

Estudo da fragmentação de vitafisalinas de *Acnistus arborescens* por IES-EMⁿ

Ana Isabel V. Maia (PG), Maria da Conceição M. Torres (PG), Elton L. Lopes (PG), Edilberto R. Silveira (PQ) e Otília Deusdênia L. Pessoa* (PQ). e-mail: opessoa@ufc.br

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, CP 12.200, Fortaleza-CE, 60.021-970, Brasil.

Palavras Chave: Vitafisalinas, IES-EM/EM, fragmentação de massas

Introdução

Plantas do gênero *Acnistus* constituem uma rica fonte de vitasteróides, lactonas esteroidais de esqueleto do tipo ergostano.¹ Estas substâncias são reconhecidas como sendo de grande valor farmacológico. As principais atividades exibidas por estes compostos são: anticâncer, antiinflamatória, antipirética, hepatoprotetora, e imunossupressora, além de serem ecologicamente importantes por apresentarem propriedades inseticidas.^{2,3} O conhecimento do padrão de fragmentação de massas dessas substâncias poderia permitir a identificação rápida das mesmas em misturas, além de novas substâncias de estrutura semelhante em extratos de plantas da espécie em estudo ou de espécies congêneres. A espectrometria de massa seqüencial com ionização por *electrospray* (IES-EM/EM) é uma ferramenta essencial nesse estudo. O objetivo do presente trabalho foi identificar os principais fragmentos das vitafisalinas M, N e O (Figura 1) por IES-EM/EM.

Resultados e Discussão

O experimento foi realizado em um espectrômetro de massa LCMS-IT-TOF (SHIMADZU) com ionização por *electrospray*. As análises foram conduzidas no modo positivo, utilizando MeOH como solvente de infusão, num fluxo de 10 $\mu\text{L min}^{-1}$. Os íons precursores foram selecionados e submetidos à fragmentação, a qual foi realizada por dissociação induzida por colisão (CID), utilizando argônio como gás de colisão e uma energia de 50%. Os espectros de massa exata das vitafisalinas mostraram o aduto de sódio $[M + \text{Na}]^+$ como pico base (Tabela 1).

Tabela 1. Massas exatas dos adutos de sódio das vitafisalinas M, N e O.

| Subs. | Espécie | Massa | | Erro (ppm) |
|----------|-------------------|----------|-----------|------------|
| | | teórica | observada | |
| Vitaf. M | $[M+\text{Na}]^+$ | 505,2212 | 505,2202 | 1,90 |
| Vitaf. N | $[M+\text{Na}]^+$ | 507,2359 | 507,2387 | 5,50 |
| Vitaf. O | $[M+\text{Na}]^+$ | 535,2711 | 535,2672 | -7,2 |

Os espectros EMⁿ dos íons precursores das vitafisalinas M e N mostraram padrão de fragmentação semelhante, exibindo a perda de H₂O, CO₂, e δ -lactona, este último, característico das vitafisalinas em geral. Para a vitafisalina O, um derivado da vitafisalina M, observou-se um padrão de fragmentação que pode ser útil na identificação de vitafisalinas que apresentam um lactol em C-13 e C-17, comuns nesta classe de compostos. Os íons chaves na identificação destes compostos estão sumarizados nas Tabelas 2 (IES-EM²) e 3 (IES-EM³).

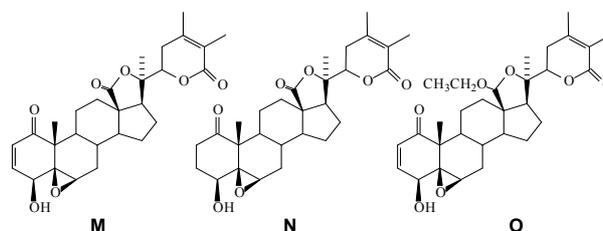


Tabela 2 - Fragmentos observados nos espectros EM²

| | Vitaf. M | Vitaf. N | Vitaf. O |
|---|----------|----------|----------|
| $[M+\text{Na}]^+ - \text{H}_2\text{O}$ | 487 | 489 | - |
| $[M+\text{Na}]^+ - \text{CO}_2$ | 461 | 463 | - |
| $[M+\text{Na}]^+ - \delta\text{-lactona}$ | 379 | 381 | 409 |
| $[M+\text{Na}]^+ - \text{EtOH}$ | - | - | 489 |

Tabela 3: Fragmentos observados nos espectros EM³

| Vitaf. M | | Vitaf. N | | Vitaf. O | |
|------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|
| 487 - H ₂ O | 443 | 489 - CO ₂ | 445 | 489 - CO ₂ | 471 |
| 487- δ -lactona | 363 | 489 - H ₂ O | 471 | 489 - H ₂ O | 445 |
| 461 - CO ₂ | 417 | 489- δ -lactona | 365 | 489- δ -lactona | 365 |
| 461- δ -lactona | 337 | 463- δ -lactona | 337 | - | - |

Conclusões

As massas exatas das vitafisalinas foram sempre observadas na forma do aduto de sódio. O estudo de fragmentação realizado permite identificar estes compostos, bem como diferenciá-los quanto à presença da γ -lactona ou γ -lactol nesta classe de metabólitos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, PRONEX e FUNCAP.

¹ Ray, A. B.; Gupta, M., **1994**, 216.

² Glotter, E. *Nat. Prod. Rep.* **1991**, 8, 415.

³ Minguzi, S.; Barata, L. E. S.; Shin, Y. G.; Jonas, P. F.; Chai, H. B.; Park, E. J.; Pezzuto, J. M.; Cordel, G. A. *Phytochemistry* **2002**, 59, 635.