO DA FRAÇÃO 5

Uma alíquota de 3 ml do total de 125 ml da fração 5 foi evaporada até a secura, resultando em 2,55 mg, totalizando 63,75 mg de material bruto. A fração foi concentrada à 1 ml em diclorometano e submetida imediatamente a CCDC nas seguintes condições:

Placa de sílicagel com 2,0 cm de espessura

Vazão do eluente: 5,0 ml/min

Eluente: gradiente diclorometano/éter etílico

Tempo de separação: 20 minutos

Foram recolhidas 4 frações de 50 ml cada uma, acompanhadas pelos respectivos espectros no ultravioleta. Somente as duas últimas frações apresentaram o cromóforo característico de poliacetilenos tiofênicos, portanto as frações foram agrupadas e denominadas de C-34 (40,5 mg).

PURIFICAÇÃO DA FRAÇÃO C-34

A fração C-34 foi novamente purificada na CCDC pelo sistema utilizado anteriormente, para obtenção de material puro para RMN ^1H . A análise minuciosa do espectro mostrou que se tratava de uma mistura complexa de poliacetilenos tiofênicos. A separação dos poliacetilenos predonimantes só foi conseguida em CCP com desenvolvimento contínuo (sílicagel; 8 horas) no eluente que apresentou a melhor separação (hexano/éter etílico 42:58), resultando nos poliacetilenos VI e VII.

Poliacetileno VI: 16,6 mg - mais polar

Poliacetileno VII: 19,0 mg - menos polar

TRATAMENTO DA FRAÇÃO 6

O espectro no ultravioleta da fração 6 bruta (124,9 mg) apresenta algumas bandas mascaradas e na região de 269 nm uma banda intensa e definida, característicos dos cromóforos poliinenos. A fração foi submetida a CCDC nas seguintes condições:

Placa de sílicagel com espessura de 2,0 mm

Vazão do eluente: 5,0 ml/min

Eluente: hexano/éter etílico

Tempo de separação: 15 minutos

Das 4 frações recolhidas (50 ml cada uma) somente a primeira apresentou o cromóforo característico de poliacetileno, denominada de C-1, enquanto que as demais foram agrupadas com base nos espectros no ultravioleta e nas CCD, resultando na fração C-34.

PURIFICAÇÃO DA FRAÇÃO C-1

A fração C-1 (3,7 mg) foi purificada em CCP (5x20 cm, 1 mm, 3 horas) eluída em hexano/éter etílico 4:6, obtendo-se uma única mancha escura sob irradiação da lâmpada de ultravioleta. Este poliacetileno teve sua estrutura III parcialmente elucidada, baseando-se apenas no espectro no ultravioleta, característico do cromofóro triino-dieno.

Poliacetileno III: < 0,5 mg

3.4. *Pterocaulon balansae*

(COLETA I)

COLETA DE MATERIAL

As raízes foram coletadas nas proximidades do Campus da Universidade de Campinas, Distrito de Barão Geraldo, em agosto de 1986.

EXTRAÇÃO

As raízes foram lavadas, cortadas em pedaços (1,3 kg) e percoladas com 5 litros da mistura éter de petróleo/éter etílico 2:1 durante 20 dias à 10 °C. Em seguida a solução foi filtrada e tratada com sulfato de sódio anidro, resultando em 4,2 litros de solução. A solução foi concentrada em evaporador rotativo à temperatura ambiente até aproximadamente 30 ml, resultando em 4,27 g de extrato bruto (15 ml da solução de 4,2 litros fornece 15,25 mg de material quando evaporado até a secura).

COLUNA CROMATOGRÁFICA

O material bruto das raízes concentrado foi imediatamente transferido para uma coluna de sílicagel (80 g, $\phi_1 = 3,5$ cm) eluída

com éter de petróleo/éter etílico como mostra a tabela 7.

Solvente	Volume (ml)	Fração	Compostos
éter de petróleo	50	1	óleo incolor
éter de petróleo	75	2	<u>I, IV, V, XIII</u>
éter de petróleo	70	3	<u>II</u>
éter de petróleo/éter etílico 1:1	80	4	<u>II</u>
éterretílico	50	5	
éter etílico/metanol 14:1	106	6	polimerização dos poliacetilenos

Teb. 7 - Cromatografia em coluna "flash" das raízes P. balansae.

TRATAMENTO DA FRAÇÃO 2

O espectro ultravioleta da fração 2 (150,2 mg) apresentou bandas intensas e finas, além de outras de menor intensidade indicativo de poliacetilenos. A fração foi submetida a CCDC nas seguintes condições:

Placa de sílicagel com espessura de 2,0 cm

Eluente: gradiente éter de petróleo/ éter etílico

Vazão do eluente: 5,0 ml/min

Tempo de separação: 20 minutos

Foram recolhidas 5 frações de 50 ml cada uma e pela análise dos espectros nos ultravioleta, somente a segunda fração continha poliacetilenos e foi denominada de C-2.

PURIFICAÇÃO DA FRAÇÃO C-2

A fração C-2 (51,7 mg) foi purificada em CCP desenvolvida continuamente em hexano durante 3 horas, resultando no aparecimento de 3 faixas escuras sob irradiação da lâmpada de ultravioleta, denominada em ordem crescente de polaridade como C-21, C-22 e C-23.

O espectro no ultravioleta da fração C-21 apresentou um conjunto de bandas intensas bem definidas na região de 200 - 450 nm, característico do cromóforo pentaino-eno I (~ 11,7 mg), enquanto que o da fração C-22 apresentou o cromóforo característico dos poliacetilenos tiofênicos IV e V, mas a análise do respectivo espectro de RMN ¹H mostrou tratar-se de uma mistura de poliacetilenos tiofênicos. A fração C-23 não continha poliacetilenos.

PURIFICAÇÃO DA FRAÇÃO C-22

Os poliacetilenos tiofênicos da fração C-22 foram submetidos a CCP eluída com hexano durante 5 horas. Foi necessário a retirada de 3 faixas, enriquecendo-se as faixas das extremidades com um determinado poliacetileno. Estas frações foram novamente recromatografadas até obter os poliacetilenos puros.

Poliacetileno IV: ~ 0,5 mg (mais polar)

Poliacetileno IV + V: ~ 2,5 mg

Poliacetileno V: ~ 1,8 mg (menos polar)

TRATAMENTO DAS FRAÇÕES 3 E 4 AGRUPADAS

Os espectros no ultravioleta das frações 3 e 4 indicaram uma banda aguda e intensa na região de 260 nm, ao lado de outras de menor intensidade, indicando a presença de poliacetilenos. Através dos resultados apresentados em CCD as frações foram agrupadas, resultando na fração 3/4 (~ 51,2 mg).

A fração 3/4 foi filtrada sobre sílicagel e a solução resultante submetida a CCPC nas seguintes condições:

Placa de sílicagel com espessura de 2 mm

Eluente: gradiente éter de petróleo/éter etílico

Vazão do eluente: 5,5 ml/min

Tempo de separação: 20 min

Foram recolhidas 6 frações de 60 ml cada uma, entre as quais apenas a quinta fração, denominada C-5 apresentou espectro no ultravioleta característico do pentaino II

Poliacetileno II: < 9,0 mg.

PURIFICAÇÃO DA FRAÇÃO C-5

A fração C-5 (~ 7,0 mg) apresentou uma única mancha em CCD (éter de petróleo/éter etílico 4:1) sob irradiação da lâmpada de ultravioleta, mas com o revelador específico para terpenos foram observados outras duas manchas com valores de $R_f(s)$ bem distintos. A

fração foi submetida a nova CCP (10x20), resultando no poliacetileno II puro (~ 4,0 mg), responsável pelo cromóforo pentaino.

TRATAMENTO DA FRAÇÃO 6

A presença de poliacetilenos tiofênicos mais polares, indicada pelos espectros no ultravioleta, levou a alteração do procedimento a ser seguido. Uma alíquota de 1 ml desta fração foi evaporada até a secura, resultando em 8,12 mg, totalizando 852,6 mg de material bruto.

Com a presença de grande quantidade de material polimerizado no ponto de aplicação das CCD, a fração foi filtrada sob uma coluna de sílicagel (500 mg, $\phi_i = 1,0$ cm) e concentrada à aproximadamente 1 ml em diclorometano e submetida a CCPC nas seguintes condições:

Placa de sílicagel com espessura de 4 mm

Eluente: gradiente diclorometano/éter etílico

Vazão do eluente: 6 ml/min

Tempo de separação: 30 minutos

Foram recolhidas 7 frações conforme a polaridade do eluente utilizado, mas somente a quinta fração apresentou poliacetilenos cujo espectro no ultravioleta é característico dos cromóforos dos poliacetilenos tiofênicos.

PURIFICAÇÃO DA FRAÇÃO C-5

A purificação da fração C-5 (70 mg) em CCP utilizando como eluente hexano/éter etílico 4:1 com desenvolvimento contínuo durante 7 horas, levou a decomposição dos poliacetilenos.

3.6. *Pterocaulon rugosum*

COLETA DE MATERIAL

As raízes de *Pterocaulon rugosum* foram coletadas em setembro de 1986 nas proximidades de São Carlos (Ibitinga).

EXTRAÇÃO

As raízes (1,3 kg) foram lavadas, cortadas e percoladas com 4,5 litros de éter de petróleo/éter etílico 2:1, durante 20 dias à 10 °C. Em seguida a solução foi filtrada e tratada com sulfato de sódio anidro, resultando em 2,3 litros, contendo aproximadamente 4,4 g de material (o volume de 4 ml da solução contém cerca de 8,38 mg de material concentrado até a secura).

FRACIONAMENTO DO MATERIAL BRUTO

A solução acima foi concentrada em evaporador rotativo a temperatura ambiente até aproximadamente 10 ml e transferida imediatamente para uma coluna cromatográfica sílicagel ($\phi_1 = 3,5$ cm, 80g), eluída com éter de petróleo/éter etílico nas proporções mostradas na tabela 8.

Eluente	Volume (ml)	Fração	Composto	
éter de petróleo	100	1	<u>I, IV, V, XIII</u>	1,470g
éter de petróleo/éter etílico 4:1	175	2	<u>I, IV, V, XIII</u>	1,030g
éter de petróleo/éter etílico 1:1	175	3		50,0mg
éter de petróleo/éter etílico 3:7	100	4	<u>VIII, IX, XII</u>	115,0mg
éter etílico	80	5	<u>VIII, IX, XII</u>	85,0mg
éter etílico/metanol 98:2	100	6		231,0mg

Tab. 8 - Cromatografia em coluna "flash" das raízes de P. rugosum.

TRATAMENTO DAS FRAÇÕES 1 E 2

Os espectros no ultravioleta das frações 1 e 2 respectivamente, apresentaram características análogas aos poli-acetilenos anteriormente estudados. As frações agrupadas (~ 2,5 g) foram concentradas até aproximadamente 2 ml e submetidas imediatamente a cromatografia de coluna, nas seguintes condições:

Adsorvente: sílica gel/alumina 1:1 (80 g)

Eluente: éter de petróleo destilado

Fluxo do eluente: 24 gotas/min

Tempo de eluição: 7 horas

Foram recolhidas 40 frações de 5-6 ml cada uma, que em seguida foram agrupadas segundo os dados dos respectivos espectros no ultravioleta e análise por CCD, como mostra a tabela 9.

Compostos	Frações
A (terpenóides, <u>I</u>)	1-3
B (<u>I</u>)	4-7
C (<u>I</u> , <u>V</u>)	8-10
D (<u>V</u> predominante, <u>IV</u>)	11-22
E (<u>V</u> , <u>IV</u>)	23-30
F (<u>IV</u> , <u>XIII</u>)	31-32
G (<u>XIII</u>)	33-36
	37-40

Obs. A fração 1-3 apresenta -937,1 mg de óleo incolor.

Tab. 9 - Cromatografia em coluna das frações 1 a 2 agrupadas.

PURIFICAÇÃO APÓS A CROMATOGRAFIA EM COLUNA

As 6 frações contendo poliacetilenos foram purificadas em CCP com desenvolvimento contínuo no sistema A. As frações D, E e F o resultado da separação não foi satisfatório, sendo necessário a retirada de 3 faixas. As faixas das extremidades foram enriquecidas com um determinado poliacetileno e recromatografadas sucessivamente até obtê-los puros (Tabela 10), baseando-se exclusivamente na coloração observada nas laterais das placas após a nebulização com solução de isatina/ácido sulfúrico, na ausência de aquecimento.

FRAÇÃO	Nº DE PLACAS (20x20)	Composto
A	2	terpeno?, <u>I</u>
B	2	<u>I</u> , <u>V</u>
C	6	<u>I</u> , <u>V</u>
D	6	<u>V</u> , mistura <u>V</u> + <u>IV</u>
E	4	<u>V</u> , mistura <u>V</u> + <u>IV</u>
F	6	mistura <u>IV</u> + <u>XIII</u> , <u>XIII</u>
G	2	<u>XIV</u>

Tab. 10 - Poliacetilenos isolados em CCP.

TRATAMENTO DAS FRAÇÕES 4 E 5 AGRUPADAS

As frações 4 e 5 agrupadas (190,0 mg) conforme os resultados apresentados na CCD e pelos espectros no ultravioleta. A fração agrupada foi filtrada sob uma coluna de sílicagel e imediatamente transferida para CCPC nas seguintes condições:

Placa de sílicagel com espesura de 4,0 mm.

Eluente: gradiente éter de petróleo/éter etílico

Vazão do eluente: 6,5 ml/min

Tempo de separação: 45 minutos

Das 5 frações recolhidas (60 ml cada uma) somente a terceira fração apresentou espectro no ultravioleta característico do cromóforo relativo aos poliacetilenos tiofênicos e foi denominada de C-3.

PURIFICAÇÃO DA FRAÇÃO C-3

A fração C-3 (80,0 mg) foi submetida a CCD em vários sistemas de solventes, apresentando um conjunto de 3 manchas com valores de $R_f(s)$ próximos. A fração foi novamente submetida a CCPC nas seguintes condições:

Placa de sílicagel com espessura de 2,0 mm

Eluente: éter de petróleo/éter etílico 4:2

Vazão do eluente: 3,0 ml/min

Tempo de separação: 2 horas

A fração enriquecida com os poliacetilenos tiofênicos (44,3 mg) foi purificada em CCP com desenvolvimento contínuo (7 horas) eluídas com hexano/éter etílico 3,7:1,7.

Poliacetileno IX: 24,0 mg

Poliacetileno VIII: 10,0 mg

3.5. *Pterocaulon lanatum*

COLETA DE MATERIAL

As raízes foram coletadas na cidade de Americana, em março de 1987.

EXTRAÇÃO

As raízes foram lavadas, cortadas em pedaços (3,7 kg) e percoladas com 5 litros da mistura éter de petróleo/éter etílico (2:1) durante 5 dias à 10 °C. Em seguida o extrato foi filtrado, tratado com sulfato de sódio anidro e concentrado em evaporador rotativo à temperatura ambiente até aproximadamente 50 ml, correspondendo a 3,3 g de extrato bruto se fosse evaporado até a secura.

FRACIONAMENTO DO MATERIAL

A solução resultante foi concentrado até aproximadamente 2,0 ml e transferido imediatamente para uma coluna de sílicagel/alumina na proporção 1:1 (100 g, $\phi_i = 3,5$ cm) eluída com éter de petróleo/éter etílico em proporções determinadas (tabela 8) e seguida por análise cuidadosa em CCD, revelada com isatina/ácido

sulfúrico

Eluente	Frações	Massa (mg)	Volume (ml)	Composto
éter de petróleo	1	103,4	100	óleo incolor
éter de petróleo	2-4	743,5	5-6	óleo incolor
éter de petróleo	5-9	20,3	5-6	terpeno?
éter de petróleo	10-18	70,1	5-6	terpeno, <u>I</u>
éter de petróleo	19-25	101,3	5-6	<u>I</u> , <u>V</u>
éter de petróleo/éter etílico 50:3	26-30	154,0	30	<u>V</u> , <u>IV</u>
éter de petróleo/éter etílico 50:3	31-35	589,9	30	<u>IV</u> + <u>XIII</u> , <u>XIII</u>
éter de petróleo/éter etílico 5:1	36-46	974,5	50	<u>XIV</u>
éter de petróleo/éter etílico 5:1	47-48	30,9	70	<u>XIV</u>
éter de petróleo/éter etílico 2:3	49-50	20,3	70	?
éter de petróleo/éter etílico 3:2	51	53,7	125	<u>VIII</u> , <u>IX</u>
éter etílico	52	60,3	250	<u>VIII</u> , <u>IX</u> , <u>XII</u>
éter etílico/metanol 100:3	53	187,0	250	?

Tab. 111 - Cromatografia em coluna das raízes P. linnatum.

PURIFICAÇÃO DAS FRAÇÕES CONTENDO O POLIACETILENO PENTAINO-ENO I

As frações (10 a 18) e (19 a 25) enriquecidas com o poliacetileno pentaino-eno I foram purificadas separadamente em CCP com desenvolvimento contínuo (1 hora) no sistema A. (número de placas 20x20 cm, 1mm: 3 e 5 respectivamente).

Os poliacetilenos isolados foram submetidos a análise espectroscópica para verificação do grau de pureza.

Poliacetileno I: 27,1 mg

Poliacetileno V: 15,3 mg (menos polar)

Poliacetileno V + IV: 6,1 mg

PURIFICAÇÃO DAS FRAÇÕES CONTENDO OS POLIACETILENOS

IV e V

As frações (26 a 30) enriquecidas com a mistura de poliacetilenos tiofênicos IV e V foram purificados em CCP com desenvolvimento contínuo (2,5 horas) no sistema A. (número de placas 1mm, 20x20 cm: 8).

O resultado da separação não foi satisfatória, sendo necessário a retirada de 3 faixas, baseando-se exclusivamente na coloração observada nas extremidades após a nebulização com solução de isatina/ácido sulfúrico sem aquecimento. As frações resultantes foram analisadas imediatamente por RMN 1H para verificação do grau de pureza e recromatografadas no mesmo sistema até obter-se a pureza desejada.

Poliacetileno V: 30 mg

Poliacetileno IV + V: 6,1 mg

PURIFICAÇÃO DAS FRAÇÕES CONTENDO OS POLIACETILENO

IV E V NA PRESENÇA DO DERIVADO DO TIMOL XIII

As frações (31 a 35) foram cromatografadas várias em camada preparativa nas mesmas condições e procedimento anteriores. Mesmo assim o resultado da separação não foi satisfatório, sendo necessário a retirada de 3 faixas, enriquecidas com a mistura dos poliacetilenos IV e V, com a mistura do poliacetileno IV e o derivado do timol XIII e uma fração contendo uma grande quantidade do derivado do timol XIII puro.

Poliacetileno IV e V: 10,1 mg

Poliacetileno IV e derivado do timol XIII: 8,2 mg

Derivado do timol XIII: 324,5 mg

PURIFICAÇÃO DA FRAÇÃO 51 CONTENDO OS POLIACETILENOS

VIII, IX e XII

A fração 51 apresentou tanto no espectro no ultravioleta como nas CCD nebulizadas com a solução isatina/ácido sulfúrico comportamento nítido de poliacetilenos tiofênicos polares. A fração foi submetida a CCP com desenvolvimento contínuo (4 horas) no sistema B e as faixas foram retiradas após análise cuidadosa da coloração obtidas pelo revelador nas laterais da placa, quando necessário eram novamente recromatografadas até obtê-los puros.

Poliacetileno VIII: 8,7 mg (mais polar) na presença do poliacetileno
XII (~ 0,5 mg)

Poliacetileno IX: 6,5 mg

PURIFICAÇÃO DA FRAÇÃO 52 CONTENDO OS POLIACETILENOS
VIII, IX e XII

A fração 52 apresentou características idênticas à fração anterior e foi cromatografada e recromatografada nas mesmas condições anteriores, obtendo-se os seguintes poliacetilenos:

Poliacetileno VIII: 6,3 mg (mais polar) na presença do poliacetileno XII (~ 1,0 mg)

Poliacetileno IX: 3,5 mg (menos polar)

3.7. *Pterocaulon balansae*

(COLETA II)

COLETA DE MATERIAL

As raízes foram coletadas na cidade de Americana em novembro de 1987.

EXTRAÇÃO

As raízes frescas (1,8 kg) foram lavadas, percoladas com a mistura de éter de petróleo/éter etílico 2:1 durante 17 dias à 10 °C. Em seguida foi tratada com sulfato de sódio anidro e concentrada em evaporador rotativo à temperatura ambiente até 13 ml, correspondendo a 2,16 g de material se a solução fosse evaporada até a secura.

FRACIONAMENTO DO MATERIAL

A solução concentrada foi transferida imediatamente para uma coluna de sílicagel/alumina 1:1 (90 g, $\phi_1 = 3,5$ cm), eluída com éter de petróleo e éter etílico nas proporções indicadas na tabela 12.

Eluente	Frações	Volume (ml)	Massa (mg)	Compostos
éter de petróleo	1	50	198	óleo incolor
éter de petróleo	2-3	5-6	251	óleo inc., terpenos
éter de petróleo	4-8	5-6	70	terpeno, <u>I</u>
éter de petróleo	9-18	5-6	151	<u>I, IV, V</u>
éter de petróleo	19-25	5-6	325	<u>IV, V, XIII</u>
éter de petróleo	26-35	5-6	195	<u>XIII</u>
éter de petróleo/éter etílico 3:2	36-42	35	295	<u>XIV</u>
éter de petróleo/éter etílico 1:1	43-45	35	20	?
éter de petróleo/éter etílico 1:1	46-48	35	87	<u>VIII, IX, XII</u>
éter etílico	49-50	550	126	?

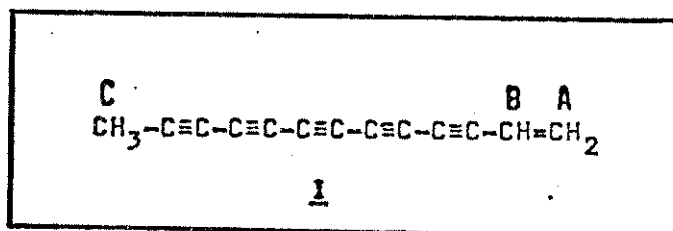
Tab. 12 - Cromatografia em coluna das raízes de P. belanense.

As frações contendo os poliacetilenos foram cromatografadas em camada preparativa nos sistemas A e B e as frações resultantes analisadas imediatamente por RMN ¹H. Quando necessário foram recromatografadas até obter-se os poliacetilenos separados. Os poliacetilenos VIII e IX isolados ainda continham uma pequena quantidade de compostos terpenóides que só foram eliminados após a reação de epoxidação em meio alcalino.

3.8.

Dados espectroscopicos dos poliacetilenos isolados

I - *Trideca-1-eno-3,5,7,9,11-pentaino*



RMN ^1H (RP-1): H - A 5,50 - 6,00 m 3H
 H - B]
 H - C 2,00 s 3H

UV (UV-1): $\lambda_{\text{máx}}$ 256,7; 267,2; 285,9; 329,1; 351,8; 379,3;
 410,8 nm

(lit. 4): Quadro 4

(lit. 47): $\lambda_{\text{máx}}$ 251,5(69); 256,5(79); 264,0(100);

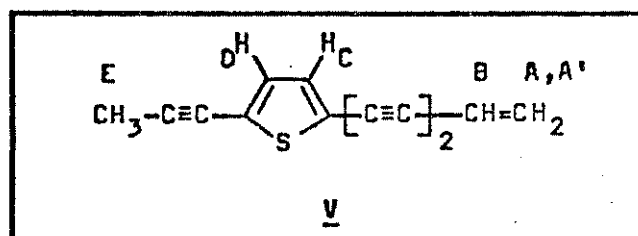
270,0(86); 285,5(84); 327,5(1,5); 351,0(2,0);
377,0(2,0); 409(1,5)

EM (EM-1): $M^{+} = 162(100 \text{ X})$; $M^{+} - -CH=CH_2 = 135(20 \text{ X})$

(lit. 47): $M^{+} = 162$

IV (IV-1): $-C\equiv C-$ 2100; 2180; 2210; 2240 cm^{-1}
 $-CH=CH_2$ 930; 960; 1865 cm^{-1}
 $-CH_3$ 2910 cm^{-1}

V - 2-(hexa-5-eno-1,3-diinil)-5-(propa-1-inil)-tiofeno



RMN ¹H (RP-4):

H - A	5,4 - 6,0	m	3H
H - B			
H - C	6,88	d	1H (J = 3,8)
H - D	7,07	d	1H (J = 3,8)
H - E	2,06	s	3H

(Lit. 69): Quadro 4.

