

Estudo da fragmentação de diterpenos do tipo labdano desprotonados empregando espectrometria de massas sequencial

Gabriela P. Aguiar¹ (PG),* Eduardo J. Crevelin² (PQ), Sérgio R. Ambrósio¹ (PQ), Jairo K. Bastos³ (PQ), Vladimir C. G. Heleno¹ (PQ), Antônio E. M. Crotti (PQ)² gaby.alp@hotmail.com

¹Universidade de Franca, Franca, SP, Brasil; ²Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, Brasil; ³Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, Brasil.

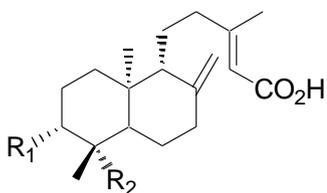
Palavras Chave: diterpenos, labdanos, *Copaifera*, fragmentação, espectrometria de massas sequencial

Introdução

Diterpenos do tipo labdano são metabólitos especiais de ocorrência frequente em óleos-resina de *Copaifera*. O ácido copálico (1, Fig. 1), por exemplo, é usado como biomarcador dessas espécies. Este diterpeno apresenta atividade tripanocida e antibacteriana, além de apresentar baixa citotoxicidade^(1,2). A desreplicação destes compostos em óleos-resina utilizando CG-EM requer derivatização prévia devido à presença do grupo carboxila em suas estruturas. Por outro lado, o uso da técnica CLAE-EM para tal propósito é ainda limitado pela falta de dados sobre os padrões de fragmentação destas substâncias quando ionizadas por eletrospray (ESI-EM), que é a fonte de ionização mais empregada atualmente em CLAE-EM. Neste trabalho estão apresentados os resultados preliminares de nosso estudo sobre a fragmentação de diterpenos labdanos desprotonados em ESI-EM empregando espectrometria de massas sequencial (EM/EM).

Resultados e Discussão

Os diterpenos do tipo labdano 1-4 (Fig. 1), previamente isolados de *C. langsdorffii*⁽³⁾, foram dissolvidos em MeOH:H₂O 9:1 e analisados em espectrômetro Xevo (modelo) equipado com fonte de ionização por ESI e analisador do tipo quadrupolar. Argônio foi usado como gás de colisão em energias de colisão variando de 15 a 35 eV. Os principais íons fragmentos estão apresentados na Tabela 1.



- 1: R₁=H, R₂=CH₃
- 2: R₁=α-OH, R₂=CH₃
- 3: R₁=α-OAc, R₂=CH₃
- 4: R₁=H, R₂=CO₂H

Figura 1. Estruturas químicas dos diterpenos do tipo labdano 1-4.

Os dados obtidos até o momento sugerem que os íons produtos E (*m/z* 219) e F (*m/z* 99) podem ser diagnósticos da série selecionada. A formação de E e F encontra-se proposta na Fig. 2.

ser diagnósticos da série selecionada. A formação de E e F encontra-se proposta na Fig. 2.

Tabela 1. Principais íons produtos dos diterpenos 1-4 desprotonados.

Atribuição	1	2	3	4
A ([M-H] ⁻)	303	319	361	333
B (A-CO ₂)	259	275	317	289
C (A-H ₂ O)	-----	257	-----	-----
D (A-C ₂ H ₂ O)	-----	-----	319	-----
E (A-C ₅ H ₆ R ₁ R ₂)	219	219	219	219
F (A-C ₁₄ H ₂₀ R ₁ R ₂)	99	99	99	99

* Gás de colisão: Ar; energias de colisão entre 15 e 35 eV.

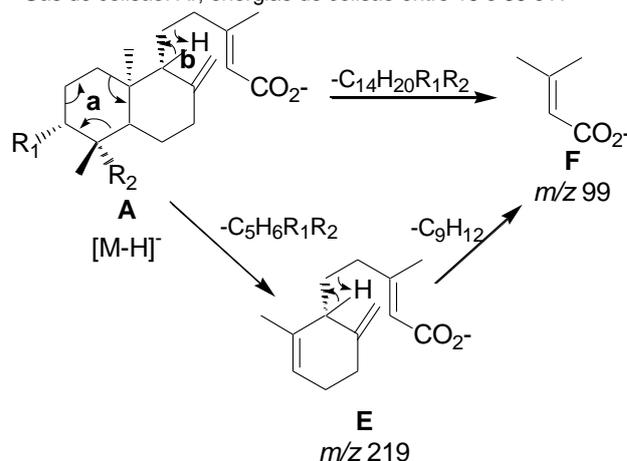


Figura 2. Proposta para a formação dos íons produtos E (*m/z* 219) e F (*m/z* 99).

Conclusões

Os dados obtidos até o momento indicaram a presença de alguns íons característicos da série de diterpenos selecionada. O estudo da fragmentação de derivados semissintéticos destes compostos está em andamento.

Agradecimentos

FAPESP (Proc. 2012/22832-5)

¹ Sartorelli, P.; Carvalho, C. S.; Reimão, J. Q.; Lorenzi, H.; Tempone, A. G. Antitrypanosomal activity of a diterpen and lignans isolated from *Aristolochia cymbifera*. *Planta Med.* **2010**, *76*, 1454-1456.

² Souza, A. B.; Martins, C. H. G.; Souza, M. G. M.; Furtado, N. A. J. C.; Heleno, V. C. G.; de Sousa, J. P. B.; Rocha, E. M. P.; Bastos, J. K.; Cunha, W. R.; Veneziani, R. C. S.; Ambrósio, S. R. Antimicrobial activity of terpenoids from *Copaifera langsdorffii* Desf. against cariogenic bacteria. *Phytother. Res.* **2010**, *25*, 215-220.

³ Veiga Jr., V. F.; Pinto, A. C. O gênero *Copaifera* L. *Quim. Nova* **2002**, *25* 273-286.