

## Diferenciação entre epóxi-eudesmanolídeos por espectrometria de massas *tandem* com ionização por *electrospray* (ESI-MS/MS)

Antônio E. M. Crotti (PQ)<sup>1\*</sup>, Marcele Ferreira (PG)<sup>1</sup>, Wilson R. Cunha (PQ)<sup>1</sup>, Ricardo Stefani (PG)<sup>2</sup>, Norberto P. Lopes (PQ)<sup>3</sup>, Fernando B. Costa (PQ)<sup>4</sup> [millericrotti@yahoo.com.br](mailto:millericrotti@yahoo.com.br)

<sup>1</sup> Núcleo de Pesquisas em Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade de Franca

<sup>2</sup> Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

<sup>3</sup> Departamento de Física e Química, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo

<sup>4</sup> Departamento de Ciências Farmacêuticas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo

Palavras Chave: eudesmanolídeos, lactonas sesquiterpênicas, *electrospray*

### Introdução

Eudesmanolídeos são lactonas sesquiterpênicas de ocorrência comum em espécies de Asteraceae. O interesse por estes metabólitos especiais deve-se às suas atividades biológicas, principalmente à antiinflamatória [1]. Estruturalmente, estas substâncias caracterizam-se pela presença de uma *trans*-decalina e um anel  $\gamma$ -lactônico. Os eudesmanolídeos diferem-se quanto à natureza dos substituintes presentes nos carbonos da decalina e, principalmente, no nível de oxidação do esqueleto básico. No caso das ligações duplas, a oxidação biológica leva à formação de anéis oxiranos (epóxidos), cuja identificação da posição no anel carbocíclico geralmente requer uma análise detalhada dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C. Neste trabalho está descrita uma metodologia rápida e simples para se diferenciar 3,4- e 4,15-epóxi-eudesmanolídeos, empregando a espectrometria de massas *tandem* com ionização por *electrospray* (ESI-MS/MS).

### Resultados e Discussão

Os epóxi-eudesmanolídeos **1** e **2** (fig. 1), previamente isolados de *Dimerostemma vestitum* [2], foram dissolvidos em uma solução de MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1 e analisados em espectrômetro Micromass Quattro-LC via bomba de infusão, a um fluxo de 5  $\mu$ L.min<sup>-1</sup>.

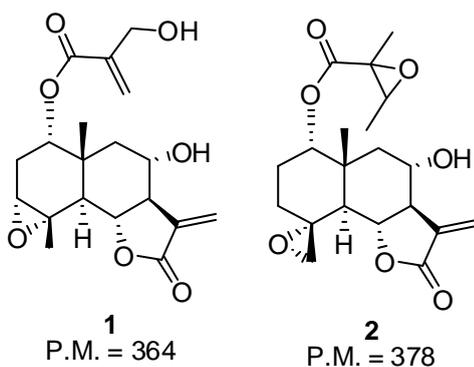


Figura 1. Estrutura de **1** e **2**.

**Tabela 1.** Íons produtos das moléculas protonadas dos epóxi-eudesmanolídeos **1** e **2** (colisão 10 eV).

Atribuição	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>A</b> ([M+H])	365 (100)	379 (30)
<b>B</b> (A-R <sup>1</sup> OH)	263 (30)	263 (25)
<b>C</b> (B-H <sub>2</sub> O)	245 (50)	245 (100)
<b>D</b> (B-CO)	235 (10)	não observado
<b>E</b> (C-H <sub>2</sub> O)	227 (30)	227 (45)
<b>F</b> (C-CO ou D-H <sub>2</sub> O)	217 (20)	217 (20)
<b>G</b> (E-CO ou F-H <sub>2</sub> O)	199 (15)	199 (80)
<b>H</b> (G-H <sub>2</sub> O)	181 (20)	181 (20)
<b>I</b> (G-CO)	não observado	171 (20)

\*Abundâncias relativas estão entre parênteses.

Os íons produtos da molécula protonada de **1** e **2** (tab. 1), obtidos por ativação colisional com argônio, são resultantes da eliminação do éster em C-1 e de perdas consecutivas de H<sub>2</sub>O e CO. Este resultados são similares aos obtidos para outras lactonas sesquiterpênicas [3]. O íon produto **D** (*m/z* 235), não observado no espectro da molécula protonada de **2**, pode ser considerado diagnóstico do anel epóxido entre os carbonos C-3 e C-2. Da mesma forma, o íon produto **I** (*m/z* 171), não observado para **1**, pode ser usado para diagnosticar a presença do anel epóxido entre os carbonos C-4 e C-15.

### Conclusões

Neste trabalho foi apresentada uma metodologia rápida e simples, baseada nos dados de EM/EM, para se diferenciar os eudesmanolídeos **1** e **2**, podendo ser estendida à diferenciação de outros 3,4- e 4,5-epóxi-eudesmanolídeos.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

<sup>1</sup> Rungeler, P.; Castro, V.; Mora, G.; Goren, N.; Vichnewski, W.; Pahl, H. L.; Merfort, I.; Schmidt, T. J. *Biorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 2343.

<sup>2</sup> Stefani, R.; Eberlin M. N.; Tomazella, D. M. e Da Costa, F. B. *J. Nat. Prod.* **2003**, *66*, 401.

<sup>3</sup> Crotti, A. E. M.; Lopes, J. L. C.; Lopes, N. P. *J. Mass Spectrom.* **2005**, *40*, 1030.