UV (UV-5): $\lambda_{\text{máx}}$ 362,0; 338,0; 321,3; 276,0; 265,3; 257,3 nm

(Lit. 69): $\lambda_{\text{máx}}$ 360,5; 339,0; 324,0 nm (ϵ = 23100; 28000; 22600)

IV (IV-2):

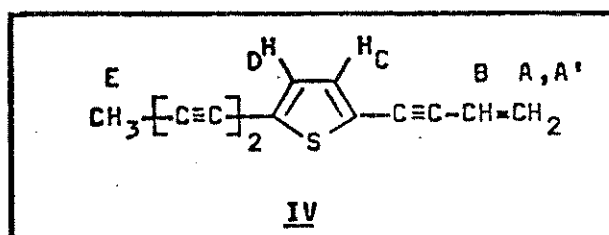
-C≡C-	2230; 2200; 2140; 2040 cm ⁻¹
-CH=CH ₂	1850; 1605; 965; 925 cm ⁻¹

(lit. 69): $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 2245; 2215; 2150; 2060 cm^{-1}
 -CH=CH_2 975; 935 cm^{-1}

EM (EM-3): $\text{M}^{+}\cdot = 196(100 \%)$; $\text{M}^{+}\cdot - \text{CH=CH}_2 = 169(6 \%)$

(lit. 69): $\text{M}^{+}\cdot = 196(100 \%)$; $\text{M}^{+}\cdot - \text{H} = 195(27 \%)$; $\text{M}^{+}\cdot - \text{C}_2\text{H}_2$
 $= 170(2 \%)$; $\text{M}^{+}\cdot - \text{SH} = 163(2 \%)$; $\text{M}^{+}\cdot - \text{CS} = 152(2,1$
 $\%)$; $152 - \text{H} = 151(4,5 \%)$; $151 - \text{H} = 150(3,1 \%)$;
 $195 - \text{CS} = 151(4,5 \%)$

IV - 2-(buta-3-eno-1-inil)-5-(penta-1,3-diinil)-tiofeno



RMN ¹H (RP-3):

H - A	}	5,50 - 6,00	m	3H
H - B				
H - C	6,88	d	1H	(J = 3,8)
H - D	7,07	d	1H	(J = 3,8)
H - E	2,06	s	3H	

(lit. 68, 69):

IV (lit. 69):

-C≡C-	2250; 2210; 2170 cm ⁻¹
-CH=CH ₂	970; 930 cm ⁻¹

UV (UV-5):

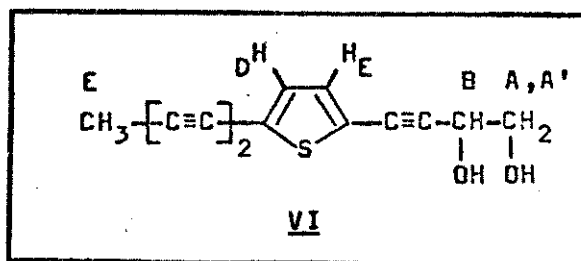
λ _{max}	355,2; 331,9; 324,0 nm
------------------	------------------------

(lit. 69): λ_{max} 357,0; 351,5; 340,0; 333,5 nm (ϵ =
28500; 27000; 31400; 32000)

EM (EM-3): $M^{+} = 196(100 \text{ \%})$; $M^{+} - \text{CH}=\text{CH}_2 = 169(7 \text{ \%})$
 $M + 2 = 198(7 \text{ \%})$

(lit 69): $M^{+} = 196(100 \text{ \%})$; $M^{+} - \text{H} = 195(22 \text{ \%})$; $M^{+} - \text{SH} =$
 $163(76 \text{ \%})$; $M^{+} - \text{C}_5\text{H}_3 = 133(7 \text{ \%})$; $M^{+} - \text{C}_4\text{H}_2 = 146$
 $(7,6 \text{ \%})$; $M^{+} - \text{CS} = 152(5 \text{ \%})$; $195 - \text{C}_2\text{H}_2 = 169$
 $(6,1 \text{ \%})$; $152 - \text{C}_2\text{H}_2 = 126(17 \text{ \%})$; $152 - \text{H} = 151$
 $(12 \text{ \%})$; $151 - \text{H} = 150 (5,5 \text{ \%})$

VI- 2-(3,4-dihidroxybuta-1-inil)-5-(penta-1,3-diinil)-tiofeno



RMN ^1H (RP-5):

H - A	3,80	d	(J = 5,0)
H - B	4,70	m	
H - C	7,09	d	(J = 3,8)
H - D	7,17	d	(J = 3,8)
H - E	2,05	s	

(Lit. 69): Quadro 4

UV (UV-6): $\lambda_{\text{máx}}$ 340,7; 320,5; 243,6 nm

(lit. 69): $\lambda_{\text{máx}}$ 341; 335,5; 319,5; 305 nm (ϵ = 31100; 28800; 32700; 21900)

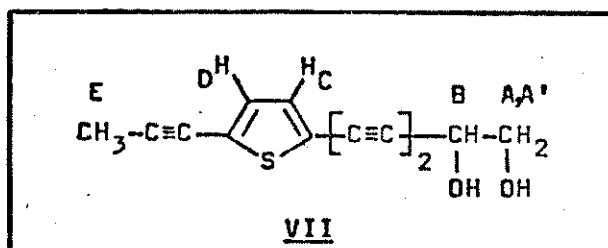
(lit. 63): $\lambda_{\text{máx}}$ 340; 318,5; 246; 233; 208 nm (ϵ = 30700; 31800; 11700; 8400; 28200)

IV (IV-3): $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 2220 cm^{-1}
 -OH 3600 cm^{-1}

EM (EM-4): $\text{M}^{+}\cdot = 230(86 \%)$; $\text{M}^{+}\cdot - \text{CH}_2\text{OH} = 199(100 \%)$;
 $199 - \text{CH}_2\text{O} = 169(93 \%)$

(lit. 69): $\text{M}^{+}\cdot = 230,0(54 \%)$; $\text{M}^{+}\cdot - \text{CH}_2\text{OH} = 199(100 \%)$;
 $199 - \text{CO} = 171(10 \%)$; $171 - \text{H} = 170(11 \%)$;
 $170 - \text{H} = 169(11 \%)$; $171 - \text{CS} = 127(14 \%)$;
 $127 - \text{H} = 126(10 \%)$

VII - 2-(5,6-dihidroxihexa-1,3-diinil)-5-(propa-1-inil)-tiofeno



RMN ¹H (RP-6):

H - A	3,79	d	(J = 5,0)
H - B	4,65	m	
H - C	6,90	d	(J = 4,0)
H - D	7,18	d	(J = 4,0)
H - E	2,09	s	

UV (UV-6): $\lambda_{\text{máx}}$ 341,6; 321,6; 262,3; 236,3; 222,3 nm

(lit. 63): $\lambda_{\text{máx}}$ 335 nm

IV (IV-4):

-C≡C-	2220 cm ⁻¹
-OH	3610 cm ⁻¹

(lit. 63):

-C≡C-	2210 cm ⁻¹
-OH	3600 cm ⁻¹

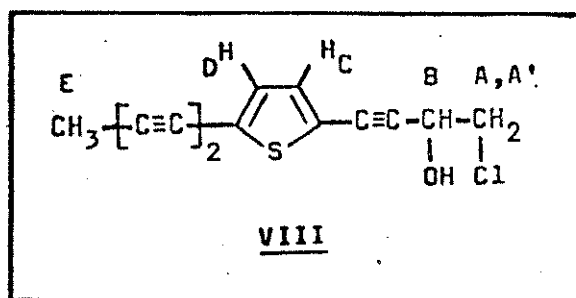
EM (EM-5):

$M^{+} = 230(63 \%)$; $M^{+} - CH_2OH = 190(100 \%)$; $190 -$

$CH_2O = 169(36 \%)$

$M + 2 = 232(5 \%)$

VIII - 2-(4-cloro-3-hidroxibuta-1-inil)-5-(penta-1,3-diinil)-tiofeno



RMN ^1H (RP-7):

H - A	3,62	dd	(J=4,75)
H - A	3,65	dd	
H - B	4,71	m	(J = 5,5)
H - C	6,97	d	(J = 3,8)
H - D	7,05	d	(J = 3,8)
H - E	2,04	s	

(lit. 8, 62)

UV (UV-6): λ_{max} 339,3; 320,5; 314,9; 262,3; 247,7 nm

(lit. 62): λ_{max} 341; 320 nm

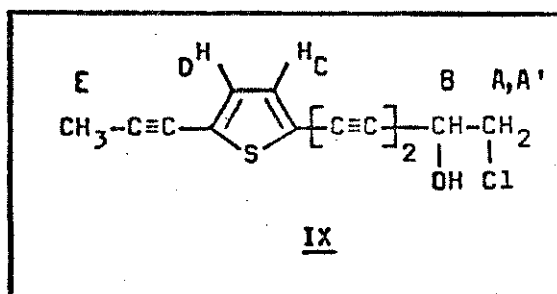
IV (lit. 62):

-C≡C-	2220 cm ⁻¹
-OH	3600 cm ⁻¹

EM (EM-6):

$\text{M}^{+ \cdot}$	= 248 (58 %);	$\text{M}^{+ \cdot} - \text{CH}_2\text{Cl}$	= 199 (100 %);	199
- CH ₂ O, H ₂	= 167 (15 %)			
M + 2	= 250 (25 %)			

IX - 2-(6-cloro-5-hidroxihexa-1,3-diinil)-5-(propa-1-inil)-tiofeno



RMN ¹ H (RP-7):	H - A	3,62	d
	H - B	4,71	t
	H - C	6,87	d
	H - D	7,057	d
	H - E	2,08	s

(lit. 69): Quadro 4.

UV (UV-6):

(lit. 8): $\lambda_{\text{máx}}$ 340; 319 cm⁻¹

IV (IV-5):

(lit. 8): -C≡C- 2230 cm⁻¹

-OH 3590 cm^{-1}

EM (EM-7): $M^{+ \cdot} = 248(15 \%)$; $M^{+ \cdot} - \text{CH}_2\text{Cl} = 199(24 \%)$; $199 -$
 $\text{CH}_2\text{O}, \text{H}_2 = 167(28 \%)$
 $M + 2 = 250 (7 \%)$

(lit. 8) $M^{+ \cdot} = 248(45 \%)$ $M^{+ \cdot} - \text{CH}_2\text{Cl} = 199(100 \%)$; $199 -$
 $\text{CO} = 171(16 \%)$

3.9. Reações de interconversões

3.9.1.

REAÇÃO DOS POLIACETILENOS VI E VII COM PERIÓDATO DE SÓDIO

Cerca de 5 mg (20 μ moles) do poliacetileno (VI e VII) dissolvido em éter etílico (1 ml) foi agitado com uma solução aquosa (0,1 ml) de periodato de sódio 10 mg, 47 μ moles) durante 8 horas. A reação foi acompanhada por ultravioleta e CCD (eluente: hexano/éter etílico 4:6). Em seguida, a mistura foi transferida para uma micro-coluna de sulfato de sódio anidro e submetida a CCP (1 mm, 5x20 cm), desenvolvida com hexano/éter etílico 6:4. Foram detectados duas manchas com R_f (s) bem distintos, correspondendo ao aldeído e ao reagente de partida.

Aldeído VIa: 1,5 mg (~ 8 μ mg, 38 %)

UV (UV-7a): 341,4 e 361,6 nm

EM (EM-8): $M^{+} = 198$ (60 %); $M^{+} - CHO = 169$ (100 %); $169 - H_2S = 135$ (14 %)

Aldeído VIIa: 1,9 mg (~ 10 μ mg, 47 %)

UV (UV-7a): 340,9 e 363,7 nm

EM (EM-9): $M^{+} = 198$ (60 %); $M^{+} - CHO = 169$ (100 %); $169 - H_2S = 135$ (1 %)

3.9.2.

REAÇÃO DO POLIACETILENO VIII COM ÓXIDO DE MANGANÊS

O poliacetileno VIII (14,0 mg; 56 μmol) foi dissolvido em éter etílico (7,0 ml) e agitado durante 20 minutos com excesso de óxido de manganês. A reação foi acompanhada no ultravioleta e por CCD (eluente: éter de petróleo/éter etílico 10:1). A mistura reacional foi transferida para uma micro-coluna de sulfato de sódio anidro e submetida imediatamente a CCP (15x20 cm, 1 hora) desenvolvida com o eluente acima mencionado. Obteve-se cerca de 9,0 mg (36,6 μmol , 65 %) do composto puro VIIIa.

RMN ^1H (RP-8): H - A 4,08 s (2H)

H - C 7,16 d (1H) J = 4 Hz

H - D 7,34 d (1H) J = 4 Hz

H - E 2,05 s (3H)

UV (UV-8): 366,4 e 345,4 nm (lit. 63: 364 e 343 nm)

EM (EM-10): $\text{M}^{+} = 246$ (38 %); $\text{M}^{+} - \text{CH}_2\text{Cl} = 197$ (100 %); $197 - \text{CO} = 169$ (15%); $197 - \text{CH}_3 = 183$ (12 %)

3.9.3.

REAÇÃO DO POLIACETILENO VIII COM
HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO

O poliacetileno VIII (10,3 mg; 42 μmol) foi dissolvido em dioxano (2,0 ml) e agitado durante 10 minutos numa solução aquosa de hidróxido de potássio 1,5 M (1 ml). Após adição de água destilada (10 ml), a mistura reacional foi extraída com éter etílico (10 ml, 5 vezes) e tratada com sulfato de sódio anidro. Após filtração e evaporação do solvente, foi imediatamente submetida a CCP com desenvolvimento contínuo (3,5 horas) nas condições indicados pelo sistema C. Obteve-se cerca de 4,9 mg (23 μmol ; 56 %) do composto IVb puro.

RMN ^1H (RP-11): H - A 2,85 d J = 3,2 e 1,2 Hz
H - B 3,40 J = 3,2 e 1,2 Hz
H - C 6,86 d J = 3,6 Hz
H - D 7,07 d J = 3,6 Hz
H - E 2,02 s

IR (IV-8): $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2225 cm^{-1} ; $\text{CH}-\text{CH}_2$ 1250 e 865 cm^{-1}
 $\begin{array}{c} \diagdown \diagup \\ \text{O} \end{array}$

UV (UV-11): 325,9 e 219,4 nm

EM (EM-13): $\text{M}^{++} = 212$ (83 %); $\text{M}^{++} - \text{CHO} = 182$ (100 %)

3.9.4.

REAÇÃO DO POLIACETILENO IX COM
HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO

O poliacetileno IX (26,1 mg, 105 μ mol) foi dissolvido em dioxano (2,0 ml) e agitado durante 10 minutos numa solução de hidróxido de potásio 1,5 M (1,5 ml). A mistura reacional foi tratada conforme a reação do poliacetileno IX com hidróxido de potássio. Obteve-se cerca de 10,7 mg (50,5 μ mol; 48 %) do poliacetileno Vb.

RMN ^1H (RP-12): H - A 2,83 d ?
H - B 3,36 d ?
H - C 6,98 d
H - D 7,05 d
H - E 2,05 s

IR (IV-9): $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 2220 e 2150 cm^{-1} ; -CH-CH_2 1250, 865 e 915 cm^{-1}
 $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$

UV (UV-12): 341,4 e 321,5 nm

EM (EM-13): $\text{M}^{+} = 212(67\%); \text{M}^{+} - \text{CHO} = 182(100\%)$

3.9.5.

REAÇÃO DO POLIACETILENO I COM SULFETO DE SÓDIO

O poliacetileno I (37,8 mg; 233 μ mol) foi dissolvido em metanol (10 ml), seguido da adição de sulfeto de sódio (~0,187 mg; 20,57 mmol) e da solução de HCl 0,1 N até pH = 9,0. A mistura foi deixada reagindo sob agitação, à temperatura ambiente (28 °C) durante 5 horas, acompanhada freqüentemente por ultravioleta e CCD. A mistura reacional foi diluída com 20,0 ml de água destilada e extraída com éter etílico (20 ml, 5 vezes). A solução resultante foi lavada com água destilada (30 ml, 5 vezes), tratada com sulfato de sódio anidro e submetida a CCP nas condições indicadas no sistema B. As 7 frações resultantes (A, B, C, D, E, F e G) em ordem crescente de polaridade foram analisadas inicialmente no ultravioleta e aquelas com quantidades suficiente de material foram analisadas por RMN ^1H , IR e EM.

FRACÇÃO A

FRACÇÃO B: (RP-13); (UV-13a); (UV-13b)

FRACÇÃO C

FRACÇÃO D: (RP-14); (UV-14); (EM-16)

FRACÇÃO E: (RP-15); (UV-15); (EM-16)

FRACÇÃO F: (RP-16); (UV-16); (EM-17)

FRACÇÃO G

3.9.6.

REAÇÃO DO POLIACETILENO V COM SULFETO DE SÓDIO (TENTATIVA 1)

O poliacetileno V (9,17 mg; 47,0 μmol) foi dissolvido em acetona tratada e anidra (10,0 ml), seguido da adição de sulfeto de sódio anidro (70,8 mg; 0,9 mmol) e cerca de 100 μl da solução de HCl 1N para ajustar o pH na faixa de 8,0 a 9,0. A mistura foi deixada sob agitação à temperatura ambiente durante 30 horas. A reação foi seguida no ultravioleta e não observou-se nenhuma modificação no espectro original, recuperando-se o composto de partida (~ 8,34 mg; 42,55 μmol).

3.9.7.

REAÇÃO DO POLIACETILENO V COM SULFETO DE SÓDIO (TENTATIVA 2)

O poliacetileno V (8,34 mg; 42,55 μmol) foi dissolvido em acetona tratada e anidra (10,0 ml), seguido da adição de sulfeto de sódio hidratado (150 mg; 2,0 mmol) e cerca de 50 μl da solução de HCl 1N para ajustar o pH na faixa de 8,0 a 9,0. A reação foi interrompida quando apresentou um deslocamento acentuado no ultravioleta após 16 horas de agitação rigorosa na temperatura ambiente. A mistura reacional foi filtrada, diluída com água destilada (20 ml) e extraída com éter etílico (5 vezes; 20 ml). A fase orgânica agrupada foi lavada com água destilada saturada com cloreto

de sódio e tratada com sulfato de sódio anidro. Após evaporação do solvente, o resíduo foi submetido imediatamente a CCP com desenvolvimento contínuo (2 horas) no sistema A. Obteve-se cerca de 6,1 mg (26,5 μ mol; 62 %) do poliacetileno Va puro e cerca de 2,2 mg da mistura dos poliacetilenos V e Va.

RMN ^1H (RP-9): H - A 5,46 d $J_{AB} = 17,52 \text{ Hz}$
H - A 5,08 d
H - B 6,68 dd $J_{BA} = 9,66 \text{ Hz}$
H - C 6,79 s(1)
H - D 6,95 s(1) $J_{AA} = 0 \text{ Hz}$
H - E
H - F 6,89 s
H - H
H - G 2,04 s

IR (IV-6): $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2210 cm^{-1} (fraca);
 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1620 cm^{-1} (forte)

UV (UV-9): 360,5 e 258,3 nm

EM (EM-11): $\text{M}^{+} = 230$ (100 %); $\text{M} + 2 = 232$ (17 %)

Coloração em isatina/ácido sulfúrico:

Poliacetileno V + Va = Azul claro $\longrightarrow$ preto

Poliacetileno Va = rosa $\longrightarrow$ azul

3.9.8.

REAÇÃO DO POLIACETILENO V COM AMCPB/SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO (TENTATIVA 1)

A solução de bicarbonato de sódio 0,5 N (0,5 ml) e o AMCPB (3,3 mg; 19 μ mol), foi adicionado sob agitação à temperatura ambiente, na poliacetileno V (2,5 mg; 13 μ mol) em diclorometano (2,0 ml). A reação foi acompanhada por ultravioleta e CCD. Após 24 horas não foi observado nenhuma indicação do produto desejado. Recuperou-se o poliacetileno V (1,2 mg; 6 μ mol).

3.9.9.

REAÇÃO DO POLIACETILENO V COM AMCPB/BICARBONATO DE SÓDIO SÓLIDO (TENTATIVA 2)

O bicarbonato de sódio (7,8 mg; 94 μ mol) e AMCPB (2,21 mg; 13 μ mol) foi adicionado na solução do poliacetileno V (0,8 mg; 9 μ mol). A mistura permaneceu sob agitação à temperatura ambiente durante 50 horas de reação acompanhada por ultravioleta e CCD. Em seguida a

mistura foi diluída com éter etílico (10 ml), lavada com solução de hidróxido de sódio 0,1 N (10 ml, 3 vezes) e extraída com éter etílico (15 ml, 3 vezes). A fase etérea foi lavada com solução de hidróxido de sódio 0,05 N (10 ml, 1 vez), em seguida com água destilada (20 ml, 2 vezes) e tratada com sulfato de sódio anidro. Após evaporação do solvente, o resíduo foi imediatamente submetido a CCP, nas condições do sistema A, obtendo-se três frações distintas:

FRAÇÃO A ($R_f = 0,21$): UV não é característico de poliacetileno

FRAÇÃO B ($R_f = 0,64$): UV do poliacetileno V (661 μg ; 3,4 μmol)
(UV-5)

FRAÇÃO C ($R_f = 0,73$): UV do poliacetileno Va (176 μg ; 0,8 μmol ; 13 %)
(UV-11 e EM-13)

3.9.10.

REAÇÃO DO POLIACETILENO IV COM AMCPB (TENTATIVA 3)

A solução do poliacetileno IV (1,0 mg; 5 μmol) em diclorometano (1,5 ml) foi adicionado excesso de AMCPB. A mistura reacional permaneceu sob agitação vigorosa à 50 °C durante 6 horas, sendo acompanhada no ultravioleta a cada 2 horas. Em seguida, a mistura foi diluída com éter etílico (15 ml) e lavada com solução

de hidróxido de sódio 1 N (3 vezes; 20 ml) e água destilada (3 vezes; 20 ml). As fases etéreas agrupadas foram tratadas com sulfato de sódio anidro, evaporadas quase totalmente e o resíduo imediatamente submetido a CCP, obtendo-se três faixas:

FAIXA A: POLIACETILENO IV: (UV-4)

FAIXA B: POLIACETILENO IV: (115 ug; 0,54 μ mol; 10 %); (UV-10 e EM-12)

FAIXA C: Estrutura não determinada

3.9.11.

REAÇÃO DO POLIACETILENO V COM AMCPB EM EXCESSO

(TENTATIVA IV)

A solução do poliacetileno V (14,5 mg; 73,9 μ mol) em diclorometano (20 ml) adicionou-se AMCPB (52 mg; 302 μ mol). A mistura reacional permaneceu sob agitação rigorosa à 50 °C durante 5 horas acompanhada por ultravioleta e CCD. O tratamento da mistura reacional como nas reações anteriores, seguido da CCP (sistema A) resultou nas seguintes frações:

FRAÇÃO A: poliacetileno V (2,5 mg; 13 μ mol)

FRAÇÃO B: poliacetileno V_C (~ 8,7 mg)

FRAÇÃO C: composto não identificado (< 1,0 mg)

A fração B foi novamente cromatografada em camada preparativa pelo sistema D, resultando nas seguintes frações:

FRAÇÃO BA: poliacetileno V_C (3,7 mg)

FRAÇÃO BB: poliacetileno V_a (115,0 µg; 0,5 µmol)

3.9.12.

REAÇÃO DE METILAÇÃO DO TIMOL

O timol (326,12 mg, 2,17 mmol) foi dissolvido em acetona anidra (20 ml), refluxado com carbonato de potássio (1,5 g) e dimetilsulfato (3 mmol). Após 6 horas, foi adicionado água destilada (50 ml) e a solução resultante foi extraída com éter etílico (50 ml, 4 vezes). O produto concentrado (319,95 mg) foi purificado em cromatografia em coluna de sílicagel ($\phi_i = 1,7$ cm, 30 g), resultando em 310,15 mg do composto XIII. Rendimento 88,7 %.

4. CONCLUSÃO

O estudo químico das raízes de *Pterocaulon allopecuroides*, *P. balansae*, *P. lanatum* e *P. rugosum* (Inuleae-Compositae) forneceu uma série de poliacetilenos C_{13} , contribuindo para reforçar a situação do gênero *Pterocaulon* na sub-tribo Inulineae. Os dados obtidos portanto são de grande interesse para a quimiotaxonomia do gênero, até então pouco explorado.

Dentre, as espécies até agora estudadas a espécie *P. allopecuroides* apresentou os diois VI e VII ao contrário das cloridrinas VIII e IX presentes nas outras espécies. Vale salientar, que as espécies *P. allopecuroides* e *P. balansae* tem aparências extremamente semelhantes.

As reações de interconversões dos poliacetilenos naturais permitiram atribuir com segurança todos os dados espectrais às estruturas propostas, eliminando qualquer ambigüidade entre os poliacetilenos isolados. As informações obtidas nestas reações forneceram subsidios suficientes para concluir que os dados de RMN 1H das cloroidrinas VIII e IX isolados por Bohlmann de *P. virgatum*⁸ aparentemente estão trocados.

5. Bibliografia

- 1.- ETTLINGER, M.G. & KJAER, A. -- Sulfur compounds in plants. In: Recent Advances in Phytochemistry. Vol. 1, Appleton Century Crofte. 59-89 (1968).
- 2.- SØRENSEN, N.A. -- The taxonomic significance of acetylenic compounds. In: Recent Advances in Phytochemistry. Vol. 1, Appleton Century Crofte. 187-227 (1968).
- 3.- HEYWOOD, V.H.; HARBORNE, F.B. & TURNER, B.L. -- An overture to the Compositae. In: HEYWOOD, V.H.; HARBORNE, F.B. & TURNER, B.L., ed. -- The Biology and Chemistry of the Compositae. Vol. 1, London, Academic Press (1973).
- 4.- BOHLMANN, F., BURLHARDT, T. & ZDERO, C. -- Naturally Occurring Acetylenes. Academic Press, New York (1973).
- 5.- CABRERA, A.L. & RAGONESE, A.M. -- Revision del género *Pterocaulon* (Compositae). *Darwiniana*. 21: 185-257 (1978).
- 6.- JOHNS, S.R., LAMBERTON, J.A. -- Identification of coumarins isolated from *Lepiniopsis ternatensis* (Acocynaceae), *Pterocaulon sphacelatum* (Compositae) and *Helicope melanophloia* (Rutaceae). *Aust. J. Chem.* 21: 3079-3080 (1968).
- 7.- DEBENEDETTI, S.L., FERRARO, G.E. and COUSSIO, J.D. -- Coumarins from *Pterocaulon virgatum* (Compositae). *Planta Med.* 42: 97-98 (1981).
- 8.- BOHLMANN, F.; ABRAHAM, W.R.; KING, R.M. & ROBINSON, H. -- Thiophene acetylenes and flavonols from *Pterocaulon virgatum* (Compositae). *Phytochemistry* 20: 825-827 (1981).

- 9.- MAGALHÃES, A.F. ; MAGALHÃES, E.G.; LEITÃO FILHO, H.F.; FRIGHETTO, R.T.D. & BARROS, S.M.G. -- Coumarins from *Pterocaulon balansae* and *Pterocaulon lanatum* (Compositae). *Phytochemistry* 20: 1369-1371 (1981).
- 10.- NUNES Jr., V. -- Abordagem Fitoquímica de *Pterocaulon allopecuroides* (Compositae). São Paulo. 1985 (Relatório de atividades n. 1, processo n. 84/2687 - FAPESP -Iniciação Científica. Orientadora: Eva Gonçalves Magalhães).
- 11.- MAGALHÃES, E.G. & PETRUCCI, M.I. de F. -- Comunicação pessoal
- 12.- CHAN, G.F.Q., TOWERS, G.H.N. & MITCHELL, J.C. -- Ultraviolet-mediated antibiotic activity of *Tagetes*. *Phytochemistry* 14: 2295-2296 (1975).
- 13.- WAT, C.K., BISWAS, R.K., GRAHAM, E.A., BOHM, L., TOWERS, G.H.N. & WAYGOOD, E.R. -- Ultraviolet-mediated cytotoxic activity of phenylheptatriyne from *Bidens pilosa* L. *J. Nat. Prod.* 42: 103-111 (1979).
- 14.- TOWERS, G.H.N. -- Photosensitizers from plants and their photodynamic action. *Prog. Phytochem.* 6: 183-202 (1980).
- 15.- ARNASON, T.; STEIN, J.R.; GRAHAM, E.; WAT, C.-K., TOWERS, G.H.N. & LAM, J.-- Phototoxicity to selected marine and fresh-water algae of polyacetylenes from species in the Asteraceae. *Can. J. Bot.* 59: 54-58 (1981).
- 16.- KEMP, M.S. -- Falcarindiol: an antifungal polyacetylene from *Aegopodium podagraria*. *Phytochemistry* 17: 1002 (1978).
- 17.- GARROD, B.; LEA, E.J.A. & LEWIS, B.G.-- Studies on the mechanism of action of the antifungal compounds facarindiol. *New Phytol.* 83: 463-471 (1979).

