

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

Adrian Martin Pohlit (PQ)<sup>1,3\*</sup>, Ellen Cristina Costa Silva (PG)<sup>1,2</sup>, Rodrigo César das Neves Amorim (PG)<sup>2</sup>, Norberto Peoporine Lopes (PQ)<sup>3</sup>. [ampohlit@inpa.gov.br](mailto: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 Coroado 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-diacetilisobruceína B, 12-acetilneosergeolida, ESI-Qtof-MS, ESI-MS/MS.

## Introdução

Neosergeolida (**1a**) é encontrada exclusivamente na planta amazônica *Picrolemma sprucei* e isobruceína 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 antimalárica, antitumoral, larvicida e vermífuga. 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  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Identificação baseou-se em RMN e IV.

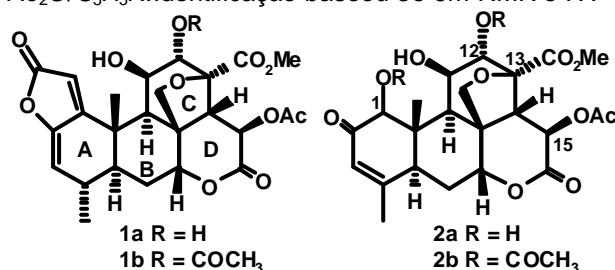


Figura 1. Estruturas dos analitos.

Os espectros de massas exatas foram obtidos (Tabela 1) comparando-se 3 misturas de solventes de infusão. Em geral, o aduto sódico ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ) foi o pico base (Tabela 2). ESI-MS/MS (Tabela 3) nos íons  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  revelou perda de ceteno (íon B) e/ou perda de ceteno  $\rightarrow$  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	$[\text{M}+\text{H}]^+$	505,1704	505,1704	0,00
	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	527,1524	527,1503	-3,98
1b	$[\text{M}+\text{H}]^+$	547,1810	547,1810	0,00
	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	569,1630	569,1595	-6,15
2a	$[\text{M}+\text{H}]^+$	481,1704	481,1704	0,00
	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	503,1524	503,1527	0,60

2b	$[\text{M}+\text{H}]^+$	565,1916	565,1918	0,35
	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	587,1735	587,1759	4,09

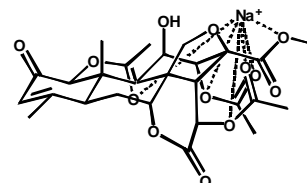
para analitos **1b**, **2a** e **2b**. De acordo com análises em modelos moleculares tri-dimensionais, quelação forte de  $\text{Na}^+$  por átomos de O nas funções ligadas nas posições 1 (somente em **2b**, Figura 2), 12, 13 e 15 dos analitos é viável e explica as características dos espectros.

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

Anal.	Solvente de análise	Intensidade relativa			
		[M+H] <sup>+</sup>	[M+Na] <sup>+</sup>	[M+K] <sup>+</sup>	
1a	MeOH	1	11	2	
	MeOH/H <sub>2</sub> O	1	6	2	
	MeOH/H <sub>2</sub> O/HCO <sub>2</sub> H	8	6	1	
1b	MeOH	1	40	2	
	MeOH/H <sub>2</sub> O	7	35	1	
	MeOH/H <sub>2</sub> O/HCO <sub>2</sub> H	9	6	1	
2a	MeOH	1	10	2	
	MeOH/H <sub>2</sub> O	3	12	1	
	MeOH/H <sub>2</sub> O/HCO <sub>2</sub> H	6	12	1	
2b	MeOH	1	52	6	
	MeOH/H <sub>2</sub> O	MS/MS ions (m/z) dos analitos			
	MeOH/H <sub>2</sub> O/HCO <sub>2</sub> H	1a	1b	2a	2b
A ([M+Na] <sup>+</sup> )		527,2	569,2	503,1	587,2
B (A-CH <sub>2</sub> CO)			527,2	461,1	
C (B-H <sub>2</sub> O/A-HOAc)			509,1	443,1	527,2
D (C-H <sub>2</sub> O)					509,5
E (C-CO)				415,1	
F (C-CH <sub>2</sub> CO)					485,1

Tabela 3. Íons filhos de  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  em ESI-MS/MS

Figura 2. Proposta de quelação de  $\text{Na}^+$  por **2b**.



## Conclusões

$[\text{M}+\text{Na}]^+$  é o íon relevante em ESI-MS e durante CID não ocorre significativa fragmentação.

## **Agradecimentos**

CNPq / PPG-7, FAPESP.