

Espectros de massas por ionização de electrospray e fragmentação da neosergeolida, isobruceina B e seus derivados acetilados.

Adrian Martin Pohlit (PQ)^{1,3}, Ellen Cristina Costa Silva (PG)^{1,2}, Rodrigo César das Neves Amorim (PG)², Norberto Peporine Lopes (PQ)³. ampohlit@inpa.gov.br

1 Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Avenida André Araújo, 2936, Bairro Petrópolis, CEP 69060-001, Manaus, Amazonas. 2 Universidade Federal do Amazonas, Avenida General Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000, Campus Universitário, Bairro Coroadinho I, CEP 69077-000, Manaus, Amazonas. 3 Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Avenida do Café s/nº, CEP 14049-900, Ribeirão Preto, São Paulo.

Palavras Chave: quassinóide, 1,12-diacetilisobruceina B, 12-acetylneosergeolida, ESI-Qtof-MS, ESI-MS/MS.

Introdução

Neosergeolida (**1a**) é encontrada exclusivamente na planta amazônica *Picrolemma sprucei* e isobruceina B (**2a**) também é isolada da mesma. **1a** e **2a** são quassinóides, metabólitos triterpênicos de ocorrência exclusiva na família Simaroubaceae. **1a** e **2a** apresentam atividades antimarialária, antitumoral, larviciada e vermicífuga. Não há estudo da fragmentação de quassinóides utilizando ESI-MS/MS. O objetivo do presente foi analisar **1a**, **1b**, **2a** e **2b** utilizando ESI-MS e conhecer os principais fragmentos utilizando dissociação induzida por colisão (CID) em ESI(+) Qtof-MS/MS.

Resultados e Discussão

1a e **2a** foram isoladas de caule e raiz de *P. sprucei* e derivados **1b** e **2b** foram preparados em Ac₂O/C₅H₅N. Identificação baseou-se em RMN e IV.

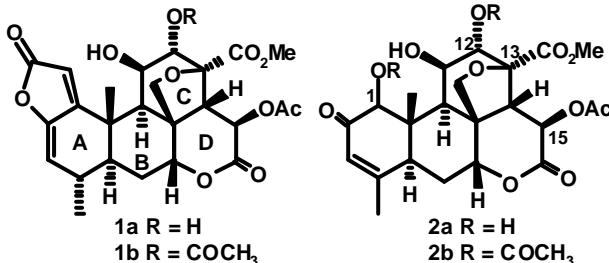


Figura 1. Estruturas dos analitos.

Os espectros de massas exatas foram obtidos (Tabela 1) comparando-se 3 misturas de solventes de infusão. Em geral, o aduto sódico ([M+Na]⁺) foi o pico base (Tabela 2). ESI-MS/MS (Tabela 3) nos íons [M+Na]⁺ revelou perda de ceteno (íon B) e/ou perda de ceteno → água (ou perda de HOAc) [íon C]

Tabela 1. Íons pais dos analitos em ESI-tof-MS.

| Anal. | Íon pai | Massa | m/z obs. | Erro (ppm) |
|-----------|---------------------|----------|----------|------------|
| 1a | [M+H] ⁺ | 505,1704 | 505,1704 | 0,00 |
| | [M+Na] ⁺ | 527,1524 | 527,1503 | -3,98 |
| 1b | [M+H] ⁺ | 547,1810 | 547,1810 | 0,00 |
| | [M+Na] ⁺ | 569,1630 | 569,1595 | -6,15 |
| 2a | [M+H] ⁺ | 481,1704 | 481,1704 | 0,00 |
| | [M+Na] ⁺ | 503,1524 | 503,1527 | 0,60 |

| | | | | |
|-----------|---------------------|----------|----------|------|
| 2b | [M+H] ⁺ | 565,1916 | 565,1918 | 0,35 |
| | [M+Na] ⁺ | 587,1735 | 587,1759 | 4,09 |

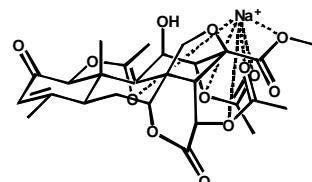
para analitos **1b**, **2a** e **2b**. De acordo com análises em modelos moleculares tri-dimensionais, quelação forte de Na⁺ por átomos de O nas funções ligadas nas posições 1 (somente em **2b**, Figura 2), 12, 13 e 15 dos analitos é viável e explica as características dos espectros.

Tabela 2. Intensidade de íons pais em ESI-tof-MS.

| Anal. | Solvente de análise | Intensidade relativa | | |
|-----------|--|-------------------------------|---------------------|--------------------|
| | | [M+H] ⁺ | [M+Na] ⁺ | [M+K] ⁺ |
| 1a | MeOH | 1 | 11 | 2 |
| | MeOH/H ₂ O | 1 | 6 | 2 |
| | MeOH/H ₂ O/HCO ₂ H | 8 | 6 | 1 |
| 1b | MeOH | 1 | 40 | 2 |
| | MeOH/H ₂ O | 7 | 35 | 1 |
| | MeOH/H ₂ O/HCO ₂ H | 9 | 6 | 1 |
| 2a | MeOH | 1 | 10 | 2 |
| | MeOH/H ₂ O | 3 | 12 | 1 |
| | MeOH/H ₂ O/HCO ₂ H | 6 | 12 | 1 |
| 2b | MeOH | 1 | 52 | 6 |
| | MeOH/H ₂ O | MS/MS ions (m/z) dos analitos | | |
| | MeOH/H ₂ O/HCO ₂ H | 1a | B | 1b |
| | A ([M+Na] ⁺) | 527,2 | 569,2 | 503,1 |
| | B (A-CH ₂ CO) | | 527,2 | 461,1 |
| | C (B-H ₂ O/A-HOAc) | | 509,1 | 443,1 |
| | D (C-H ₂ O) | | | 509,5 |
| | E (C-CO) | | | 415,1 |
| | F (C-CH ₂ CO) | | | 485,1 |

Tabela 3. Íons filhos de [M+Na]⁺ em ESI-MS/MS

Figura 2. Proposta de quelação de Na⁺ por **2b**.



Conclusões

[M+Na]⁺ é o íon relevante em ESI-MS e durante CID não ocorre significativa fragmentação.

Agradecimentos

CNPq / PPG-7, FAPESP.