- 18.- GARROD, B. & LEWIS, B.G. -- cis-heptadeca-1,9-diene-4,6-diyne-3,8-diol, an antifungal polyacetylene from carrot root tissue. *Physiol. Plant Pathol.* 13: 241-246 (1977).
- 19.- KAWAZU, K.; NOGUCHI, H.; FUJISHITA, K. & IWASA, J. -- Two new antifungal compounds from *Dendropanax Trifidus* (Araliaceae). *Tetrahedron Letters* 33: 3131-3132 (1973).
- 20.- HANSEN, L. & BOLL, P.M. -- The polyacetylenes facarinol as the major allergy in *Schefflera arboricola* (Araliaceae). *Phytochemistry* 25: 529-530 (1986).
- 21.- WAT, C.-K.; MacRae, W.D.; YAMAMOTO, E.; TOWERS, G.H.N. & LAM, J. -- Phototoxic effects of naturally occurring polyacetylenes and alpha-terthienyl on human erythrocytes. *Photochem. Photobiol.* 32: 167-172 (1980).
- 22.- ARNASON, T.; WAT, C.-K.; GRAHAM, E.; PARTINGTON, S. & TOWERS, G.H.N. -- Mosquito larvacidal activity of polyacetylenes from species in the Asteraceae. *Biochem. Sys. Ecol.* 9: 63-68 (1981).
- 23.- GOMMERS, F.J. & GEERLIGS, J.W.G. -- Lethal effects of near ultraviolet light on *Pratylenchus penetrans* from roots of *Tagetes*. *Nematologica* 19: 389-393 (1973).
- 24.- BAKKER, J.; GOMMERS, F.J.; NIEUWENHUIS, I. & WYNBERG, H. -- Photoactivation of the nematocidal compound alpha-terthienyl from roots of marigolds (*Tagetes* species). *Biol.Chem.* 254: 1841-1844 (1976).
- 25.- KOGISO, S.; WADA, K. & MUNAKATA, K. -- Isolation of Nematicidal polyacetylenes from *Carthamus tinctorius* L. (Compositae). *Agr. Biol. Chem.* 40: 2085-2089 (1976).
- 26.- SALEH, M.A.; RAHMAN, F.H.A.; IBRAHIM, N.A. & TAHA, N.M. -- Iso-

- lation and structure determination of new nematicidal tri-glyceride from *Argemone mexicana*. J. Chem. Ecol. 13: 1361-1370 (1987).
- 27.- GRAHAM, K.; GRAHAM, E.A. & TOWERS, G.H.N. -- Cercaridical activity of phenylheptatriyne and alpha-terthienyl, naturally occurring compounds in species of the Asteraceae (Compositae). Can. J. Zool. 58: 1955-1958 (1980).
- 28.- ARNASON, J.T.; PHILOGENE, B.J.R.; BERG, C.; MacEACHERN, A.; KAMINSKI, J.; LEITCH, L.C.; MORAND, P. & LAM, J. -- Phototoxicity of naturally occurring and synthetic thiophene and acetylenes analogues to mosquito larvae. Phytochemistry 25: 1609-1611 (1986).
- 29.- KAGAN, J.; KAGAN, E.; PATEL, S.; PERRINE, D. & BINDOKAS, V. -- Light-depedent effects of alpha-terthienyl in eggs, larvae and pupae of mosquito *Aedes aegypti*. J. Chem. Ecol. 13: 593-603 (1987).
- 30.- CHAMPGNE, D.E.; ARNASON, J.T.; PHILOGENE, B.J.R.; MORAND, P. & LAM, L. -- Light-mediated allelochemical effects of naturally occurring polyacetylenes and thiophenes from Astera-ceae an herbivorous insects. J. Chem. Ecol. 12: 835-857 (1986).
- 31.- McLACHLAN, D.; ARNASON, T. & LAM, J. -- The role of oxygen in photosensitization with polyacetylenes and thiophene derivatives. Photochem. Photobiol. 39: 177-182 (1984).
- 32.- DOWNUM, K.R.; HANCOCK, R.E.W. & TOWERS, G.H.N. -- Mode of action of alpha-terthienyl on *Escherichia coli*. Evidence for a photodynamic effects on membranes. Photochem. Photobiol. 36: 517-532 (1982).

- 33.- ARNASON, T.; CHAN, G.F.Q.; DOWNNUM, C.-K. & TOWERS, G.H.N. -- Oxygen requirement for near-UV mediated cytotoxicity of alpha-terthienyl to *Escherichia coli* and *Saccharomyces cerevisiae*. Photochem. Photobiol. 33: 821-824 (1981).
- 34.- ARNASON, T.; WAT, C.-K.; DOWNUM, K.; YAMAMOTO, E.; GRAHAM, E. & TOWERS, G.H.N. -- Photosensitization of *Escherichia coli* and *Saccharomyces cerevisiae* by phenylheptatriyne from *Bidens pilosa* L. (Asteraceae). Can. J. Microbiol. 26: 698-705 (1980).
- 35.- HUDSON, J.B.; GRAHAM, E.A.; FONG, R.; FINLAYSON, A.J. & TOWERS, G.H.N. -- Antiviral properties of thiarubrine-A, a naturally occurring polyine. Planta Med. 51-54 (1986).
- 36.- MUIR, A.D.; COLE, A.L.J. & WALKER, J.R.L. -- Antibiotic compounds from New Zealand Plants. Planta Med. 44: 129-133 (1982).
- 37.- TOWERS, G.H.N.; ABRAMOWSKI, K.; FINLAYSON, A.J. & ZUCCONI, A. -- Antibiotic properties of thiarubrine-A, a naturally occurring dithiacyclohexadiene polyine. Planta Med. 225-229 (1985).
- 38.- RODRIGUEZ, E.; AREGULLIN, M.; NISHIDA, T.; UEHARA, S.; WRANGHAM, R.; ABRAMOWSKI, Z.; FINLAYSON, A. & TOWERS, G.H.N. -- Thiarubrine A, a bioactive constituent of *Aspilia* (Asteraceae) consumed by wild chimpanzees. Experimental: 419-420 (1985).
- 39.- HUDSON, J.B.; GRAHAM, E.A. & TOWERS, G.H.N. -- Nature of the interaction between the photoactive compound phenylheptatriyne and animal viruses. Photochem. Photobiol. 36: 181-185 (1982).

- 40.- HUDSON, J.B.; GRAHAM, E.A.; CHAN, G.; FINLAYSON, A.J. & TOWERS, G.H.N. -- Comparison of the antiviral effects of naturally occurring thiophenes and polyacetylenes. *Planta Med.* 453-457 (1986).
- 41.- DE WITT, P.J.G.M. & KODDE, E. -- Induction of polyacetylenic phytoalexins in *Lycopersicon esculentum* after inoculation with *Cladosporium fulvum* (syn. *Fulvia fulva*). *Physiol. Plant Pathol.* 18: 143-148 (1981).
- 42.- ROBESON, D. -- Furanoacetylene and isoflavonoid phytoalexins in *Lens culinaris* (Leguminosae). *Phytochemistry* 17: 807-808 (1978).
- 43.- HARDING, V.K. & HEALE, J.B. -- Isolation and identification of the antifungal compounds accumulating in the induced resistance response of carrot root slices to *Botrytis cinerea*. *Physiol. Plant Pathol.* 17: 277-289 (1980).
- 44.- HARGREAVES, J.A; MANSFIELD, J.W. & ROSSALL, S. -- Changes in phytoalexin concentrations in tissues of the broad bean plant (*Vicia faba* L.) following inoculation with species of *Botrytis*. *Physiol. Plant Pathol.* 11: 227-242 (1977).
- 45.- BINDER, R.G.; CHAN, B.G. & ELLIGER, C.A. -- Antibiotic effects of C₁₀-C₁₂ fatty acid esters on pink bollworm, bollworm, and tobacco budworm. *Agric. Biol. Chem.* 43: 2467-247 (1979).
- 46.- BINDER, R.G.; LUNDIN, R.E.; KINT, S.; KLISIEWICZ, J.M. & WAISS, Jr., A. C. -- Polyacetylenes from *Carthamus tinctorius* (Compositae). *Phytochemistry* 17: 315-317 (1978).
- 47.- BINDER, R.G.; KLISIEWICZ, J.M. & WAISS, Jr., A.C. -- Stimulation of germination of *Puccinia carthami* teliospores by

- polyacetylenes from safflower. *Physiol. and Biochem.* 472-473 (1977).
- 48.- EISNER, T.; HILL, D.; GOETZ, M. JAIN, S.; ALSOP, D.; COMAZINE S. & MEINWALD, J. -- Antifeedant action of (Z)-dihydromatricaria acid from soldier beetles (*Chanhognathus sspa*). *J. Chem. Ecol.* 7: 1149-1157 (1981).
- 49.- KOBAYASHI, A.; MORIMOTO, S.; SHIBATA, Y.; YAMASHITA, K. & NUMATA, M. -- C₁₀-polyacetylenes as allelopathic substances in dominants in early stages of secondary succession. *J. Chem. Ecol.* 6(1): 119-131 (1980).
- 50.- CAMPBELL, G. LAMBERT, J.D.H.; ARNASON, T. & TOWERS, G.H.N. -- Allelopathic properties of alpha-terthienyl and phenylheptatriene naturally occurring compounds from the Asteraceae. *J. Chem. Ecol.* 8: 961-972 (1982).
- 51.- TOWERS, G.H.N. -- Significance of phototoxic phytochemicals in insect herbivory. *J. Chem. Ecol.* 12(4): 813-821 (1986).
- 52.- DOWNUM, K.R. & RODRIGUEZ, E. -- Toxicological action and ecological importance of plant photosensitizers. *J. Chem. Ecol.* 12(4): 823-834 (1986).
- 53.- LARSON, R.A. -- Insect defenses against phototoxic plant chemicals. *J. Chem. Ecol.* 12(4): 859-870 (1986).
- 54.- STAHL, E. editor. -- Thin-layer chromatography - A laboratory Handbook, 2 a. ed., Springer - Verlag Berlin, New York (1969).
- 55.- CURTIS, R.F. & PHILLIPS G.T. -- Thin-layer chromatography of thiophene derivatives. *J. Chromatog.* 9: 366-368 (1962).
- 56.- SØRENSEN, J.S.; HOLME, D.; BORLANG, E.T. & SØRENSEN, N.A. -- Studies related to naturally occurring acetylene compounds.

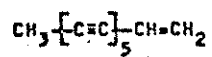
- XX. A preliminary communication on some polyacetylene pigments from Compositae plants. *Acta Chem. Scand.* 8: 1769-1778 (1954).
- 57.- BOHLMANN, F. -- Natürlich vorkommende acetylen-verbindungen. *Fortschr. Chem. Forsch.* 5: 65-100 (1966).
- 58.- BOHLMANN, F. & ZIESCHE, J. -- Neue guajanolide und acetylen-verbindungen aus *Ptilostemon*-Arten (Compositae). *Phytochemistry* 19: 692-696 (1980).
- 59.- BOHLMANN, F. & ZDERO, C. -- Über inhaltssstoffe der tribus Mutisicae (Compositae). *Phytochemistry* 16: 239-242 (1977).
- 60.- BOHLMANN, F.; ZDERO, C.; KING, R.M. & ROBINSON, H. -- A new ageratone derivate from *Isocarpha oppositifolia* (Compositae). *Phytochemistry* 16: 768 (1977).
- 61.- BOHLMANN, F.; ZDERO, C.; ABRAHAM, W.-R.; SUWITA, A. & GEREZ, M. -- Weitere diterpene und neue dihydrochalkon-derivate sowie weitere inhaltssstoffe aus *Helichrysum-artem* (Compositae). *Phytochemistry* 19: 873-879 (1980).
- 62.- BOHLMANN, F. & ZDERO, C. -- Über die inhaltssstoffe aus *Eclipta erecta* L. *Chem. Ber.* 103: 834-841 (1970).
- 63.- BOHLMANN, F. ZDERO, C. -- Neue germacrolide aus *Platycariha glomerata* (Compositae). *Phytochemistry* 16: 1832-1834 (1977).
- 64.- SØRENSEN, J.S., MORTENSEN, J.T. & SØRENSEN, N.A. -- Studies related to naturally occurring acetylenes compounds - A preliminary note on the acetylenic constituents of *Calocephalus citreus* Less. *Acta Chem. Scand.* 18: 2182-2202 (1964).

- 65.- BOHLMANN, F.; GRENZ, M.; WOTSCHOKOWSKY, M. & BERGER, E. --
Über neue thiophenacetylenverbindungen. Chem. Ber. 100:
2518-2522 (1967).
- 66.- ATKINSON, R.E.; CURTIS, R.F. & PHILLIPS, G.T. -- Naturally
occurring thiophenes. Part IV. Synthesis of some
2,2 -bithienyl derivatives from cuprous acetylides. J.
Chem. Soc. (c): 2011-2015 (1967).
- 67.- BOHLMANN, F. & BERGER, E. -- Die polyine der Gattung
Buphthalmum L. Chem. Ber. 98: 883-885 (1965).
- 68.- BOHLMANN, F.; ARNDT, C.; KLEINE, K.M. & BORNOWSKI, H. -- Die
acetylenverbindungen der Gattung Echinops L. Chem.
Ber. 98: 155-163 (1965).
- 69.- BOHLMANN, F.; BLASZKIEWICZ, P. & BRESINSKY, E. -- Synthese
natürlich vorkommender thiophenacetylenverbindungen. Chem.
Ber. 101: 4163-4169 (1968).
- 70.- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. & MORRIL, T.C. -- Identifi-
cação espectrométrica de compostos orgânicos; 3.a ed.;
Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1979).
- 71.- BOHLMANN, F.; KLEINE, K.M. & ARNDT, C. -- Chem. Ber. 97:
2125-2134 (1964).
- 72.- SCHULTE, K.E.; REISCH, J. & HÖRNER, L. -- Thiophene aus
alkinen, I. Chem. Ber. 95: 1943-1954 (1962).
- 73.- SCHULTE, K.E. RÜCKER, G. & MEINDERS, W. -- The formation of
methyl propynylthienylacrylate from dedydromatricaria ester
in *Chrysanthemum vulgare*. Tetrahedron letters 11: 659-661
(1965).
- 74.- BOHLMANN, F. & BRESINSKY, E. -- Umsetzungen reaktionsfähiger
acetylenverbindungen mit schwefelverbindungen. Chem. Ber.

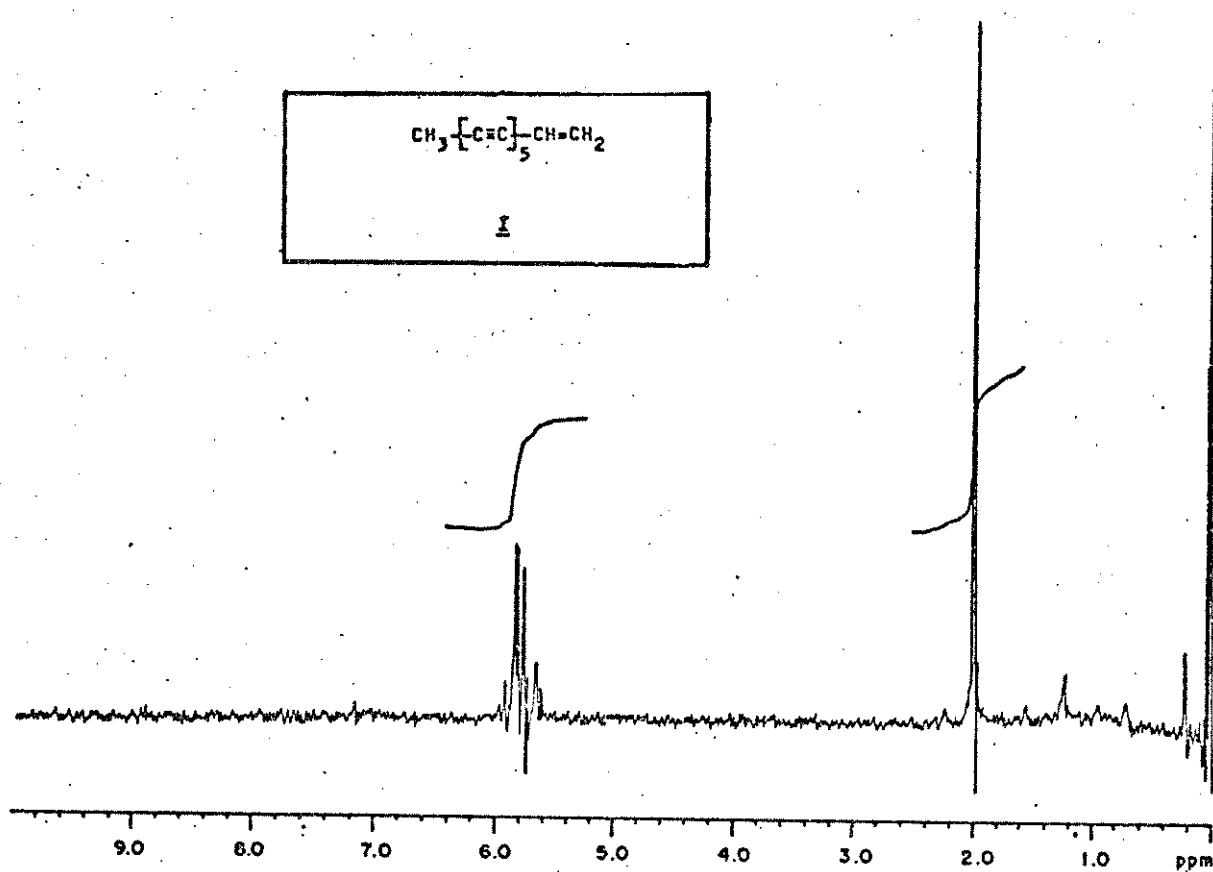
100: 107-112 (1967).

- 75.- VIEIRA, D.M. -- Síntese dos análogos benzênicos de wyerona e wyerona-epóxido. - Tese de Mestrado - Orientador: Prof. Dr. Aderbal F. Magalhães - Campinas (1984).
- 76.- ANDERSON, W. & VEYSOGLU, T. -- A simple procedure for the epoxidation of acid-sensitive olefinic compounds with meta-chloroperbenzoic acid in an alkaline biphasic solvent systems. J. Org. Chem. 38: 2267-2268 (1973).
- 77.- MARCH, J. -- Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanism, and structure. 3.a ed., John Wiley & Sons, New York (1985).

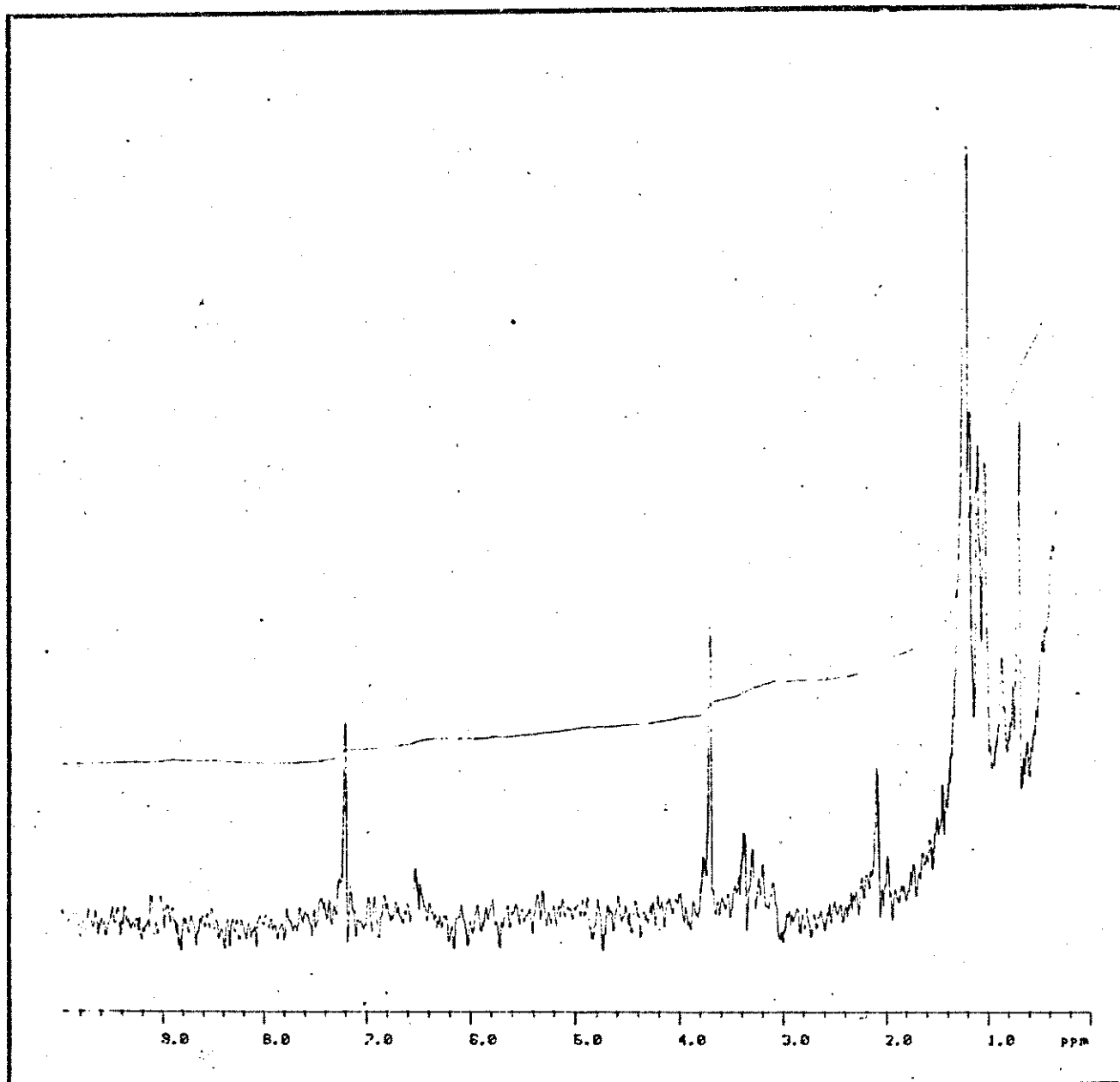
6. ESPECTROS



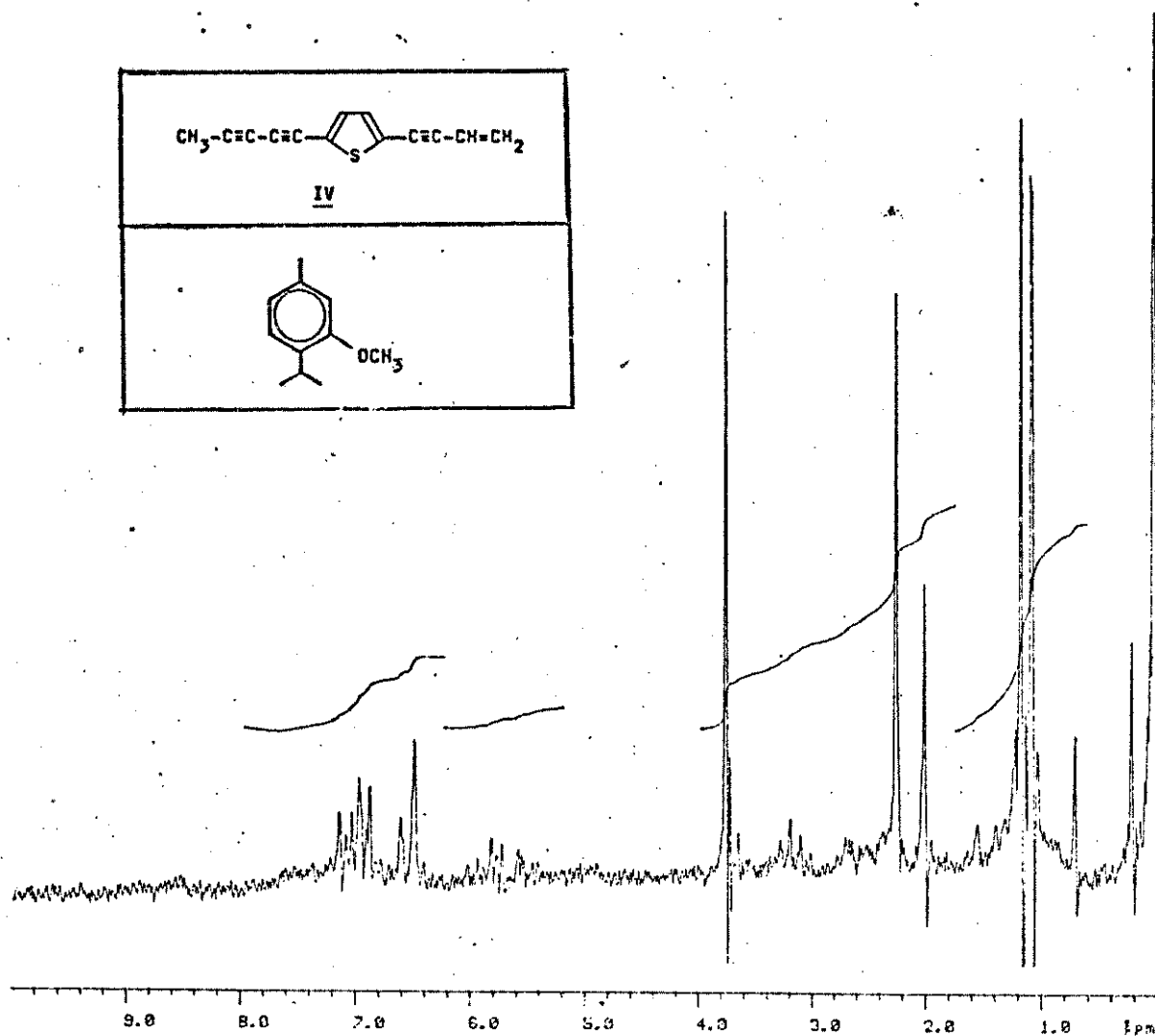
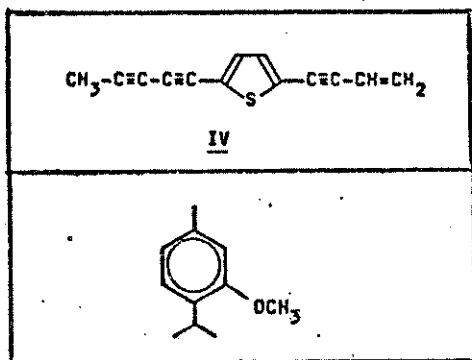
I



