

Estudo da Separação de Oligossacarídeos Isoméricos por Mobilidade Iônica Acoplada à Espectrometria de Massas (TWIM-MS)

Vanessa G. Santos¹ (PG)*, Priscila M. Lalli¹ (PG), Maíra Fasciotti^{1*} (PG), Marcos N. Eberlin¹ (PQ)

*mairafpl@yahoo.com.br

¹ – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química, Campinas, São Paulo, Brasil.

Palavras Chave: Separação de isômeros, Oligossacarídeos, Espectrometria de Massas com Mobilidade Iônica

Introdução

Oligossacarídeos isoméricos podem diferir tanto na constituição, quanto na configuração estrutural. Podem ocorrer variações do número de carbonos no anel dos monossacarídeos, nas configurações dos átomos de carbono do anel, nas posições da ligação glicosídica e na configuração anomérica da ligação glicosídica, além de poder apresentar diferentes sequências de monossacarídeos. A Espectrometria de Massas (MS) é uma técnica poderosa para análise de inúmeros compostos, porém somente com esta técnica a distinção de oligossacarídeos isoméricos não é possível. Assim, a técnica de *Travelling Wave Ion Mobility Mass Spectrometry* (TWIM-MS) torna-se uma ferramenta analítica poderosa para a caracterização de espécies isoméricas¹⁻³. Além da medida da razão massa carga (m/z) dos íons, a TWIM adiciona uma nova dimensão aos dados conferindo um espectro de *drift time* para cada valor de m/z , separando os íons pelas suas seções de choque. O objetivo deste trabalho é avaliar a separação de oligossacarídeos isoméricos através da técnica TWIM-MS.

Resultados e Discussão

A separação de isômeros de di e trissacarídeos foi avaliada utilizando Espectrômetro de Massas com mobilidade iônica (*Travelling Wave Ion Mobility*) Synapt HDMS (Waters Corp., Milford, EUA) com uma fonte de ionização do tipo ESI (*electrospray*) e um analisador de massas do tipo TOF (*time of flight*). CO₂ e N₂ foram testados como *drift gases*, sendo que a melhor separação foi alcançada em todos os casos com CO₂, devido a sua maior polarizabilidade e massa molecular. Também foi testada a separação de adutos de polissacarídeos com alguns íons metálicos, como Na⁺, Ca²⁺, CoCl⁺ e Ag⁺, sendo que os adutos de Na⁺ apresentaram melhor separação para todos os oligossacarídeos analisados. Os dissacarídeos analisados foram: lactose, celobiose, maltose, isomaltose e sacarose e os trissacarídeos foram: iso-maltotriose, panose, e 1-kestose, todos adquiridos comercialmente.

Dissacarídeos: espectros de *drift time* foram obtidos nas condições otimizadas de 300 m.s⁻¹ e 30 V de velocidade e altura de onda, respectivamente, e à pressão de CO₂ de 1 mbar. As melhores separações foram obtidas para os adutos com Na⁺ (m/z 365) de sacarose e maltose, com fator de separação (FS) de 1,15 e resolução (Re) de 0,77

(cerca de 3 σ), e para os adutos com Na⁺ de maltose e isomaltose (m/z 365), cujos parâmetros de separação foram os mesmos citados anteriormente, o que seria suficiente para distingui-los em uma mistura. Entretanto, a sacarose e a isomaltose não separaram nessas condições. Os outros dissacarídeos não apresentaram separação suficiente para serem diferenciados em misturas (Figura 1).

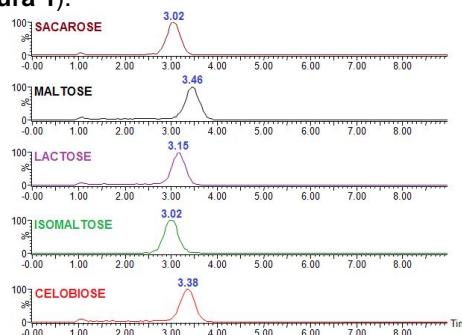


Figura 1. Espectros de *drift times* para dissacarídeos

Trissacarídeos: os espectros de *drift times* foram obtidos nas condições otimizadas de 236 m.s⁻¹ e 27 V de velocidade e altura de onda, respectivamente, e à pressão de CO₂ de 1 mbar. As melhores separações foram obtidas para os adutos com Na⁺ (m/z 527) de 1-kestose e maltotriose, com FS de 1,10. Para maltotriose, iso-maltotriose e panose a resolução obtida de 0,38 (< 2 σ) não foi suficiente para distingui-los em uma mistura de ambos.

Conclusões

O estudo demonstrou que alguns adutos de Na⁺ de espécies isoméricas de di e trissacarídeos podem ser separados através da técnica de TWIM-MS. Entretanto, os métodos desenvolvidos ainda precisam ser melhorados para promover uma melhor separação para alguns oligossacarídeos não resolvidos. O estudo está sendo expandido também para a separação de tetrassacarídeos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, IQ/UNICAMP

¹ Dwivedi, P., Bendiak, B., Clowers, B. H., Hill, H. H. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 1163.

² Clowers, B. H., Dwivedi, P., Steiner, W. E., Hill, H. H., Bendiak, B. J. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**, *16*, 660.

³ Gabryelski, W., Froese, K. L. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 265.