

Fragmentação da cocaína por ESI-EM/EM: novos detalhes de uma velha história

Andrade Saturnino Júnior¹ (IC), Ricardo Vessecchi² (PG), Sérgio Emanuel Galembeck² (PQ), Antônio Eduardo Miller Crotti¹ (PQ)*

¹Núcleo de Pesquisas em Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade de Franca, Franca-SP.

²Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, Ribeirão Preto-SP

*E-mail: millercrotti@unifran.br

Palavras Chave: cocaína, mecanismo de fragmentação, EM/EM

Introdução

A cocaína é um alcalóide encontrado nas folhas da planta de coca, muito conhecido por suas propriedades analgésicas, viciantes e de estimulação do sistema nervoso central. A utilização das técnicas CLAE-EM e EM/EM para a detecção e quantificação desta substância e de seus metabólitos em fluidos biológicos tem despertado o interesse pelo estudo da fragmentação destes compostos.^{1,2} Apesar de vários trabalhos da literatura abordarem o tema, existem alguns aspectos da fragmentação da cocaína que não estão bem estabelecidos e/ou que ainda são tema de discussão. Neste trabalho são apresentadas as estruturas e as vias mecânicas de formação de alguns íons fragmentos da cocaína protonada, que ainda não foram apresentadas previamente na literatura.

Resultados e Discussão

A análise dos dados disponíveis na literatura sobre a fragmentação da cocaína (figura 1) mostrou que os íons fragmentos de m/z 182 ($[M+H-PhCO_2H]^+$) e m/z 82 ($C_9H_8N^+$) são os mais abundantes no espectro de ESI-EM/EM. De acordo com Wang & Bartlett,² o íon de m/z 182 é um carbocátion secundário, formado pela clivagem heterolítica da ligação C-O. Os autores propuseram a formação do íon de m/z 82 a partir de m/z 182, por meio da ruptura consecutiva de duas ligações GC, que ocorrem em etapas distintas. Na proposta apresentada neste trabalho (figura 1), a formação do íon de m/z 82 ocorre com assistência do par de elétrons do nitrogênio. Esta proposta é, em princípio, mais favorecida que a descrita na literatura² por duas razões principais: (a) a eliminação do ácido benzóico envolve um mecanismo concertado (fragmentação de Grob-Wharton); (b) a abertura do anel resulta na perda da rigidez do sistema bicíclico. Além disso, o íon de m/z 82 pode ser mais facilmente formado pelo mecanismo retro-eno proposto neste trabalho que pelo rearranjo de hidrogênio proposto na literatura,² pois o primeiro envolve um estado de transição de seis membros, e mais favorecido que o de quatro membros, proposto por Wang & Bartlett.²

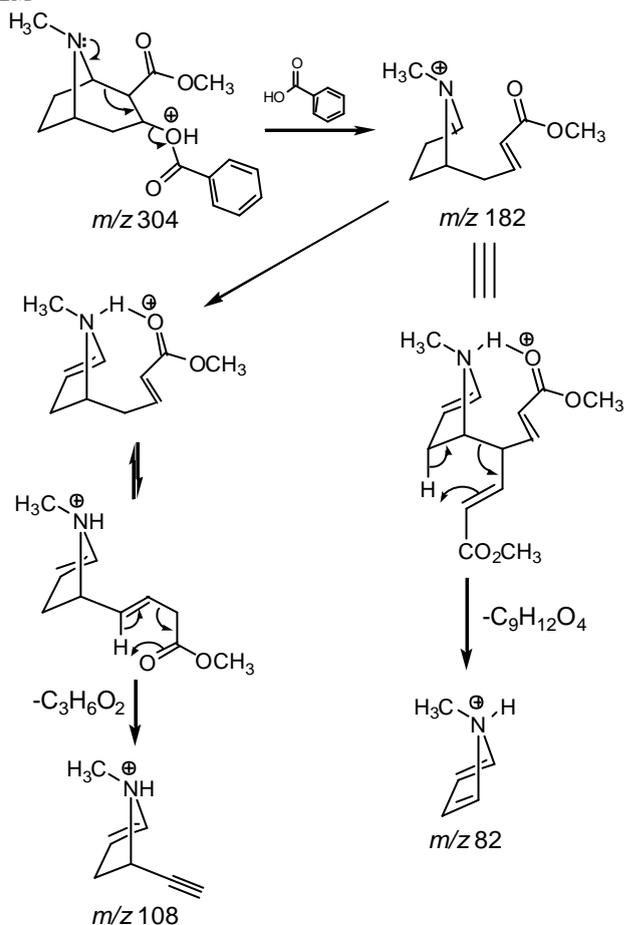


Figura 1. Proposta para a formação de alguns íons fragmentos da cocaína protonada.

Conclusões

As propostas apresentadas neste trabalho contribuem para a discussão acerca da fragmentação da cocaína protonada. Para confirmação destas propostas, dados referentes aos sítios de protonação, estrutura e energética de íons, estados de transição e íons intermediários aqui propostos estão sendo obtidos por este grupo de pesquisa.

¹ Jenaville, P. M.; Estapé, E. S.; Needham, S. R.; Cole, M. J. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2000**, *11*, 257.

² Wang, P. P.; Bartlett, M. G. *J. Mass Spectrom.* **1998**, *33*, 961.