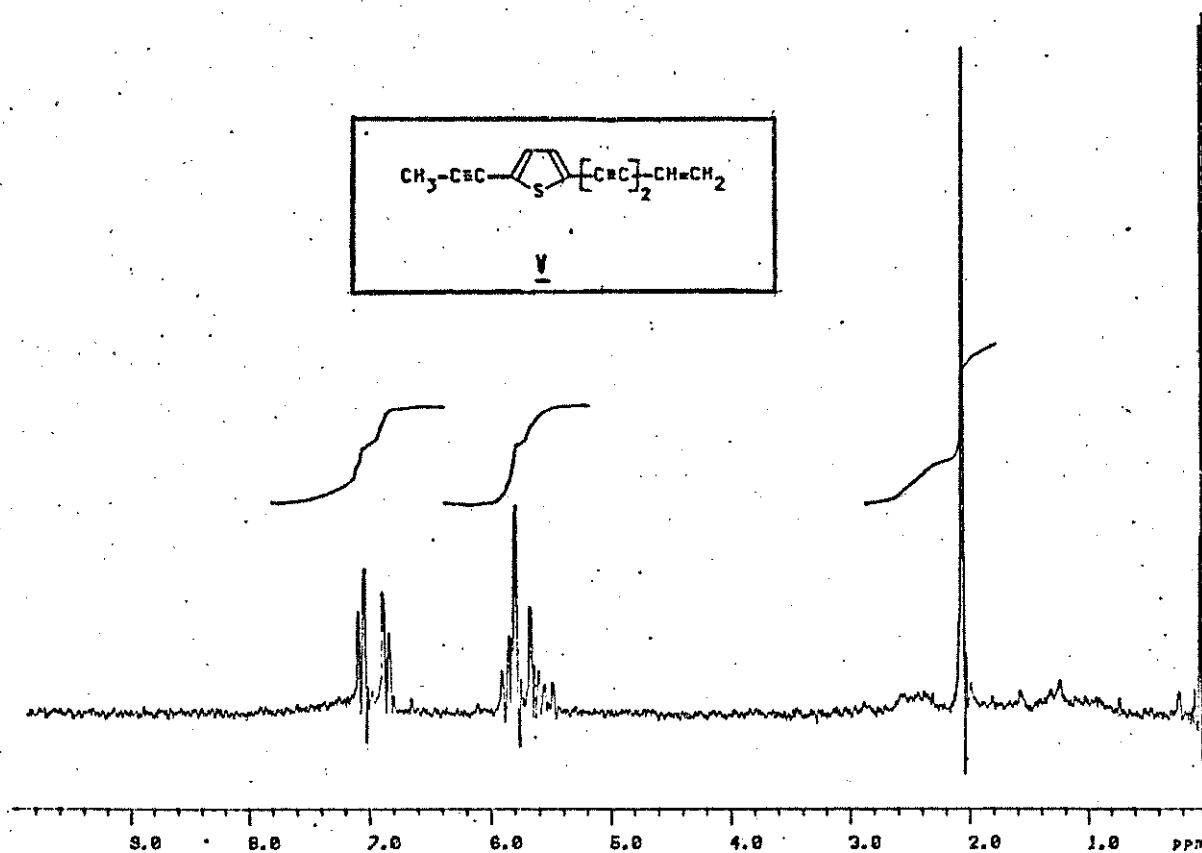
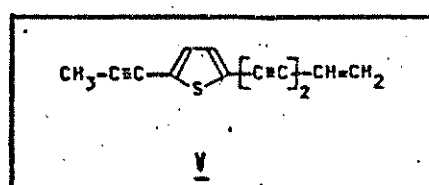
(RP-1): Espectro de RMN ^1H do poliacetileno I



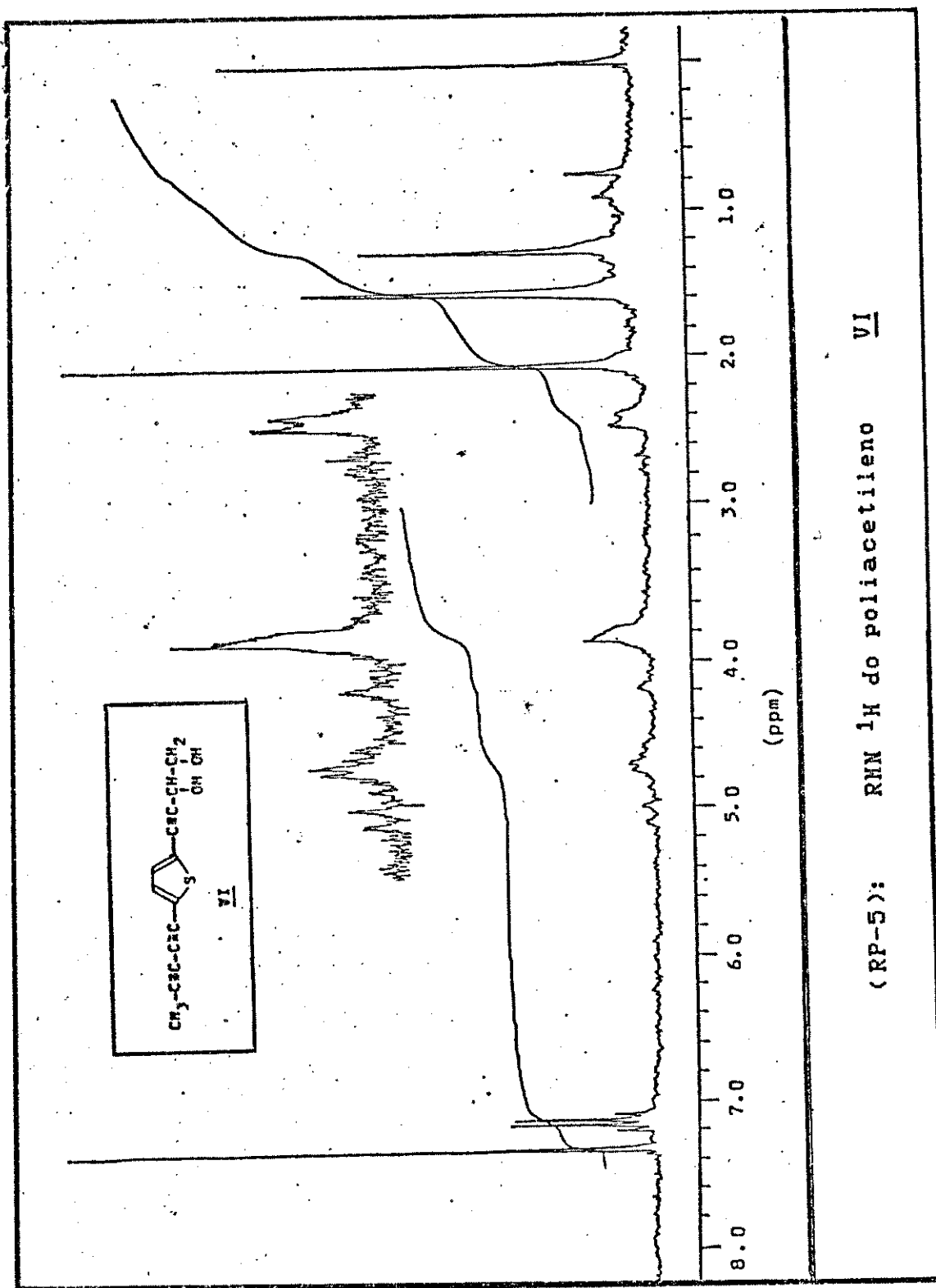
(RP-2): RMN ^1H do poliacetileno II

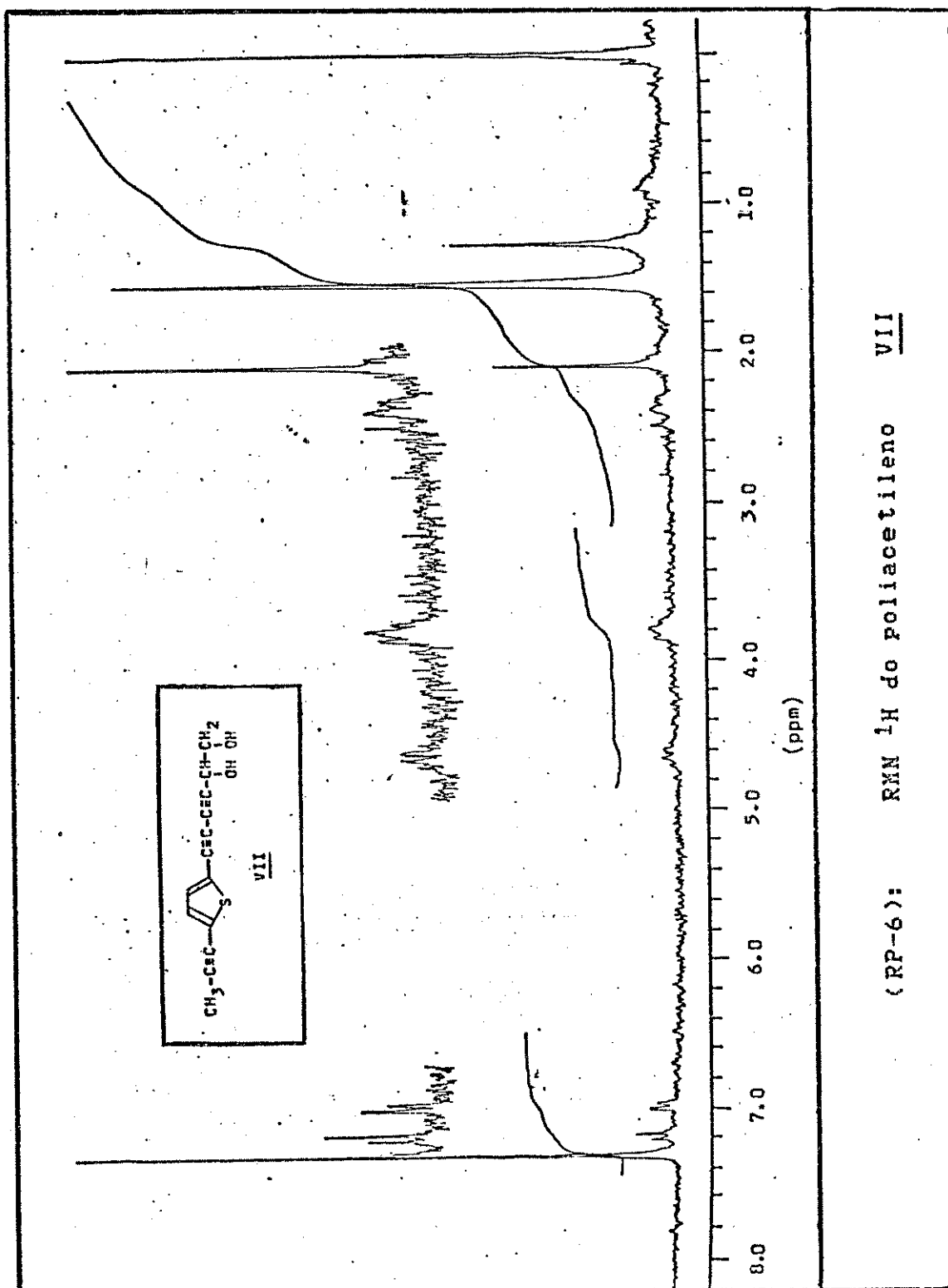


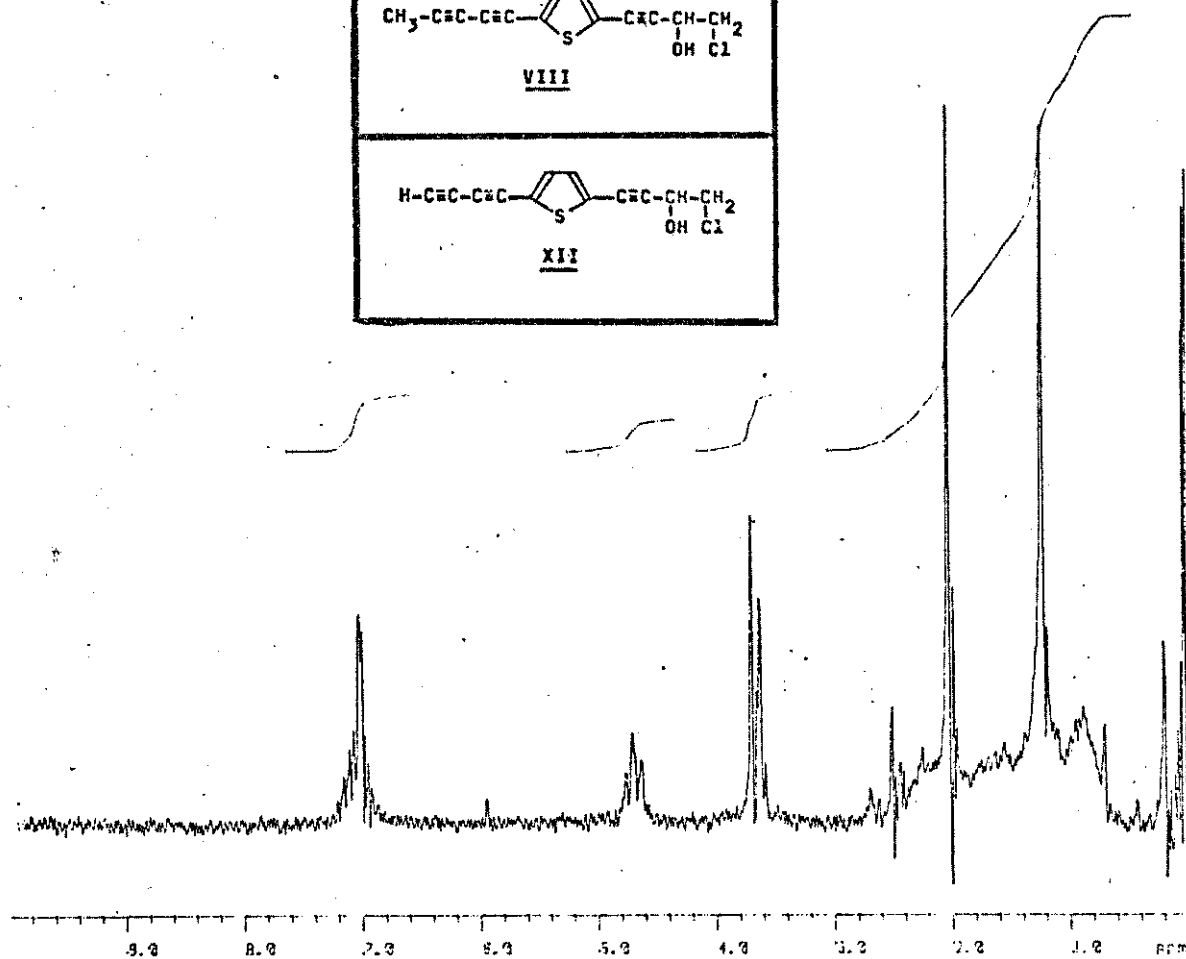
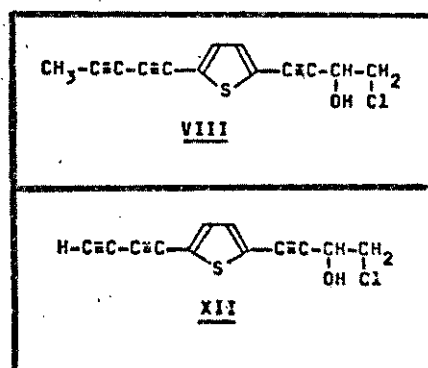
(RP-3): RMN ^1H do poliacetileno IV



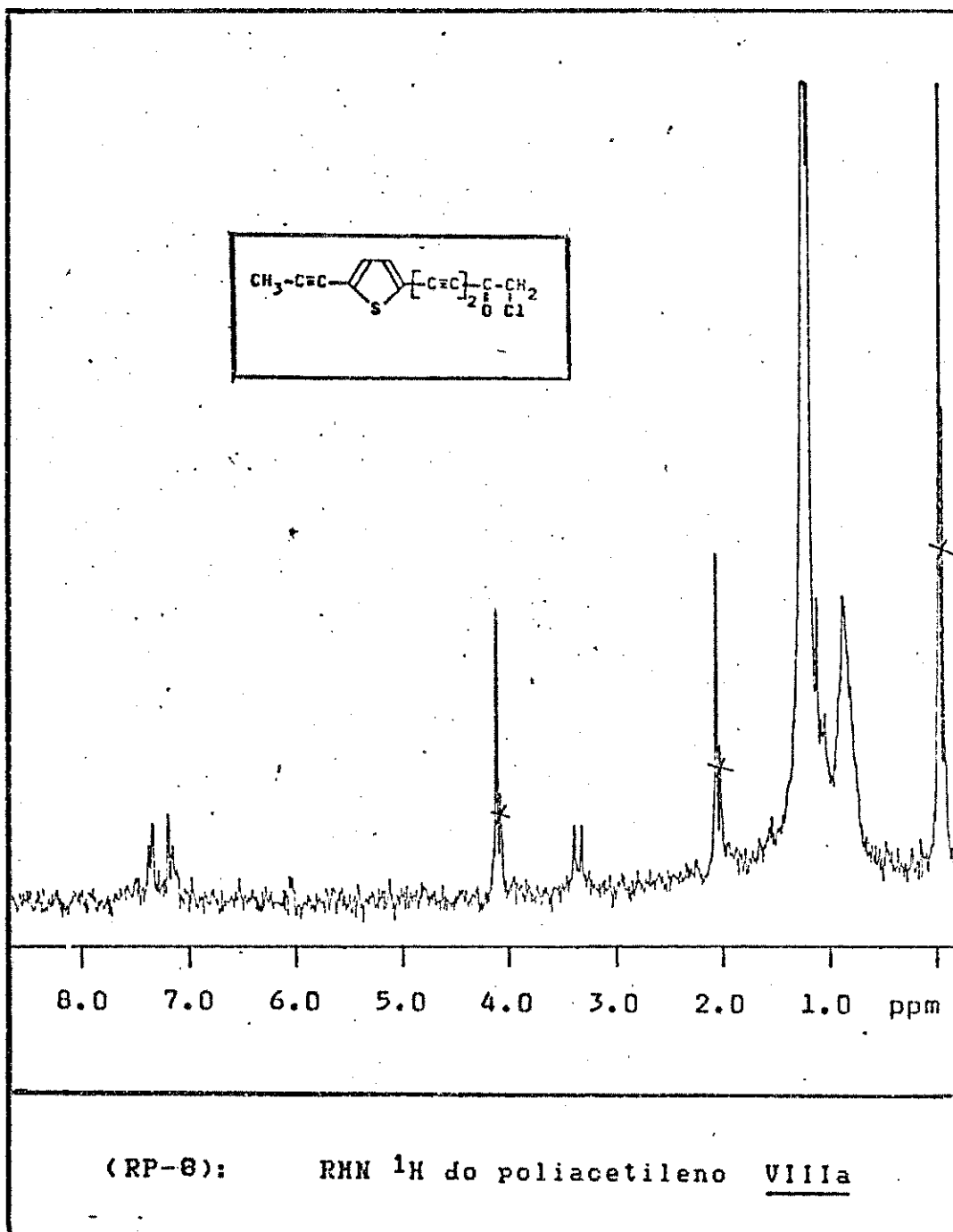
(RP-4): RMN ^1H do poliacetileno V

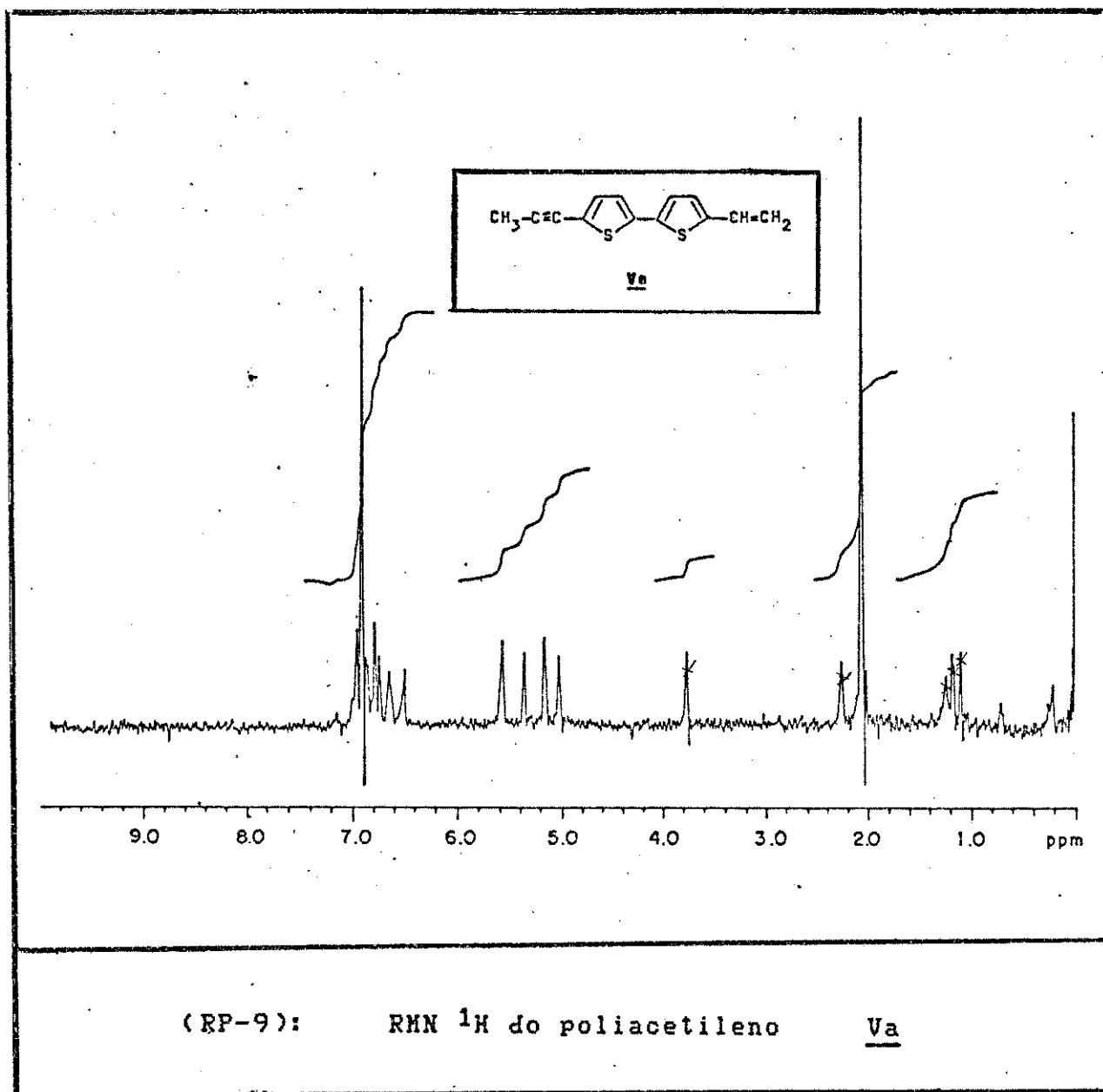


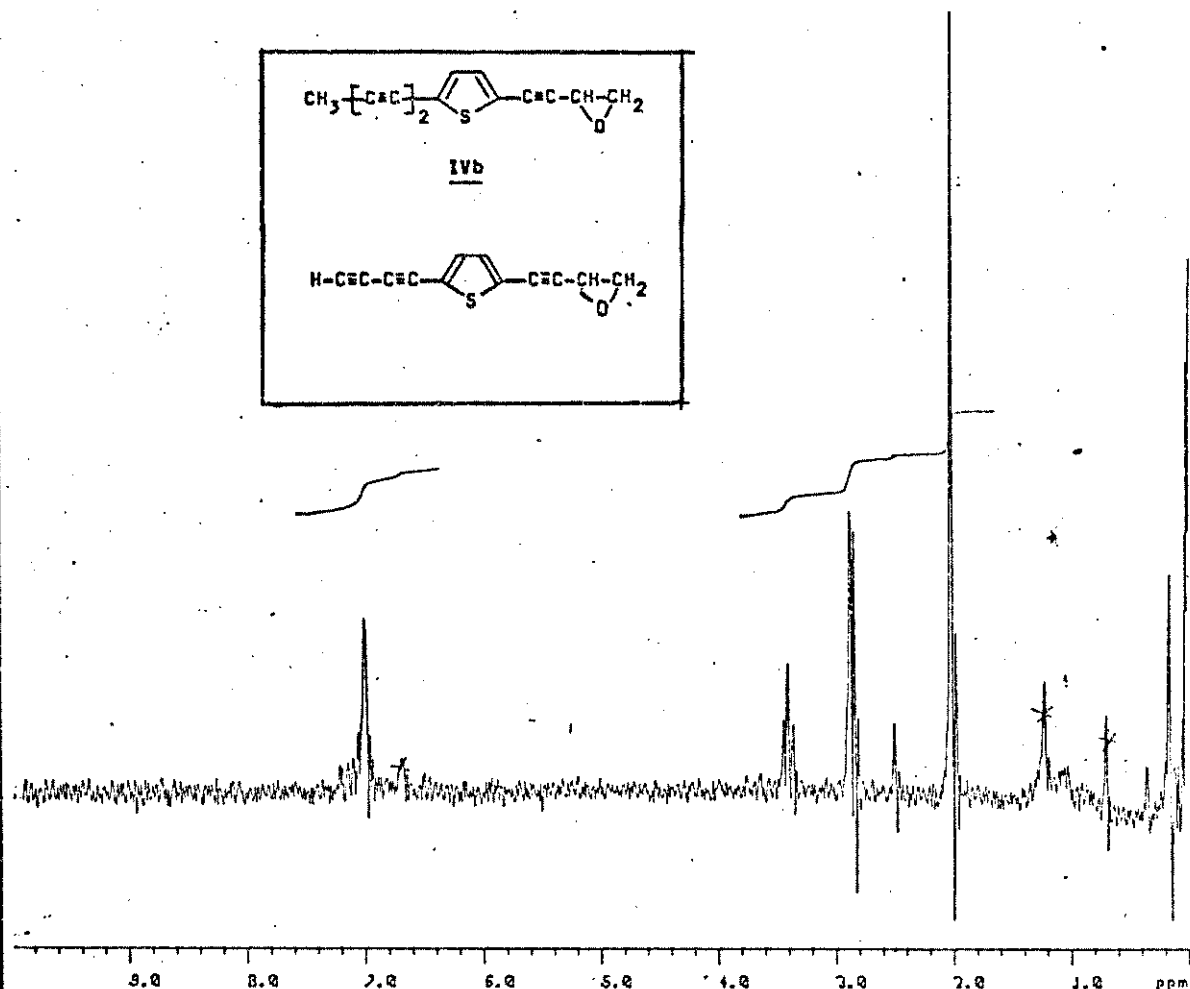




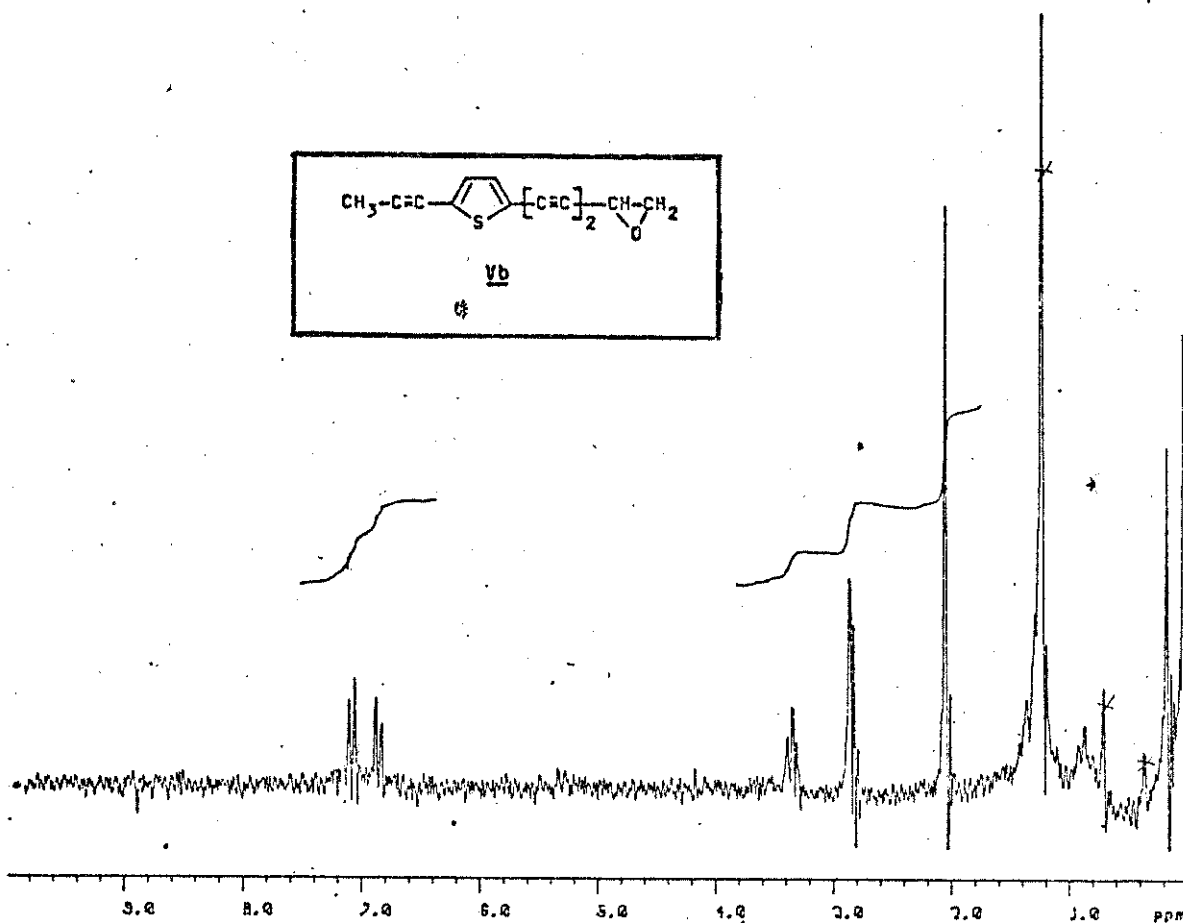
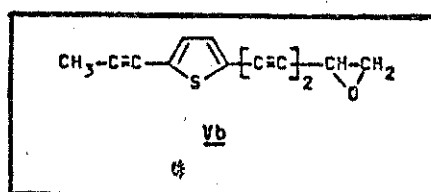
(RP-7): RMN ^1H do poliacetileno VIII



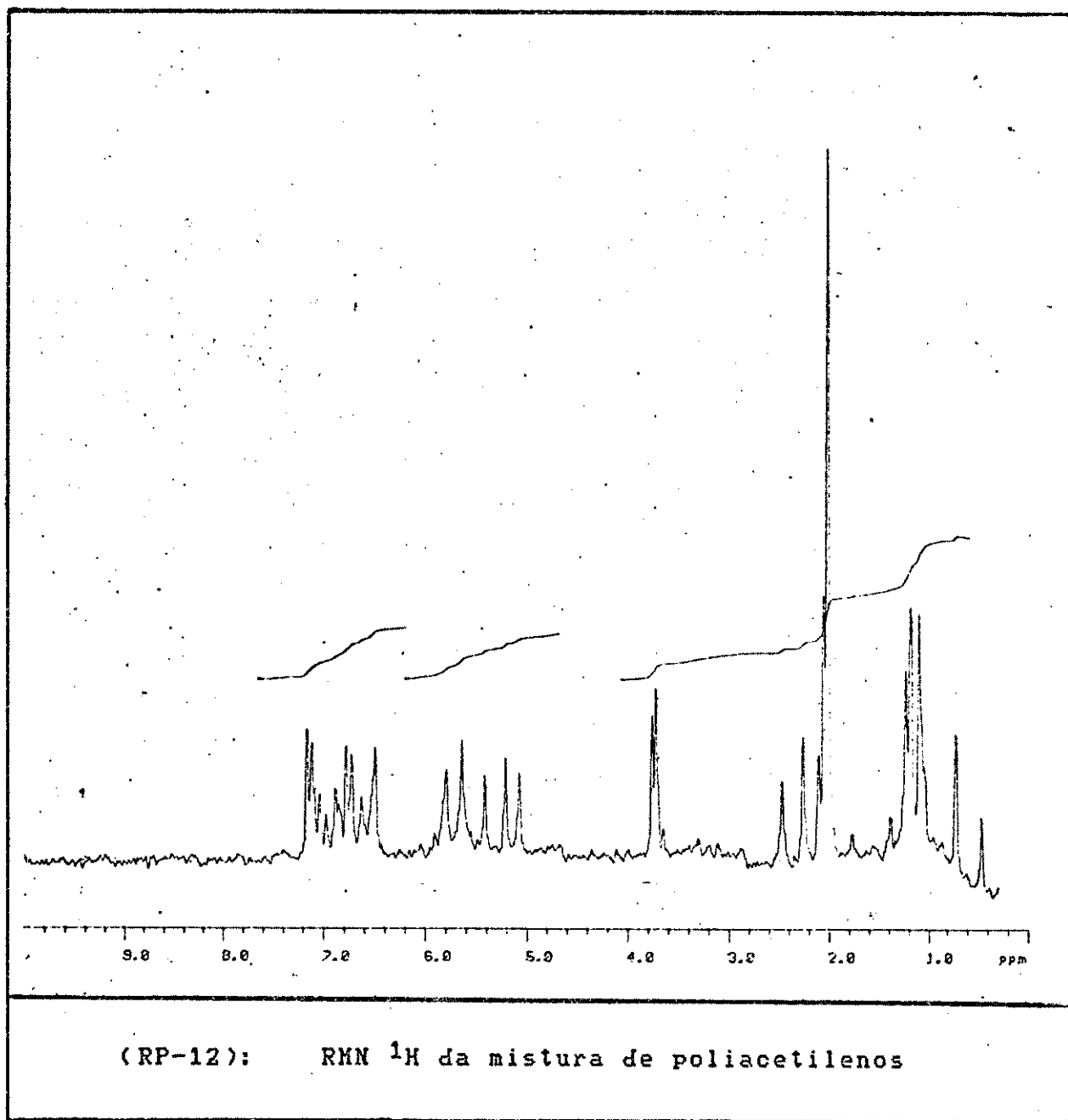


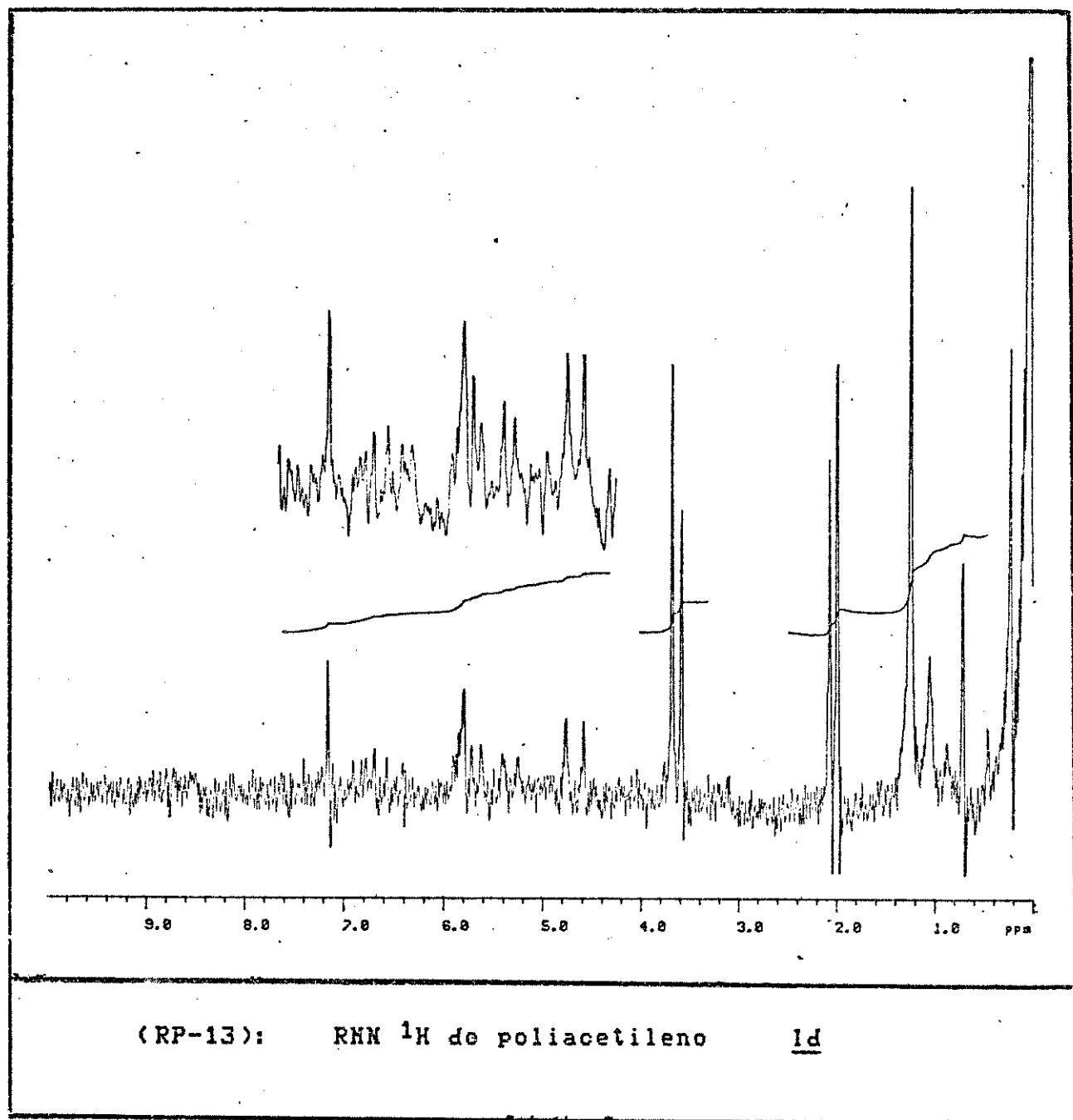


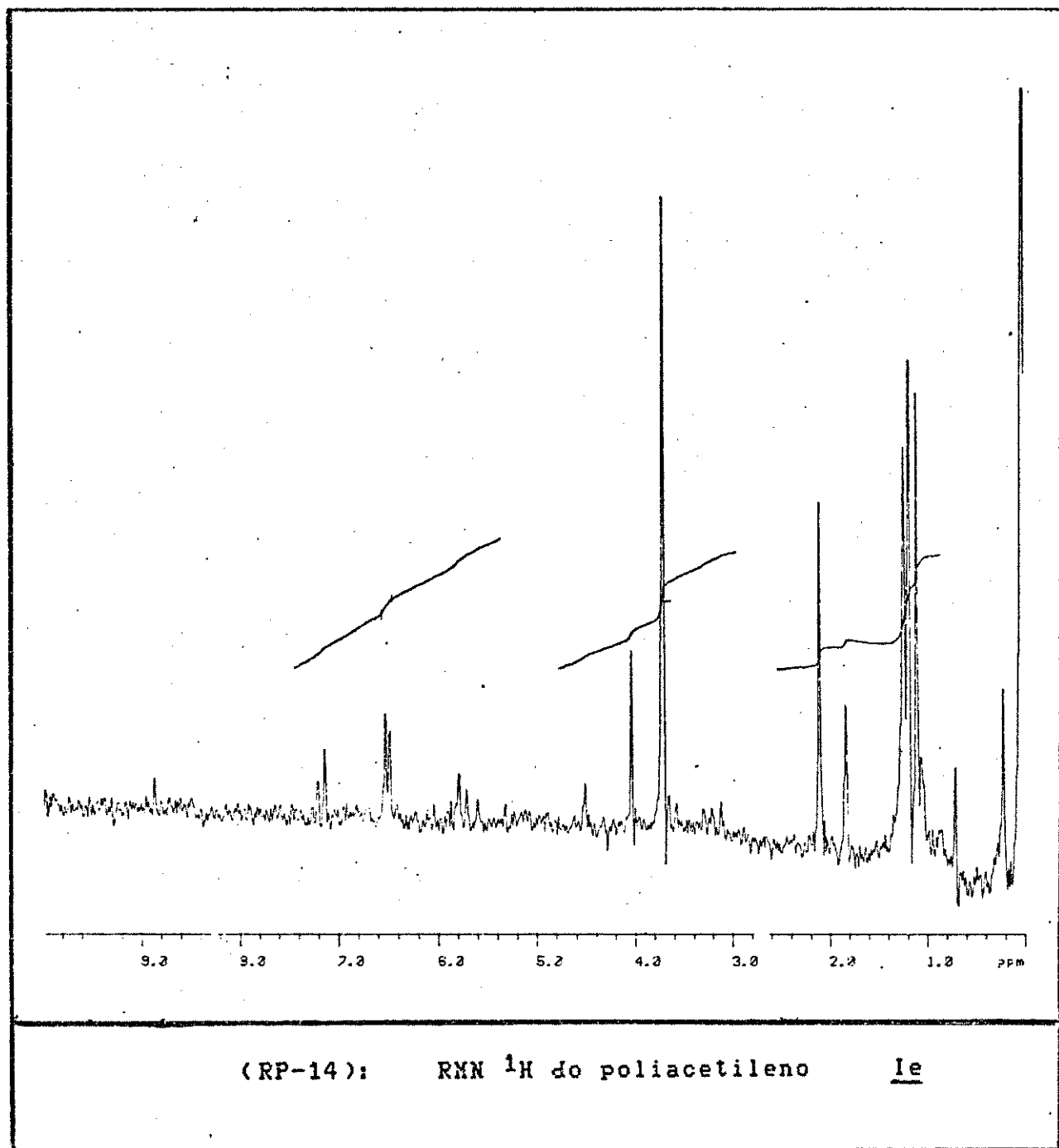
130

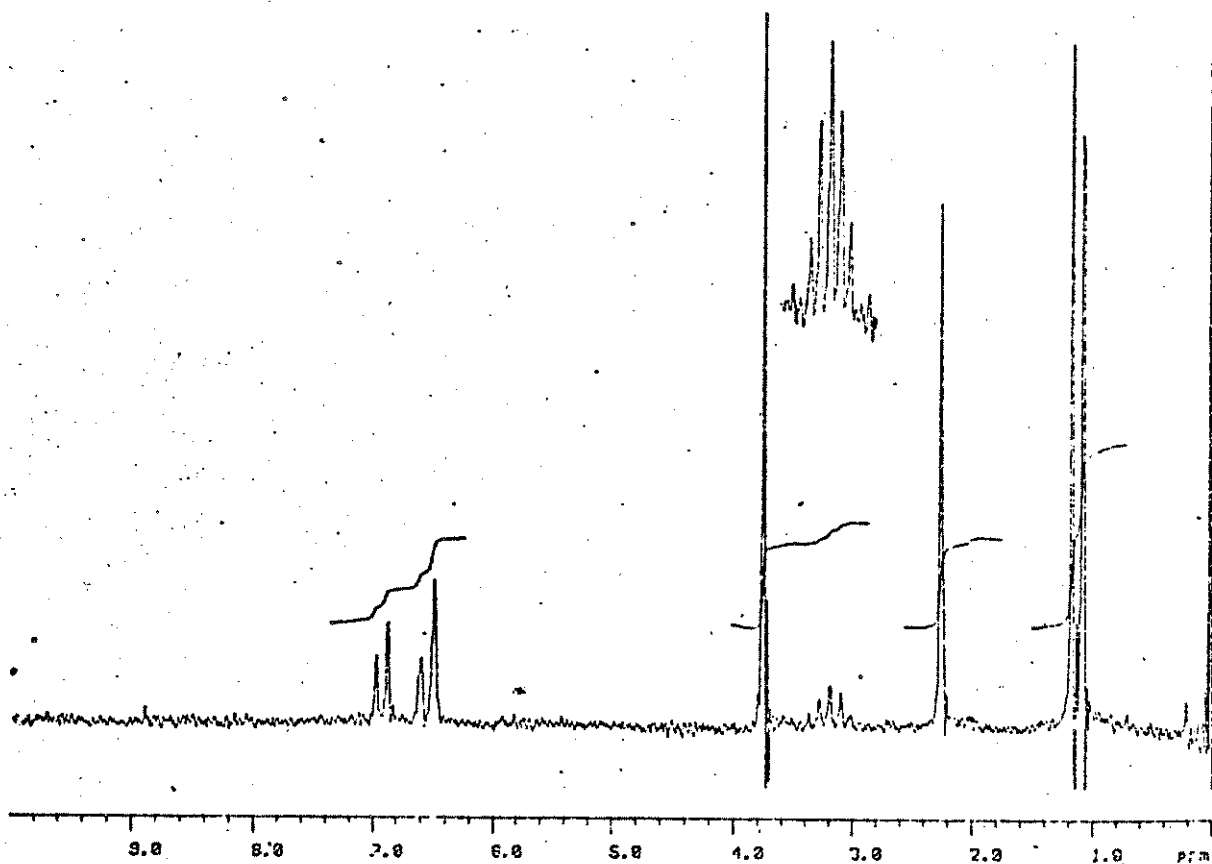


(RP-11): RMN ^1H do poliacetileno Vb



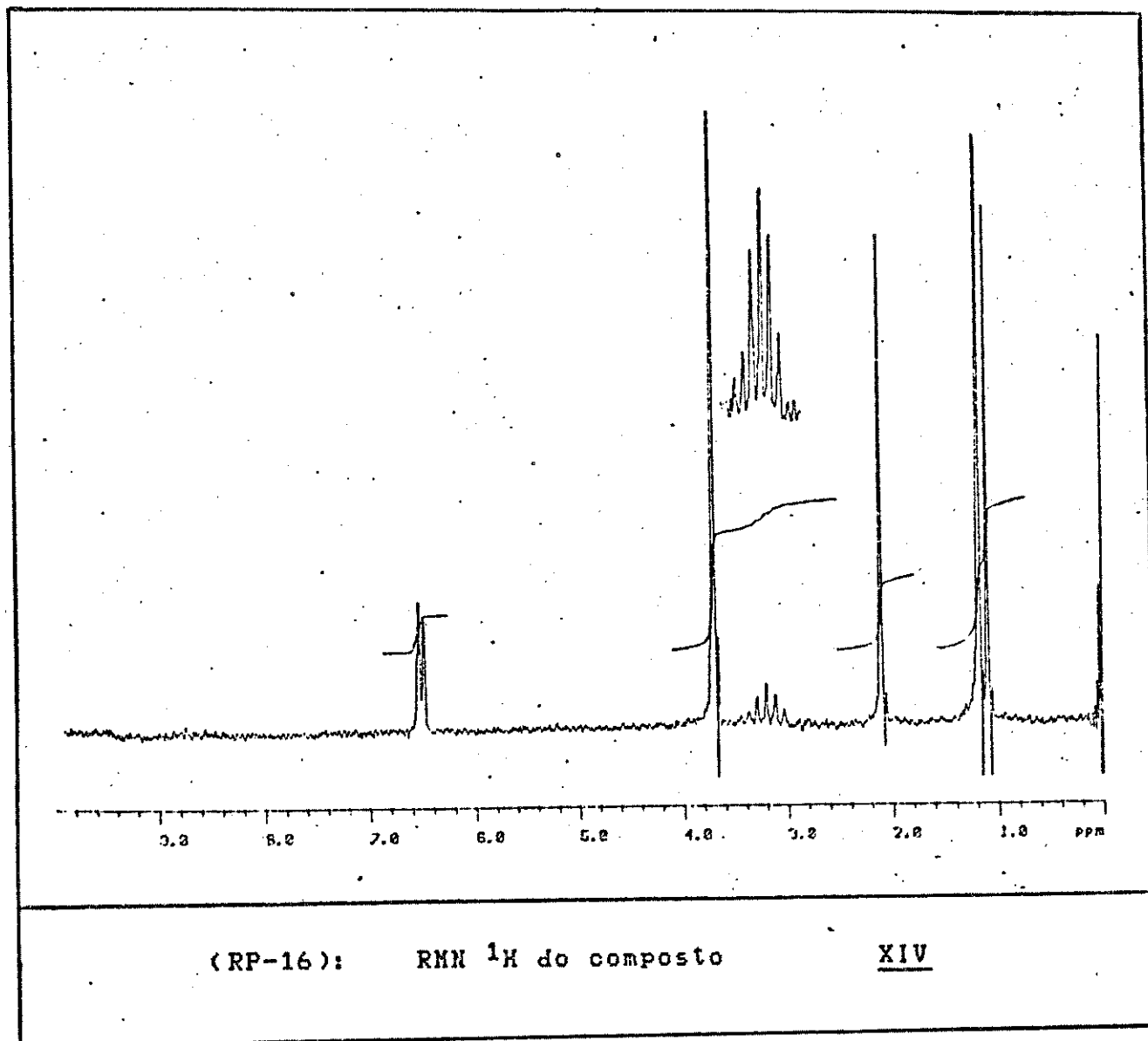


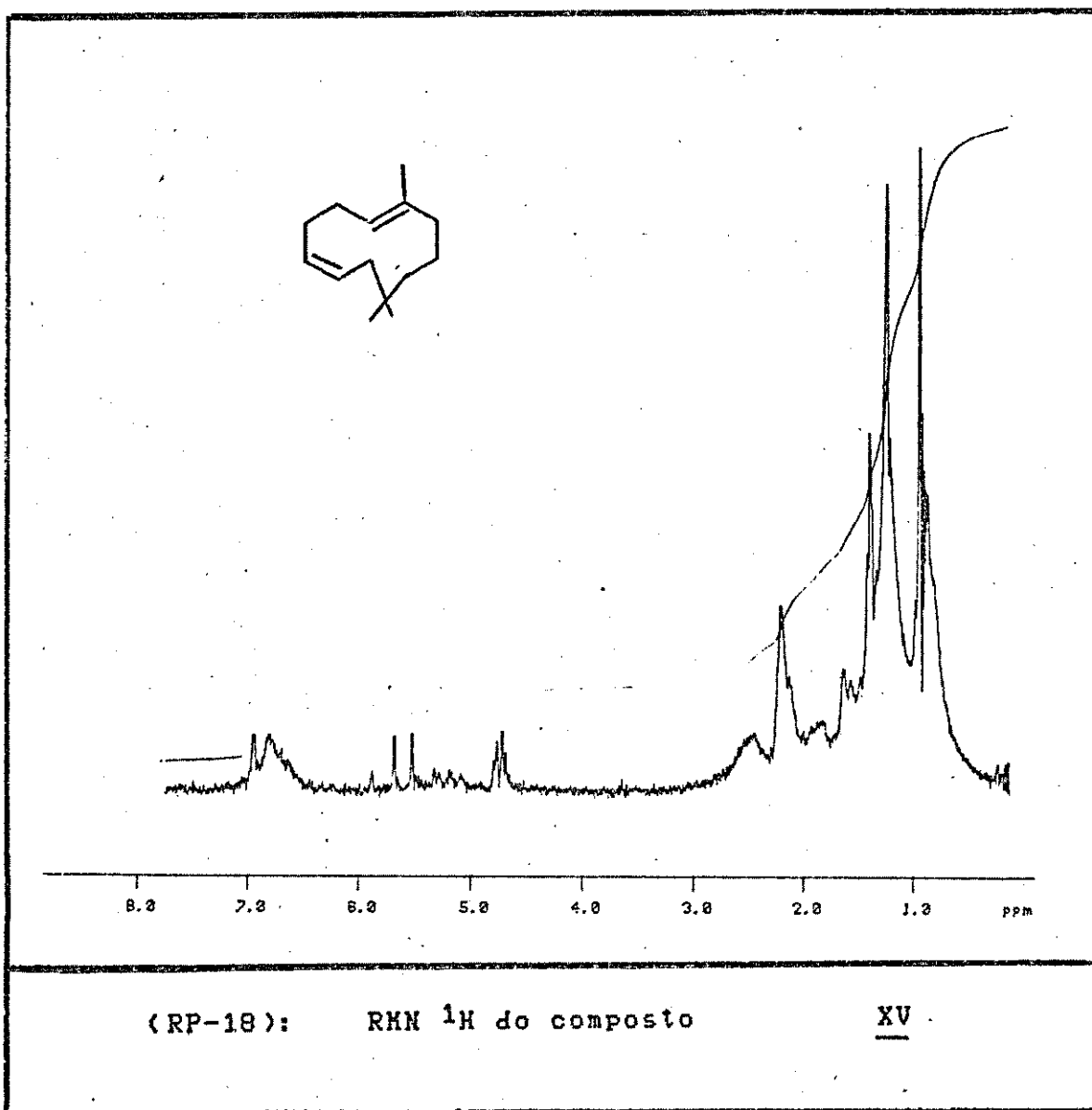


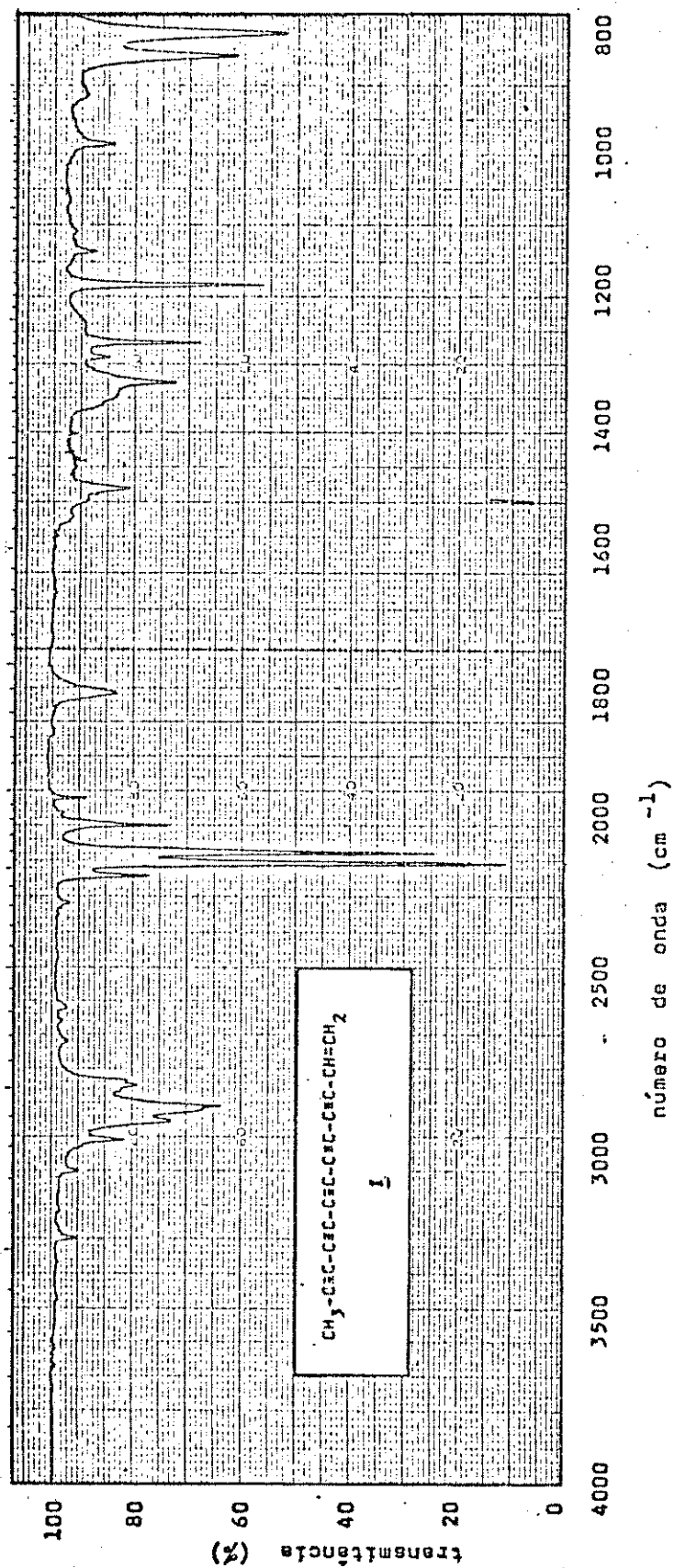


(RP-15): RMN ^1H do composto

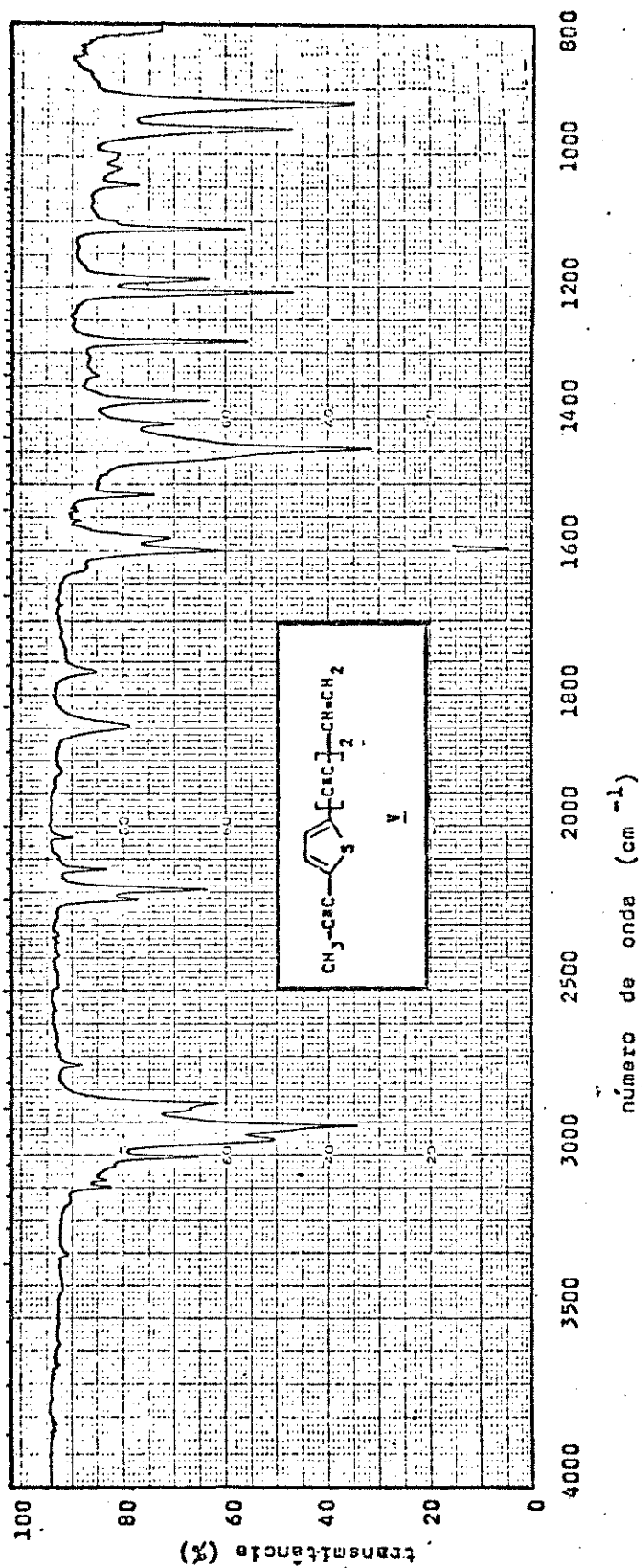
XIII



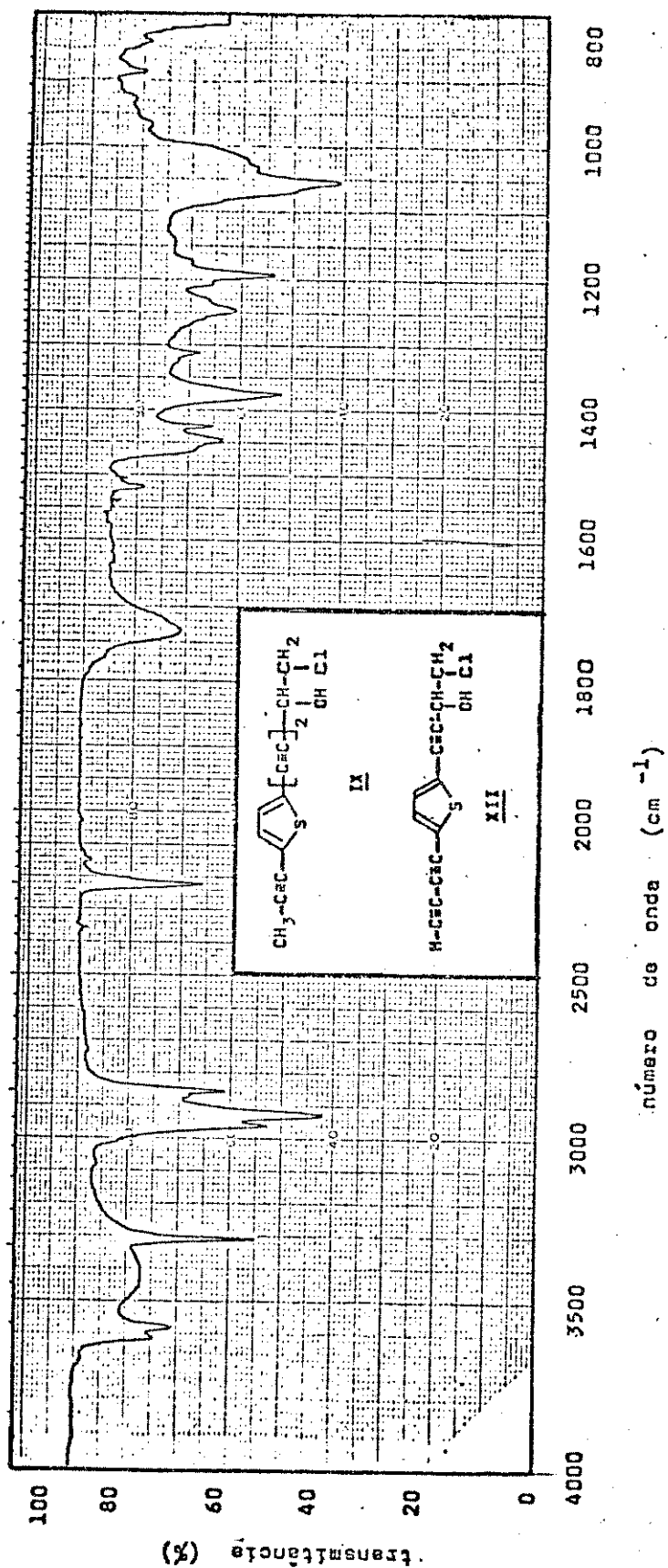




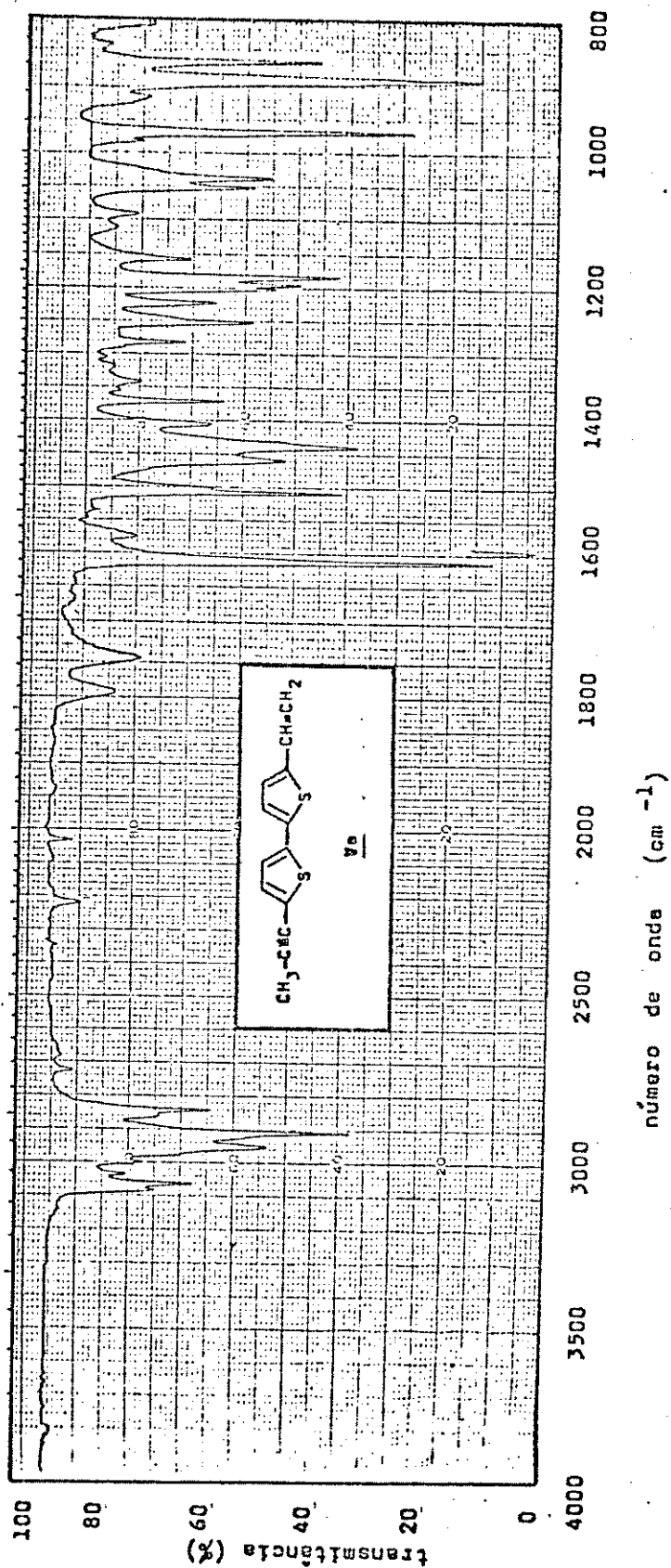
(IV-1): Infravermelho do poliacetileno I



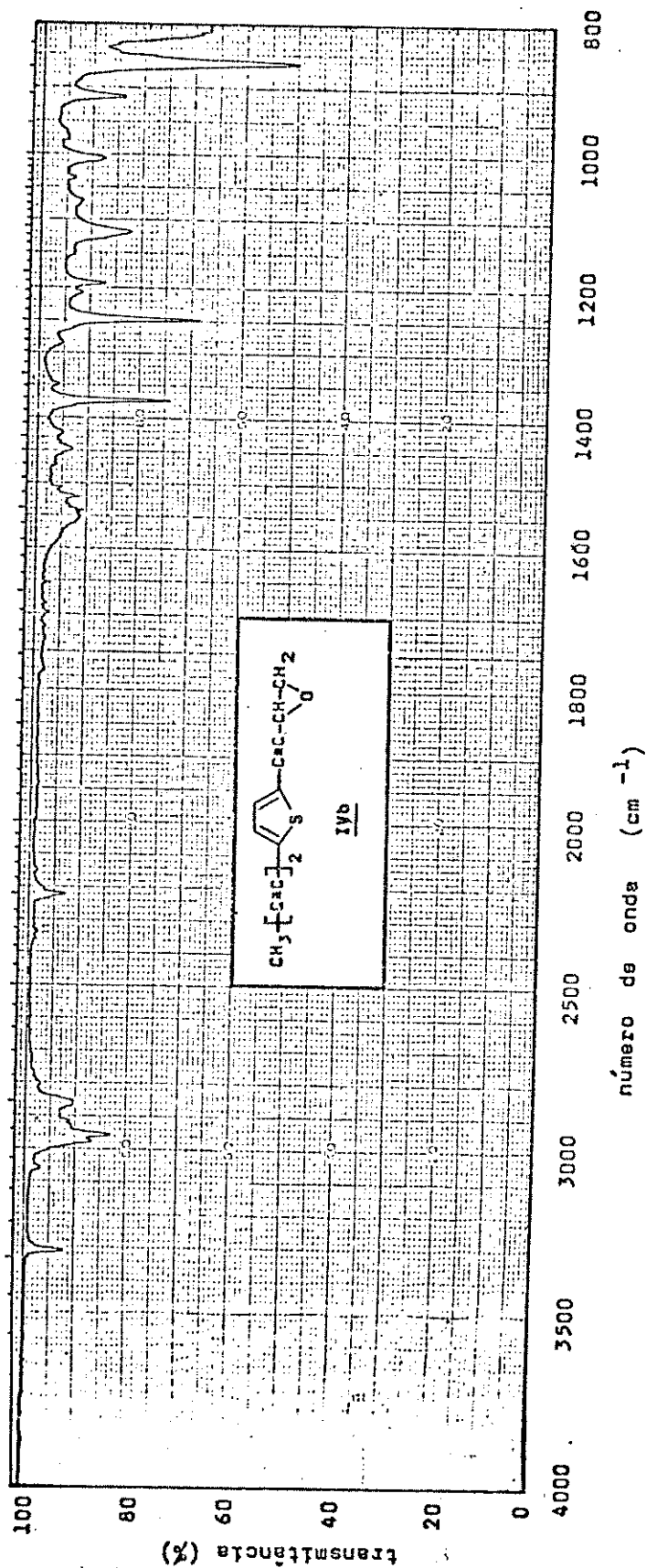
(IV-2): Infravermelho do poliacetileno V

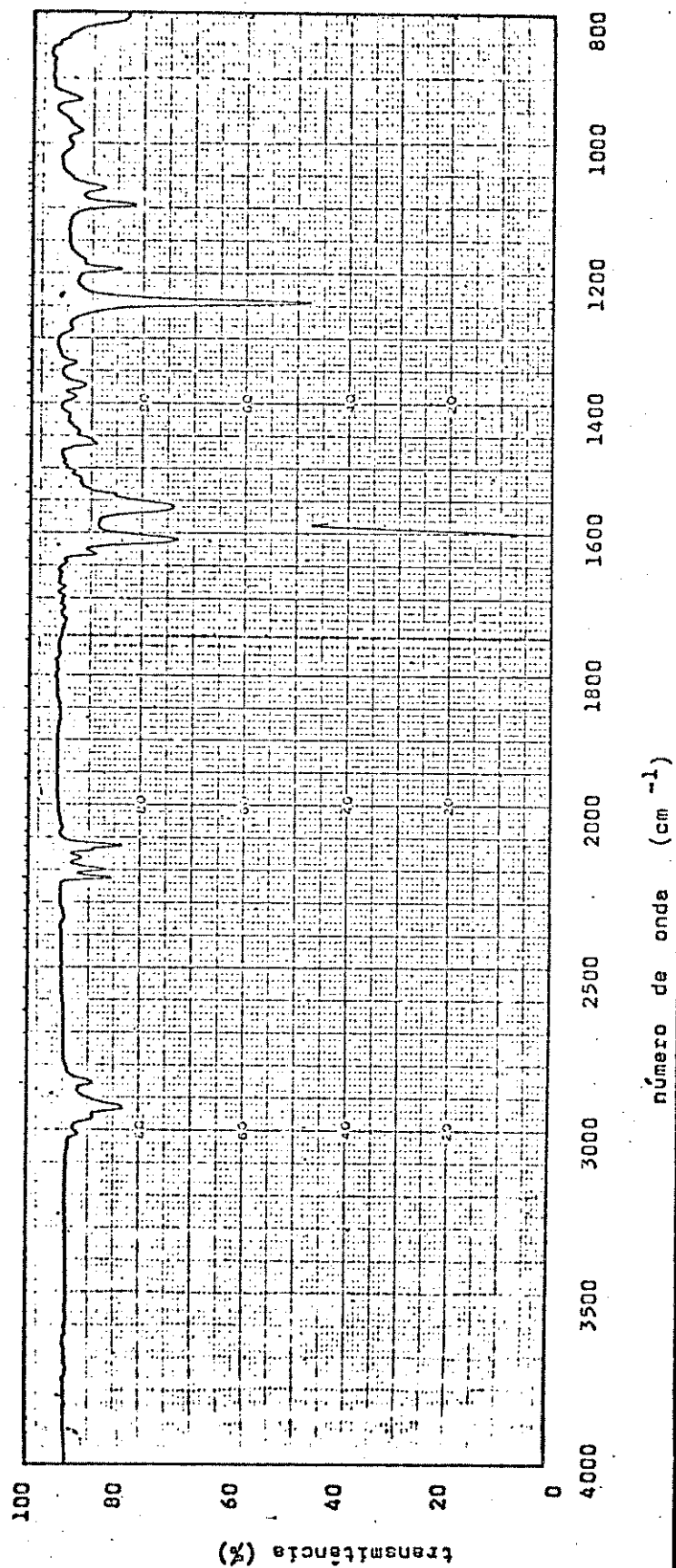


(IV-6): Infravermelho do poliacetileno IX

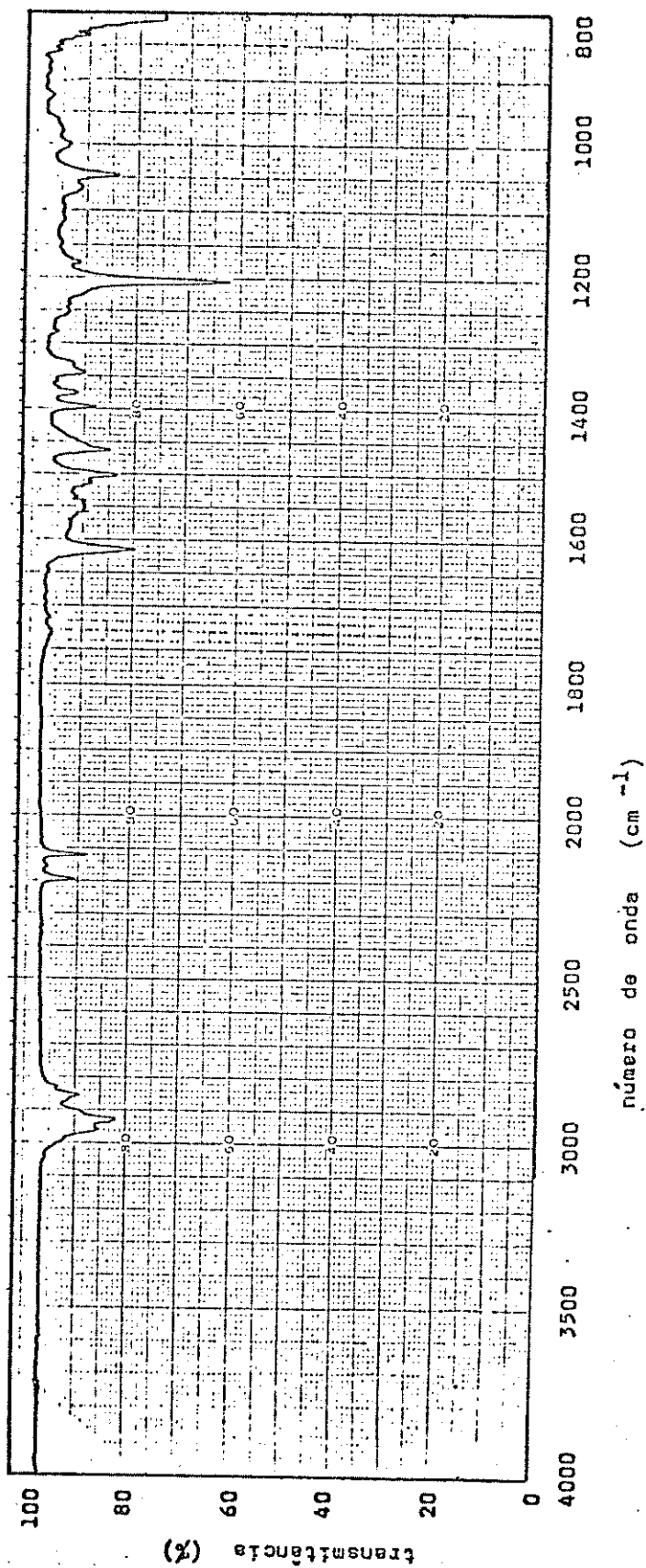


(IV-7): Infravermelho do poliacetileno Va

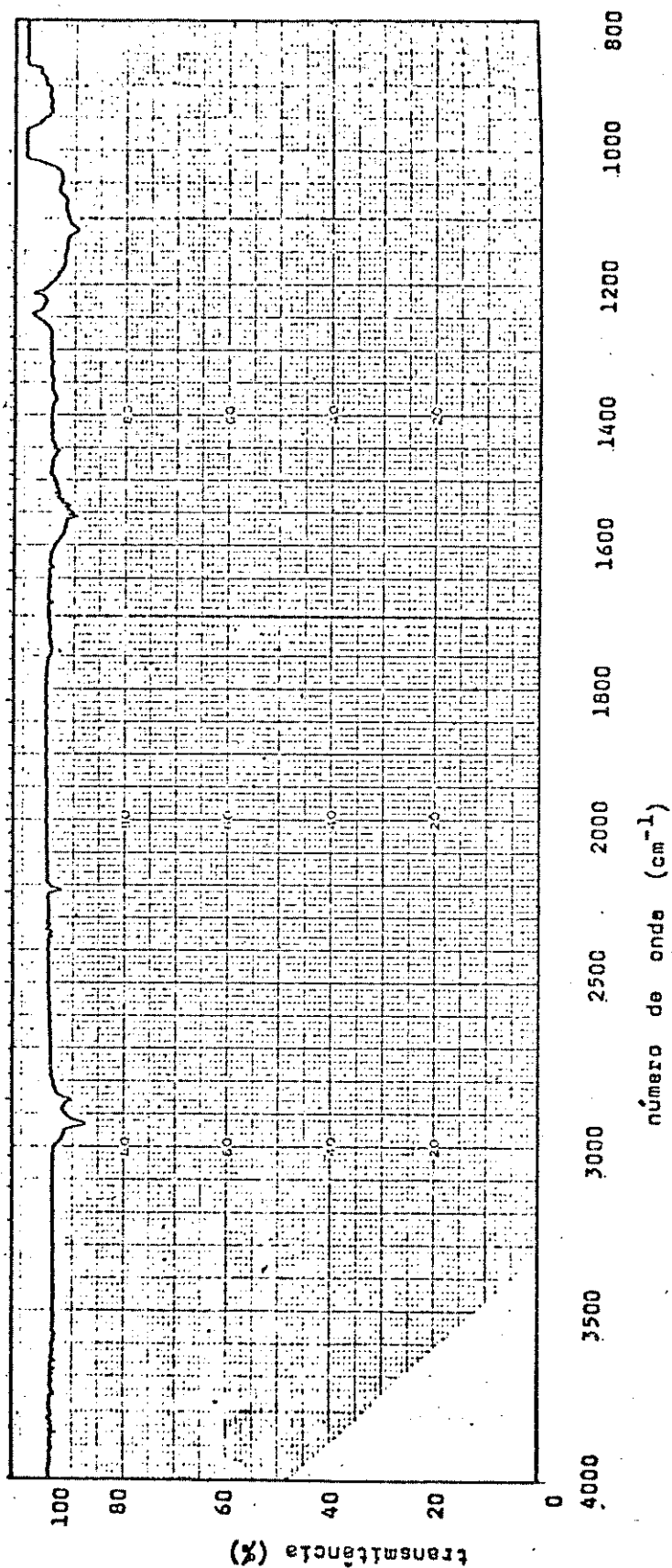




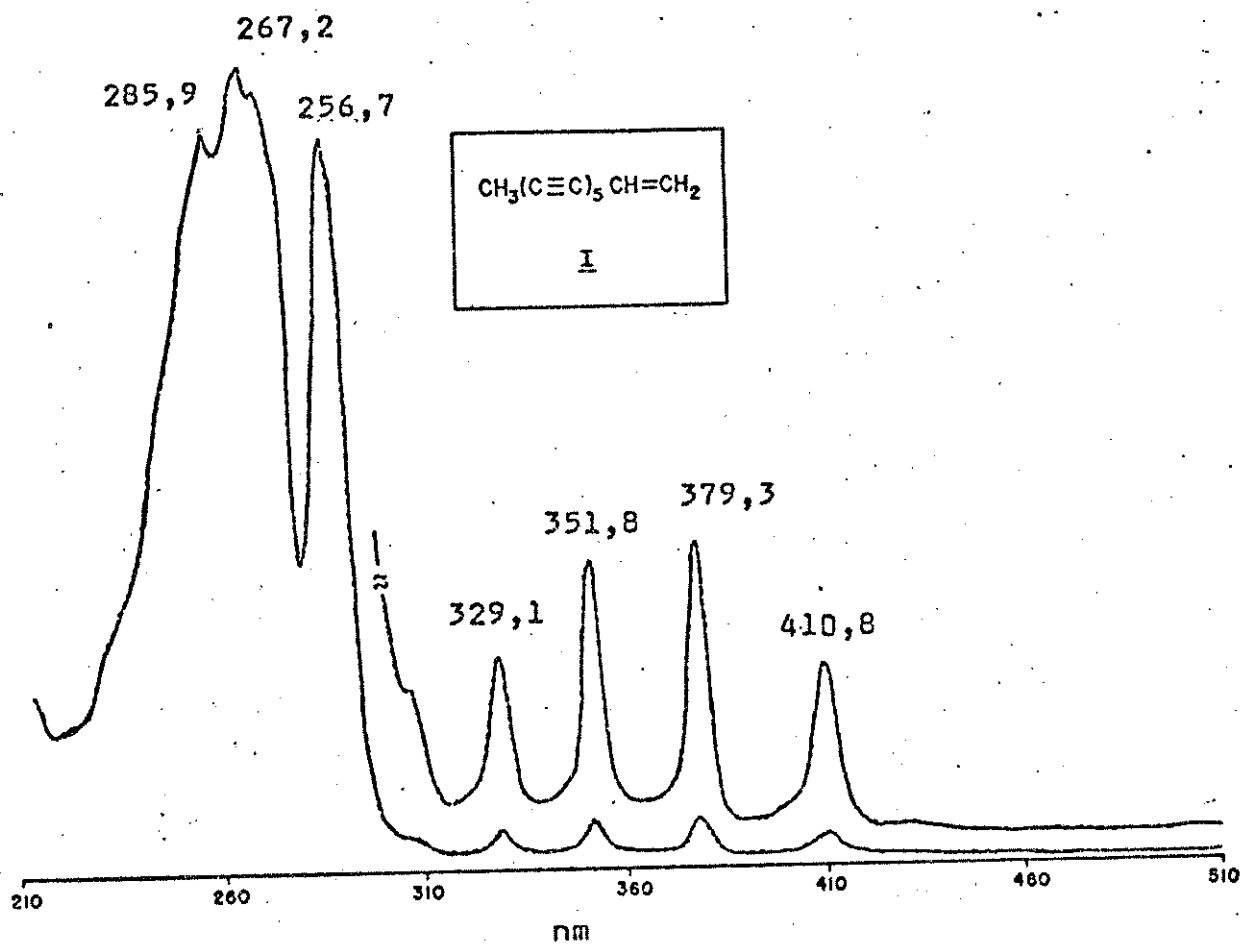
(IV-10): Infravermelho do poliacetileno Id



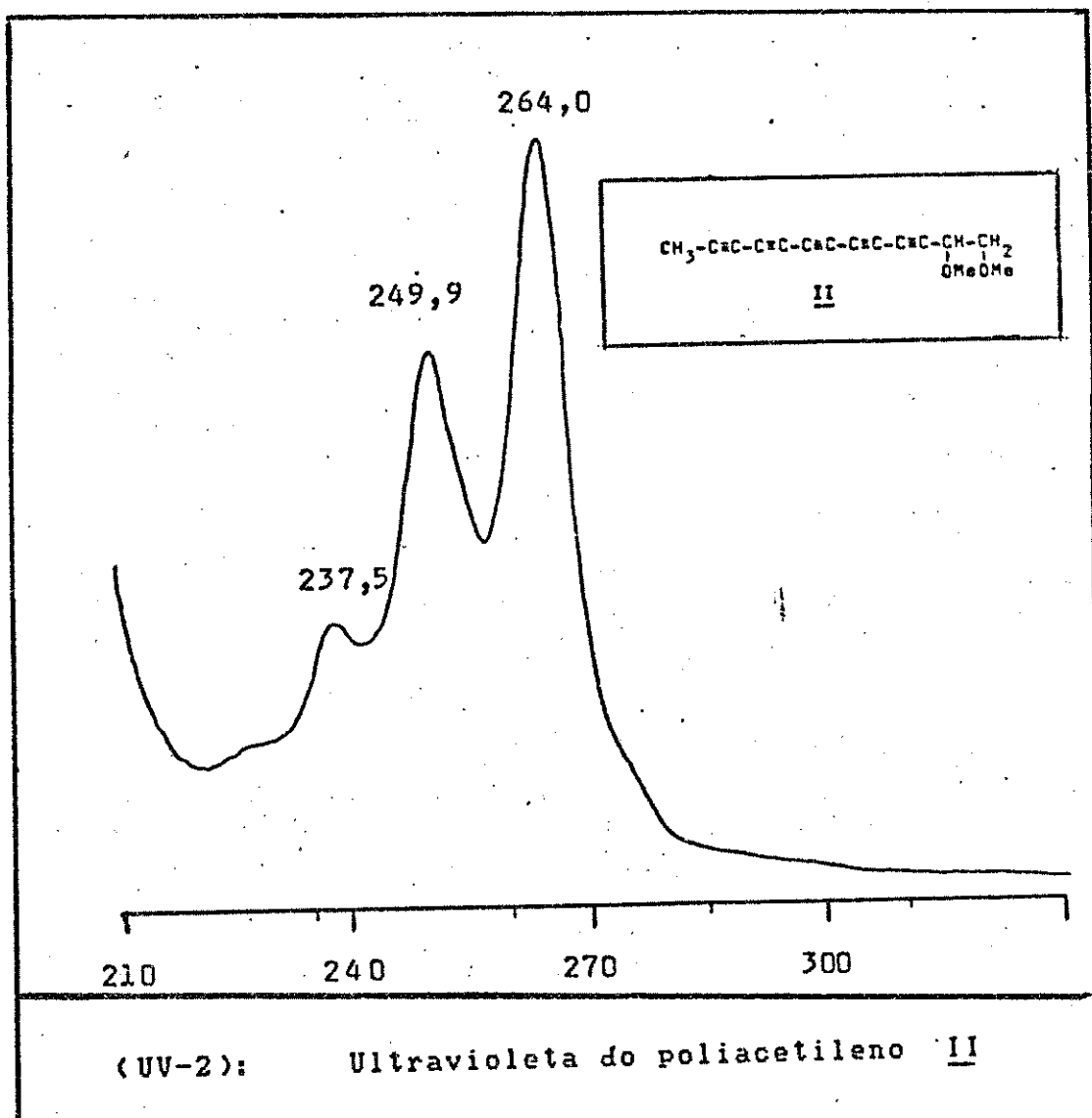
(IV-11): Infravermelho do poliacetileno 1e

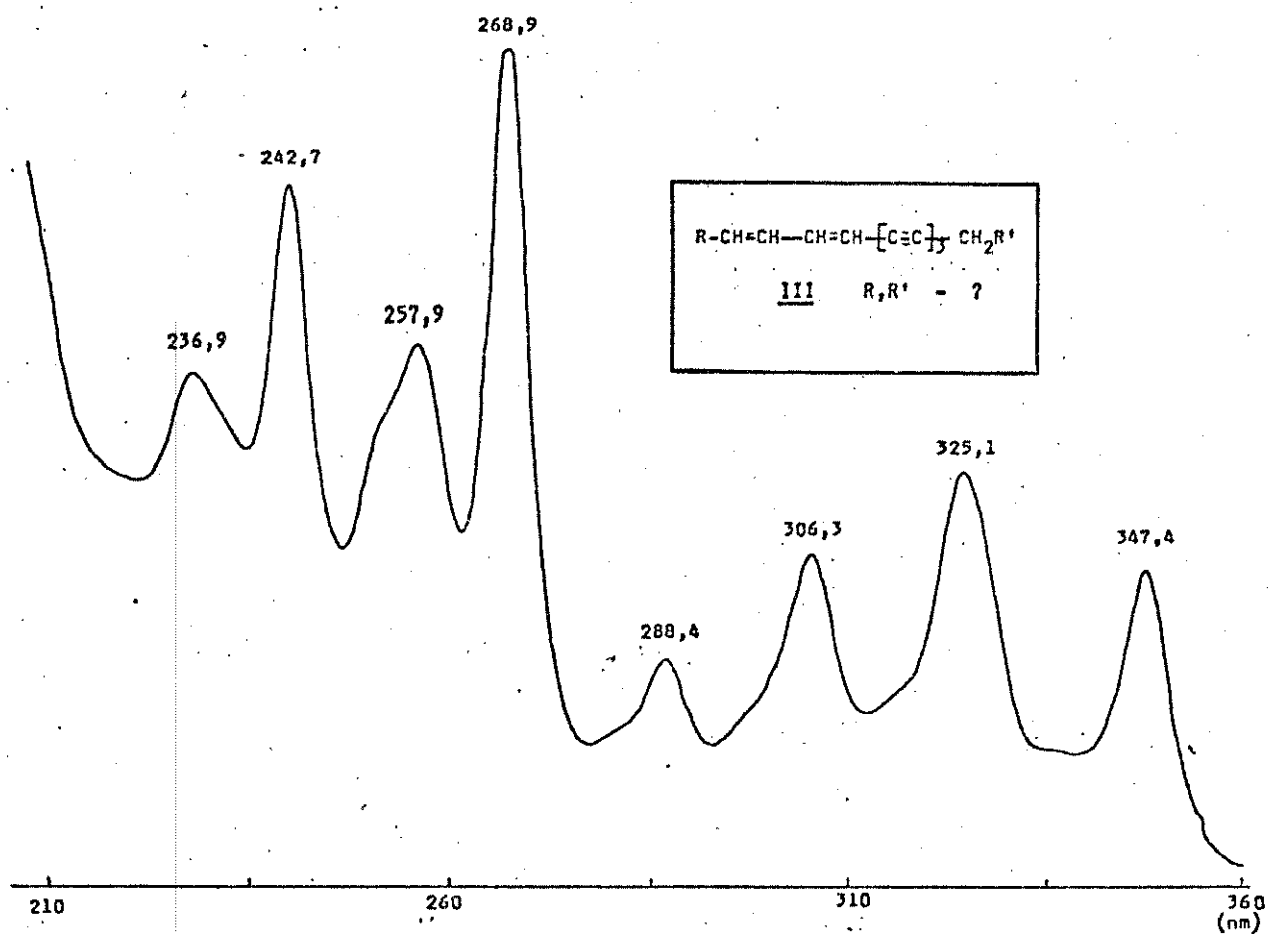


(IV-12): Infravermelho do poliacetileno II

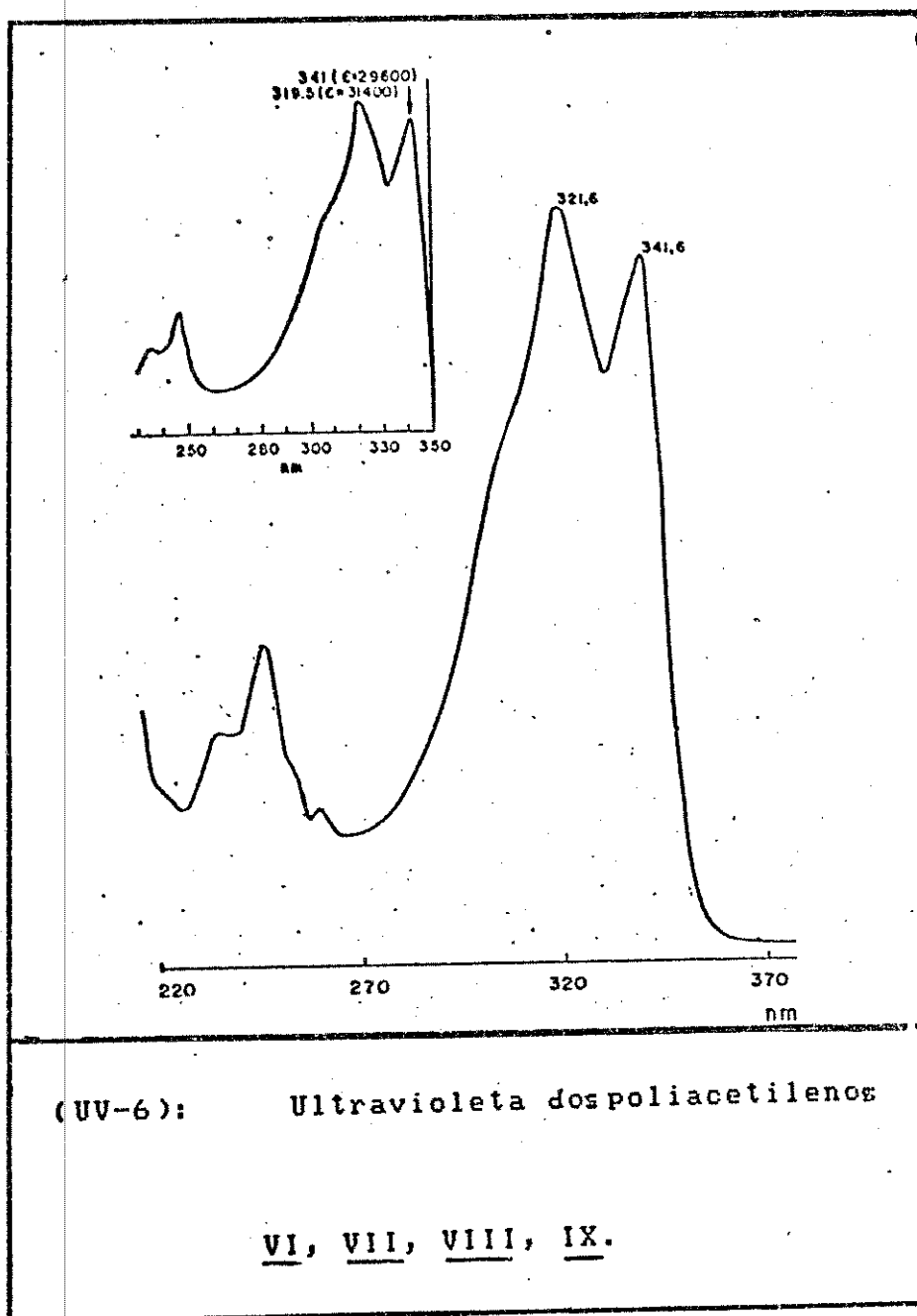


(UV-1): Ultravioleta do poliacetileno I



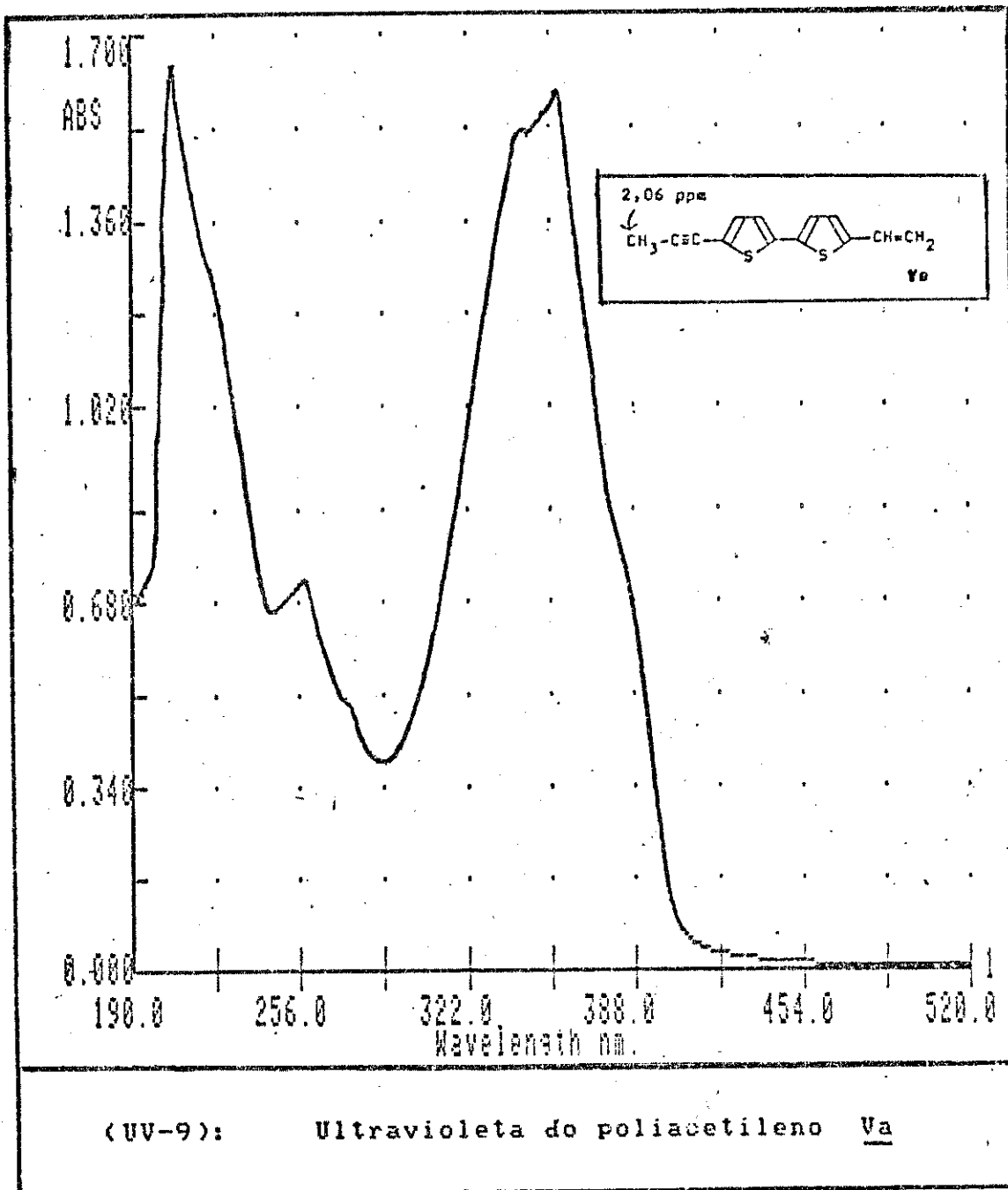


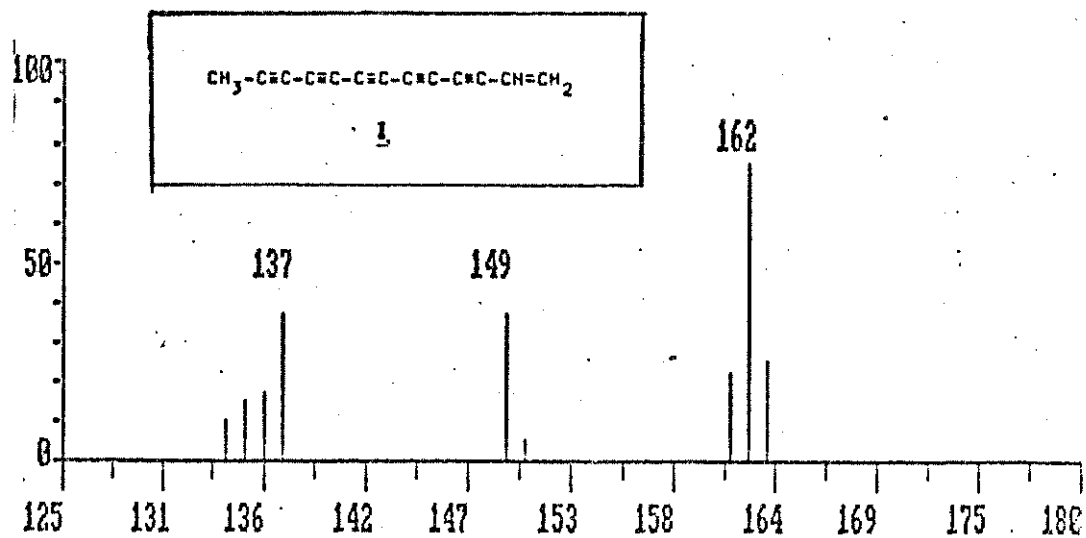
(UV-3): Ultravioleta do poliacetileno III



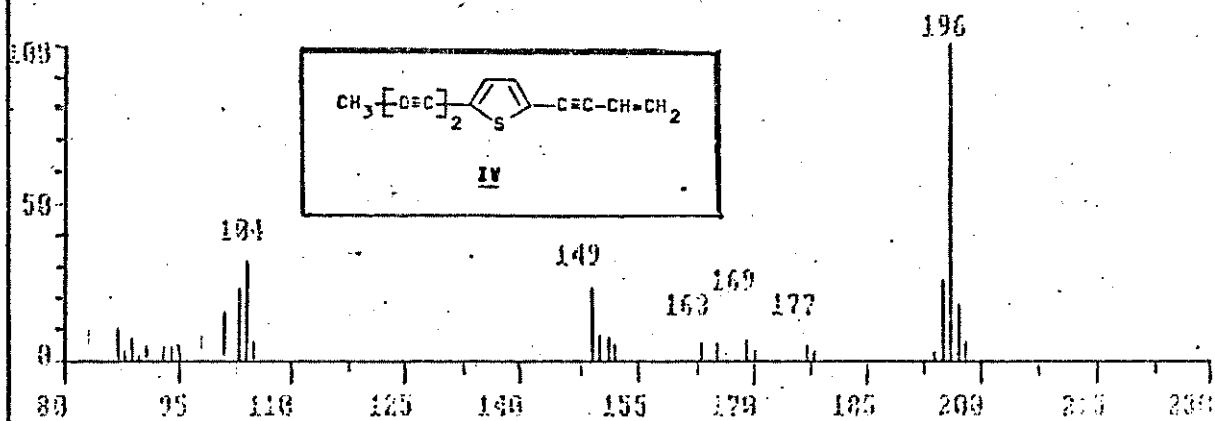
(UV-6): Ultravioleta dos poliacetilenos

VI, VII, VIII, IX.

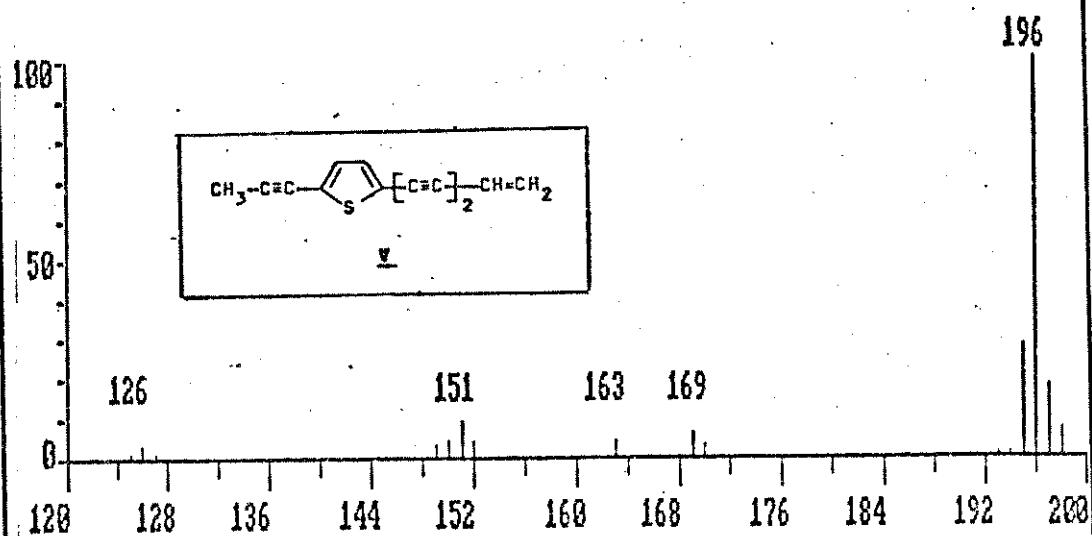




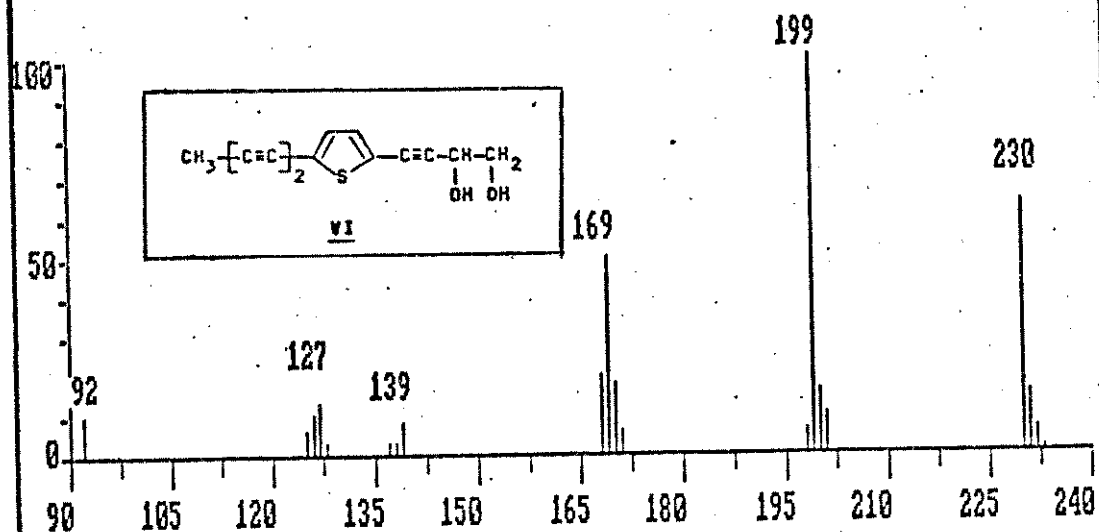
(EX-1): Espectro de massas do poliacetileno **1**



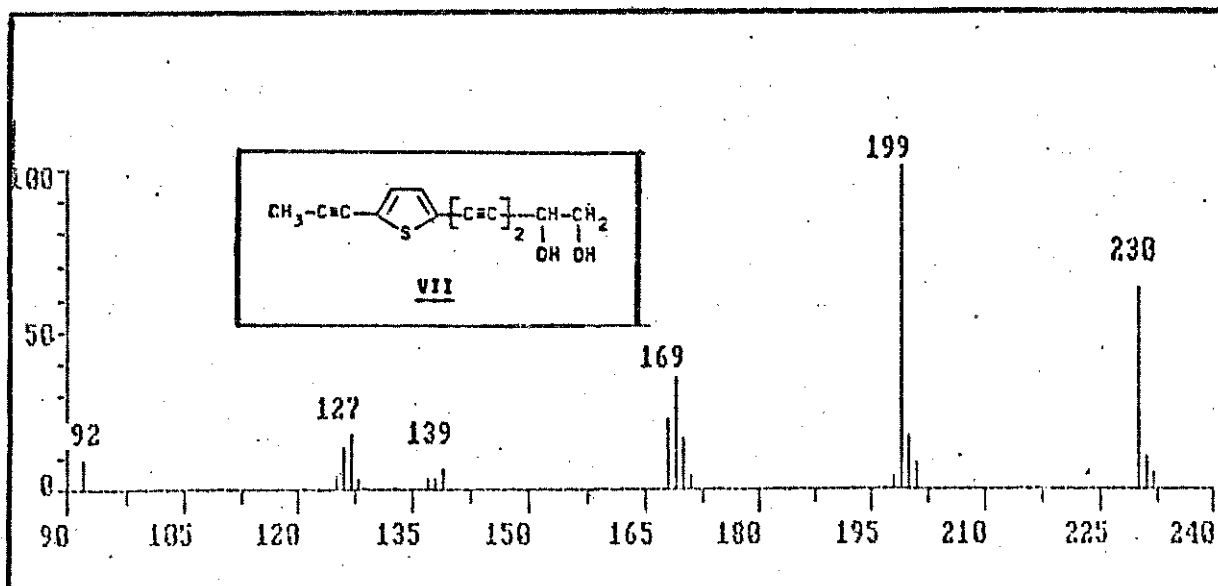
(EX-2): Espectro de massas do poliacetileno **IV**



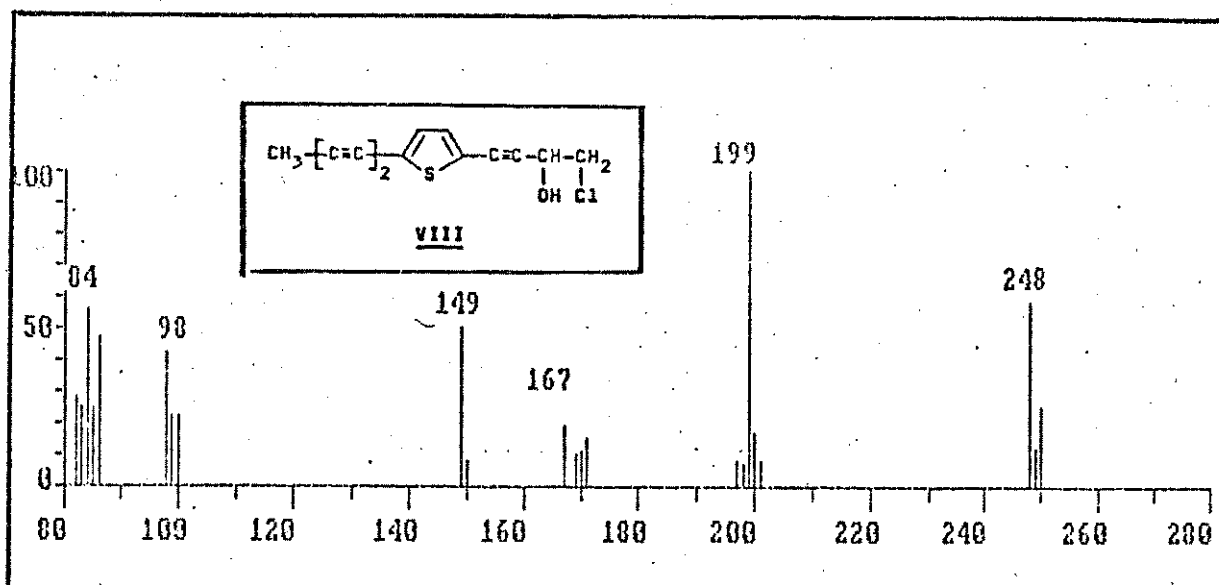
(EM-3): Espectro de massas do poliacetileno V



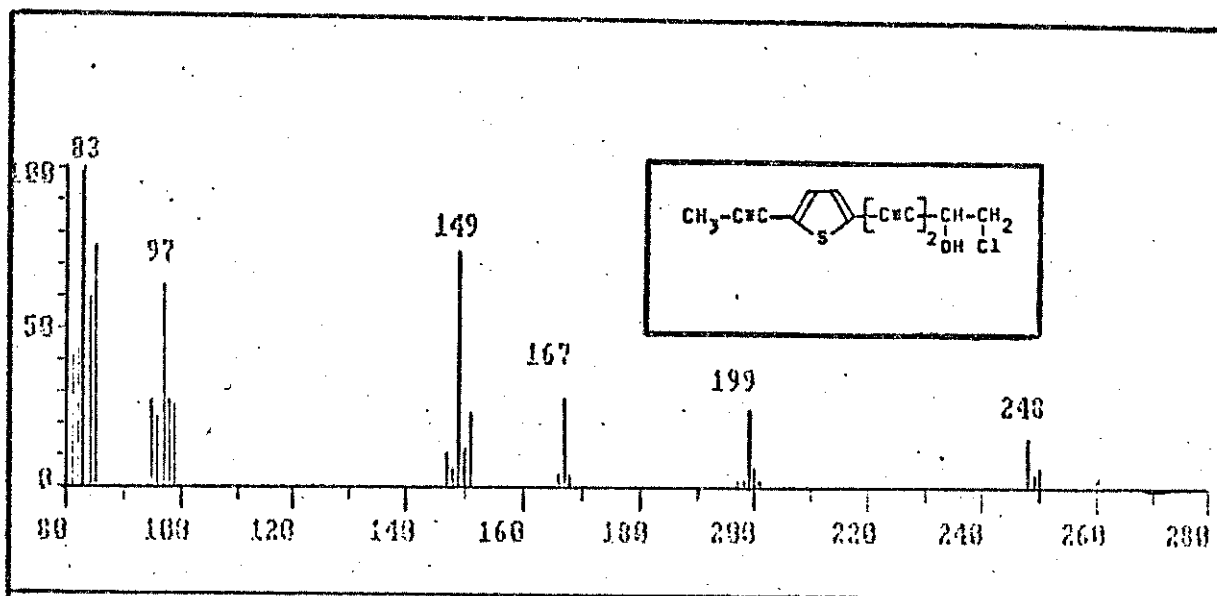
(EM-4): Espectro de massas do poliacetileno VI



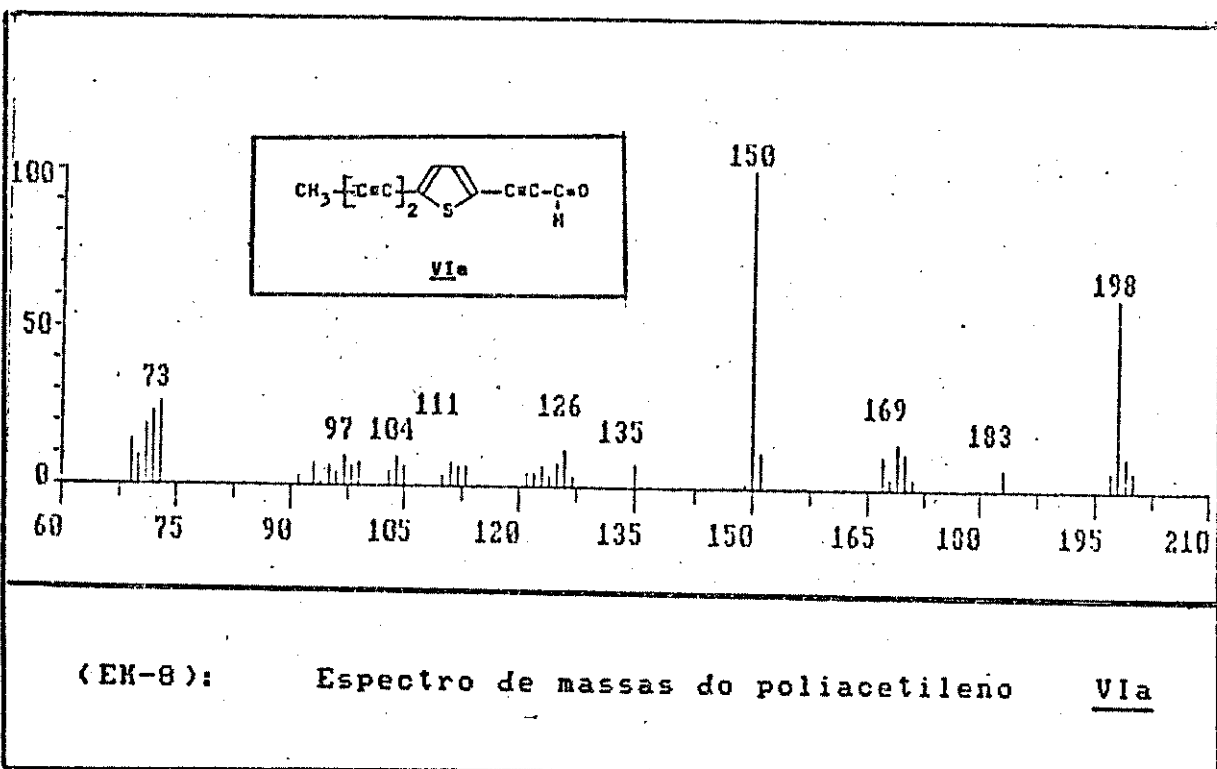
(EM-5): Espectro de massas do poliacetileno VII



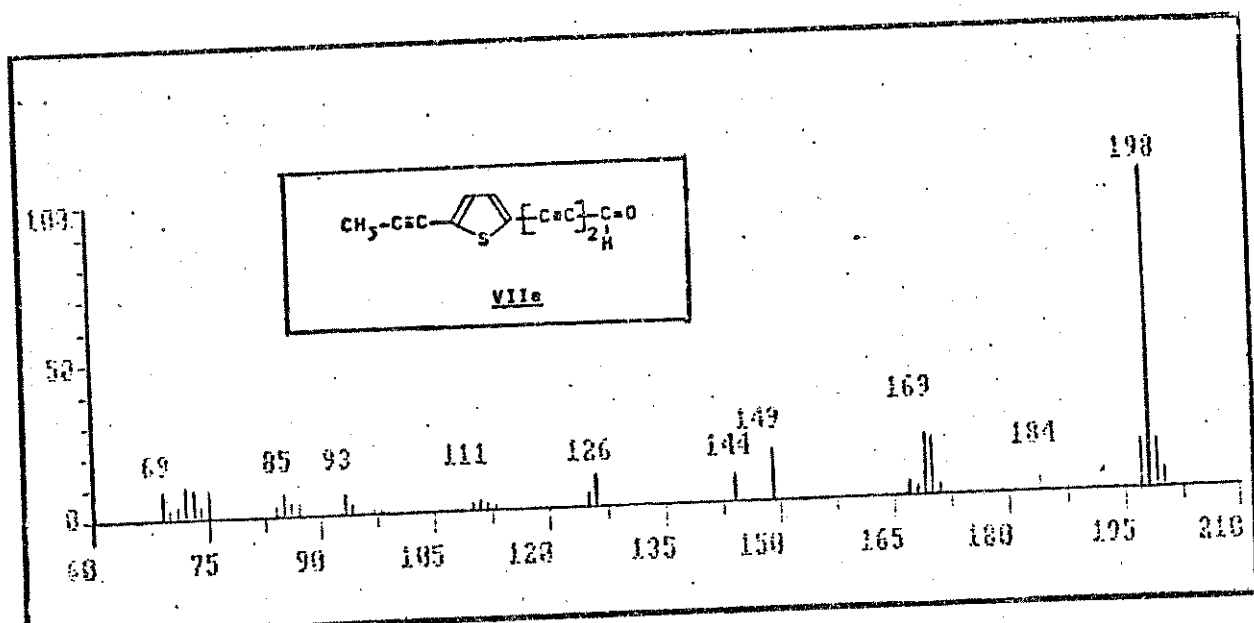
(EM-6): Espectro de massas do poliacetileno VIII



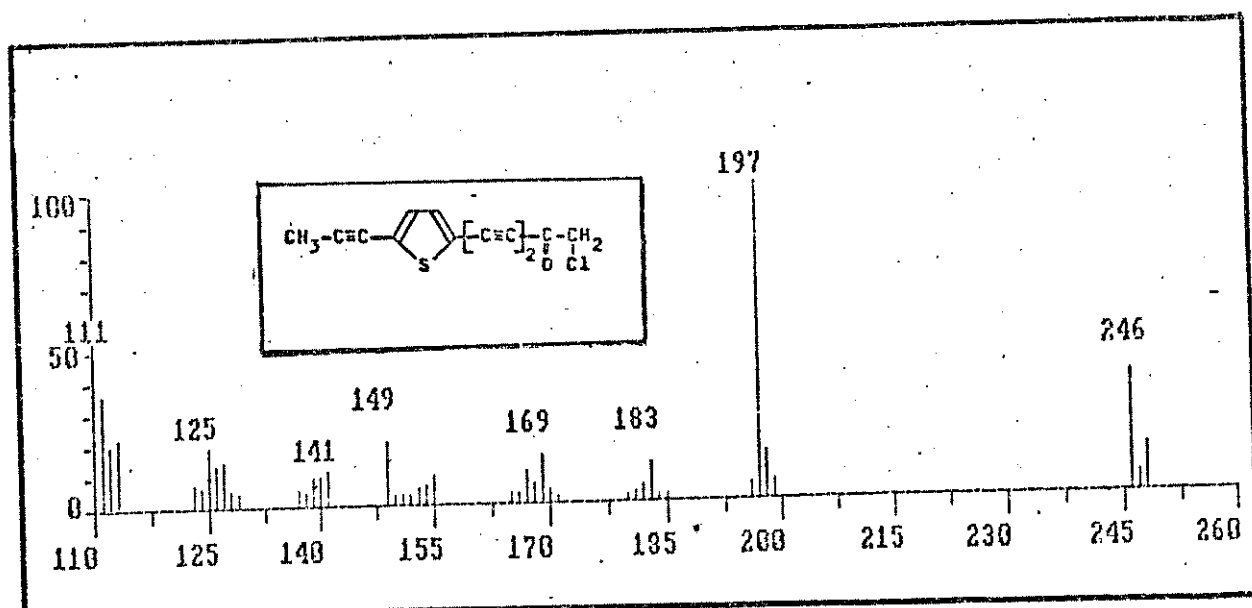
(EK-7): Espectro de massas do poliacetileno IX



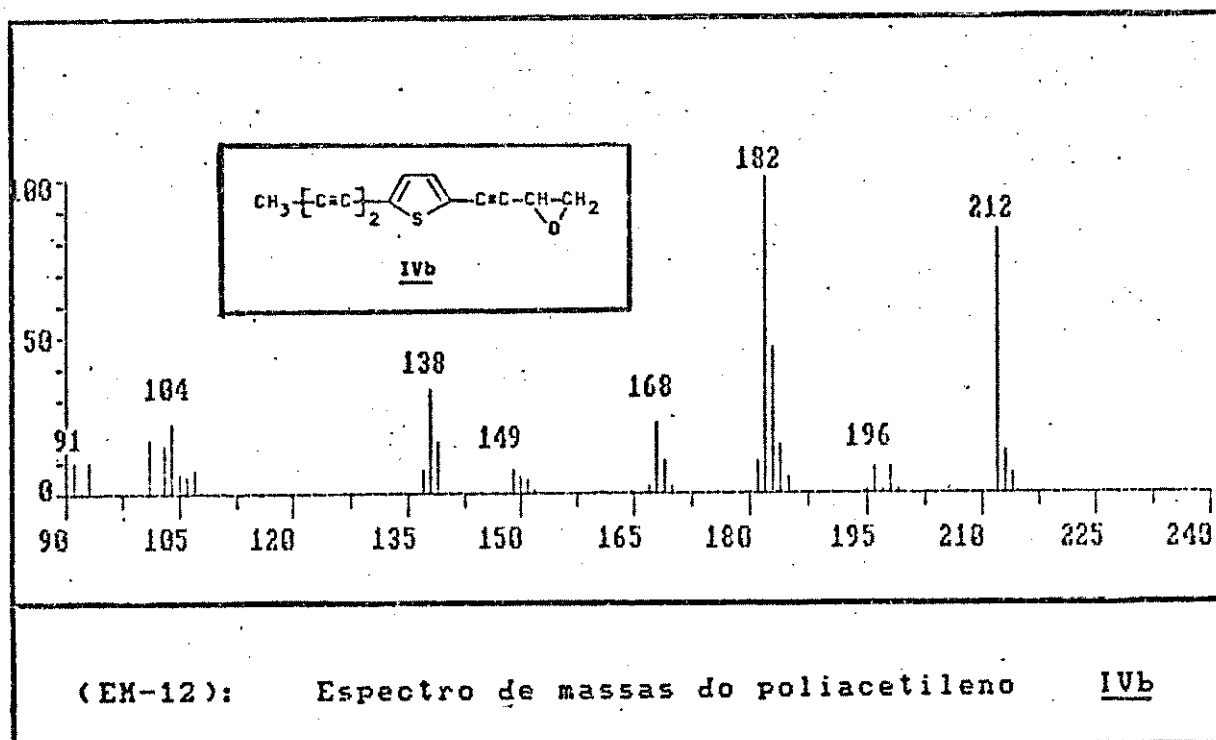
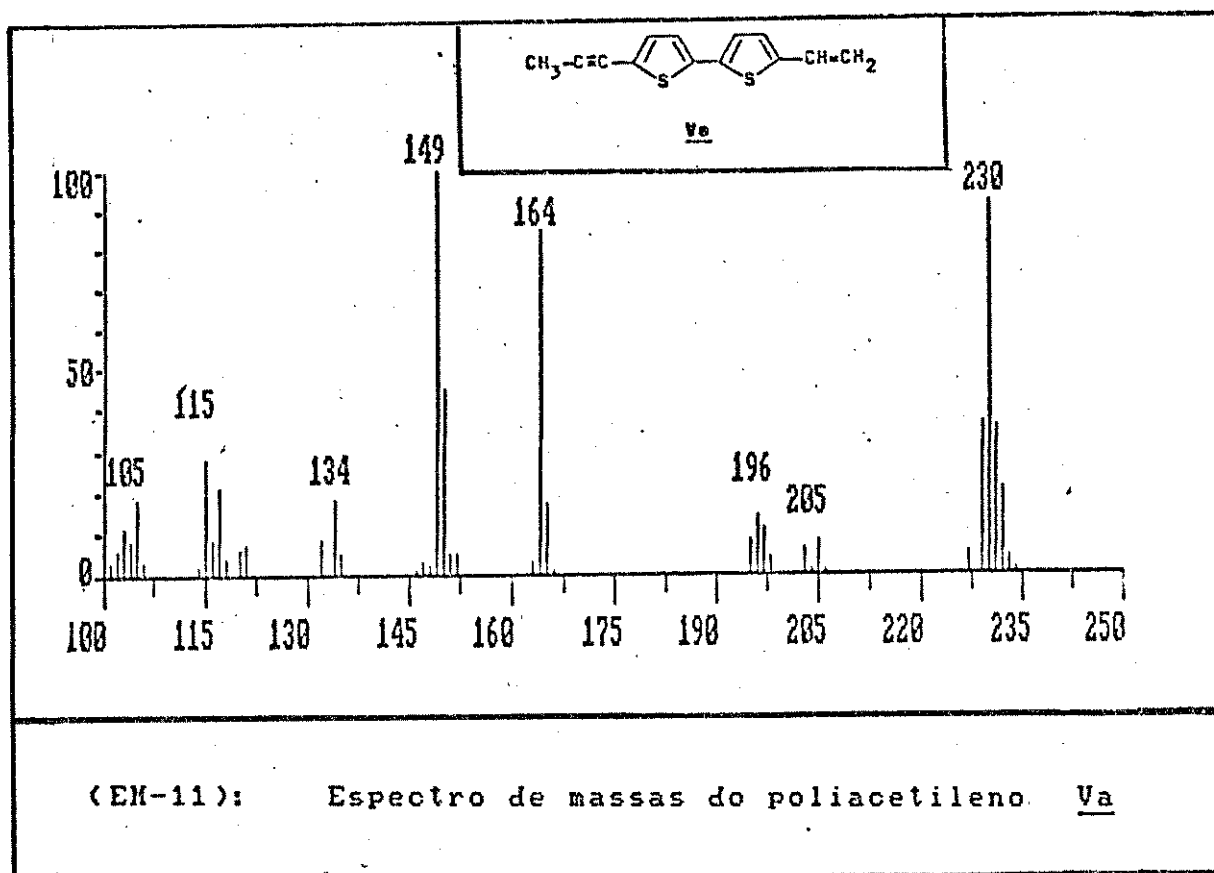
(EK-8): Espectro de massas do poliacetileno VIa

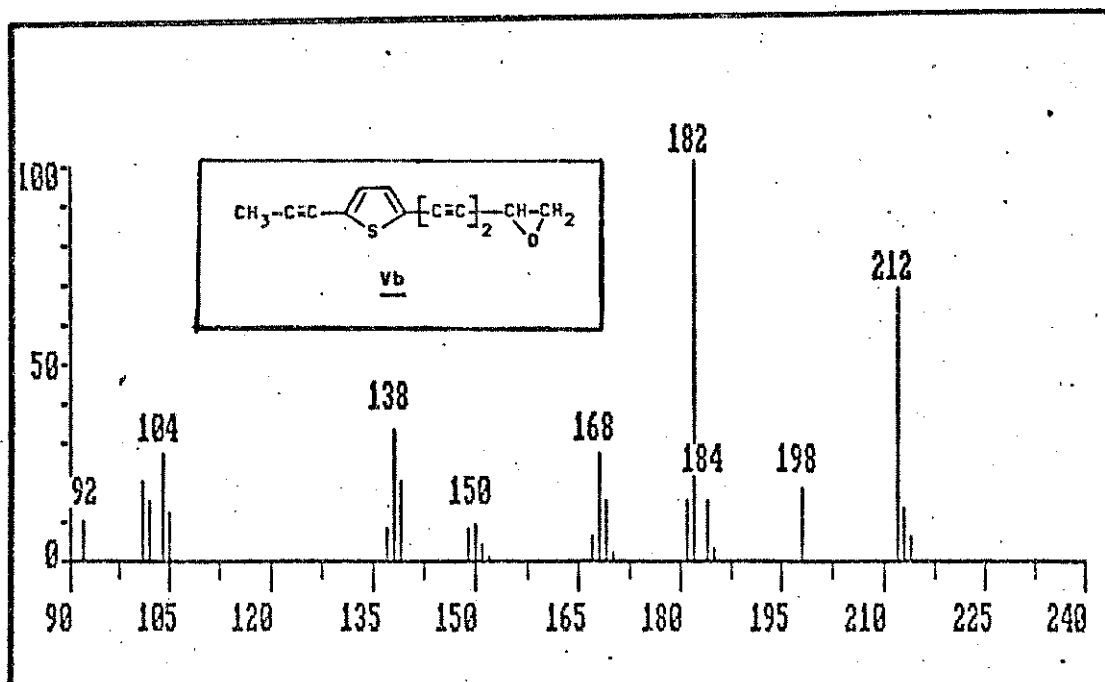


(EH-9): Espectro de massas do poliacetileno VIIa

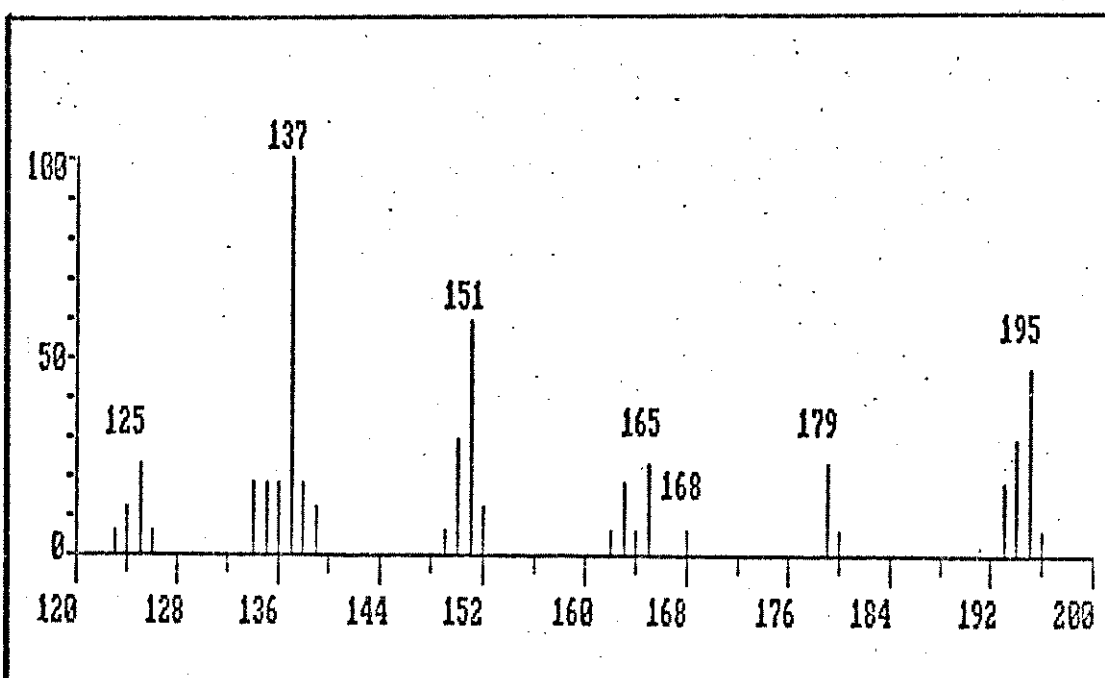


(EH-10): Espectro de massas do poliacetileno VIIla

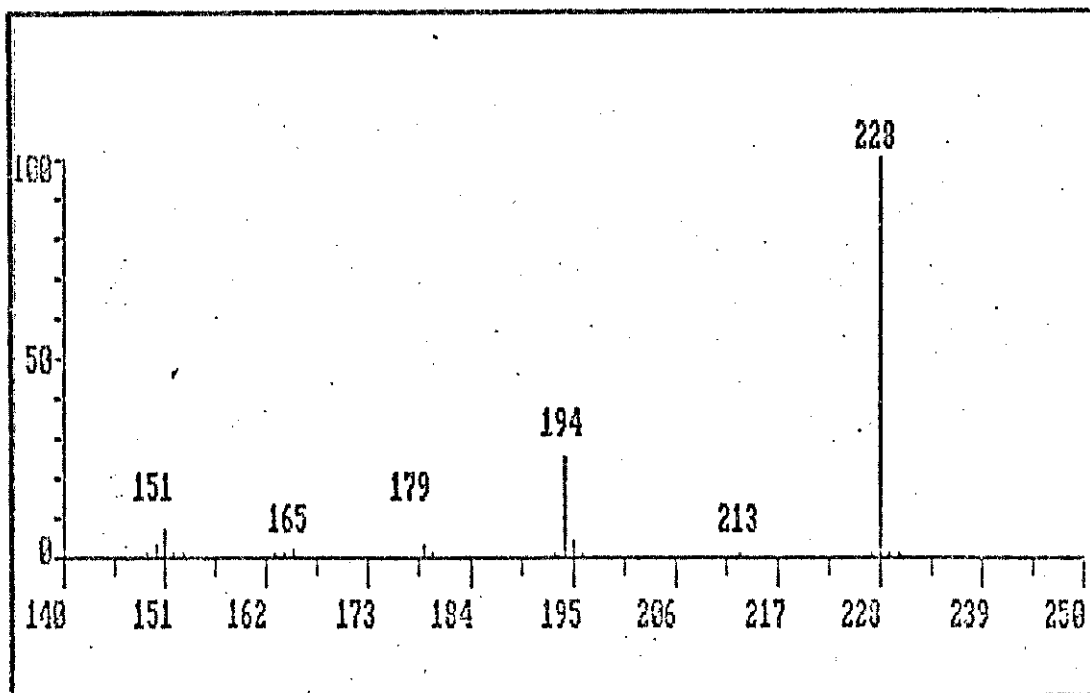




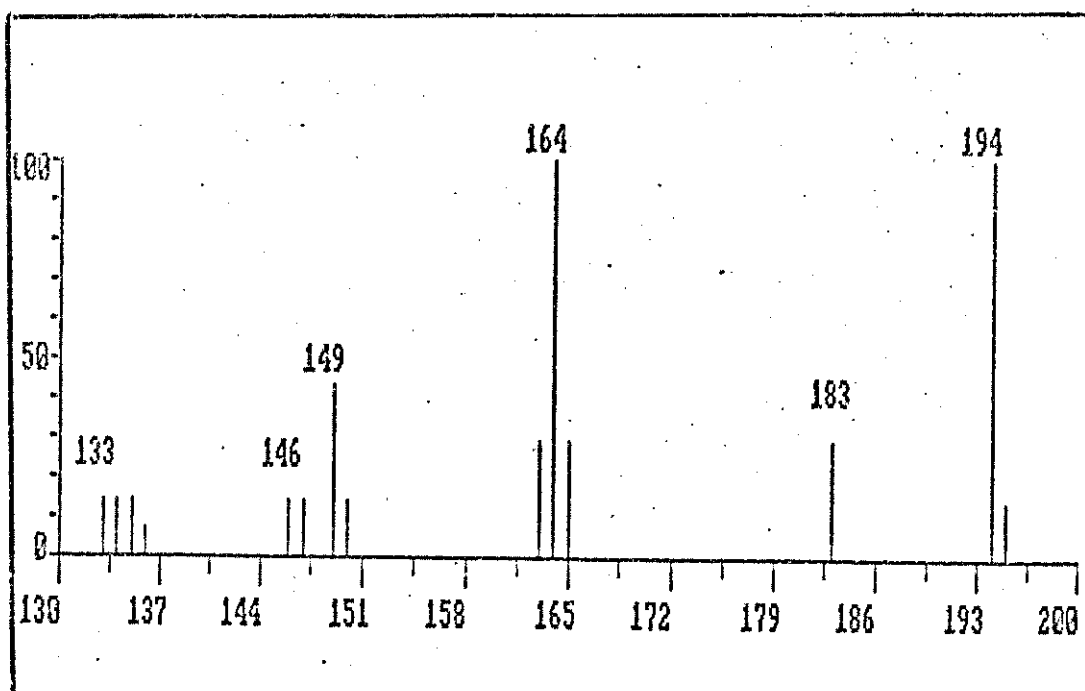
(EH-13): Espectro de massas do poliacetileno Vb



(EH-14): Espectro de massas do poliacetileno Id



(EM-15): Espectro de massas do poliacetileno 1e



(EM-16): Espectro de massas do poliacetileno 1f