

Estudo do mecanismo de fragmentação de estilirpironas de *Cryptocarya mandiocanna* por IES-EM/EM.

Fernando Passareli^{1*} (PG), Andrea N. de L. Batista¹ (PQ), Ricardo Vessecchi² (PQ), Norberto. P. Lopes² (PQ), Alberto J. Cavalheiro¹ (PQ)

¹Instituto de Química – UNESP- Araraquara, ²Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP – Ribeirão Preto

ferpassareli@yahoo.com.br

Palavras Chave: estilirpironas, espectrometria de massas, ionização por electrospray

Introdução

Entre às trezes espécies de *Cryptocaryas* encontradas no Brasil apenas duas, *C. mandiocanna* e *C. moschata*, foram objetos de estudos fitoquímicos. Os metabólitos secundários obtidos dessas espécies que merecem destaque são as estilirpironas por apresentarem atividades antifúngica e citotóxica para várias linhagens de células tumorais. Essas caracterizam-se pela presença de um grupo estilil no final da cadeia lateral em C6 e várias unidades acetato, além de vários grupos metínicos hidroxilados, 1,3 dióis ou 1, 3, 5 trióis¹. A espectrometria de massas com ionização por “electrospray” (IES-EM) é uma ferramenta importante na identificação de metabólitos secundários, onde três tipos de íons podem ser gerados: íons moleculares, moléculas protonadas/desprotonadas e moléculas cationizadas ou anionizadas. Na literatura, estudos experimentais e computacionais com ésteres cíclicos e também anéis pirônicos demonstram que o oxigênio carbonílico do grupo éster é o sítio mais básico, quando comparado aos outros sítios reativos, para tais compostos. Sendo assim, esses oxigênios podem ser protonados e/ou cationizados.³ Estes dados são importantes para a interpretação dos espectros de massas nos estudos de fragmentação das estilirpironas. Assim, este trabalho tem por objetivo estudar buscar um padrão de fragmentação das estilirpironas de *C. mandiocanna* por IES-EM.

Resultados e Discussão

A ionização das substâncias por *electrospray* seguiu-se com a dissociação induzida por colisão (CID) realizada através da colisão com N₂, variando-se a energia de colisão de 0 a 40 eV e os íons resultantes analisados em alta resolução pelo tempo de voo (TOF). A partir desses resultados foram propostas as possíveis vias de fragmentação para as moléculas cationizadas. A figura 1 apresenta as possíveis rotas de fragmentação das estilirpironas em estudo.

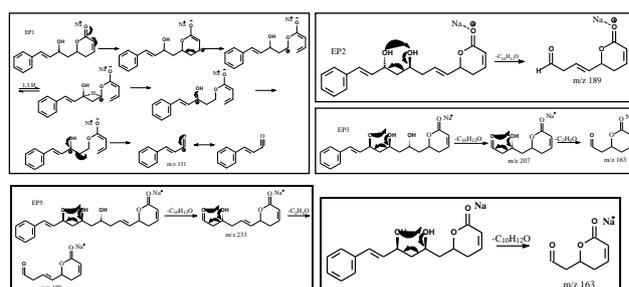


Figura 1. Proposta de fragmentação das estilirpironas cationizadas com sódio, [M+Na]⁺.

Como pode-se observar, a molécula EP1 forma o íon de *m/z* 131. Para explicar a formação desse fragmento, foi proposta uma migração 1,3 de H. Tal reação ocorreu em baixa energia de colisão, cálculos teóricos estão sendo realizados para identificar que tal processo pode estar ocorrendo ainda em solução e não em fase gasosa. Na fragmentação da EP2 e EP8 são formados os íons com *m/z* 189 e *m/z* 163, respectivamente. Sugerindo assim, a quebra da ligação entre as hidroxilas, liberando H₂O e um alceno. Para EP5 os íons *m/z* 233 e 189, EP3 *m/z* 207 e 163, seguem o mesmo tipo de dissociação descrito para EP2 e EP8, seguida de outra quebra entre as ligações dos dois heteroátomos.

Conclusões

O procedimento adotado para estudo da fragmentação das estilirpironas por IES-EM/MS, cationizadas com Na⁺, apresentou um padrão que pode ser utilizado na identificação dessa classe de substância e também na determinação estrutural dessas substâncias.

Agradecimentos

Capes, CNPq e FAPESP

¹ Cavalheiro, A. J.; Yoshida, M. *Phytochemistry*, v. 53, n. 7, p. 811-819, 2000.

² Crotti, A. E. M.; Vessecchi, R.; Lopes, J. L. C.; Lopes, N. P. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 287-292, 2006.

³ Bouchoux, G.; leblanc D. *Journal of Organic Chemistry*, v. 62 p. 8439-8448, 1997. Esseffar, M.; Mó, O.; Yánez, M. *Molecular Physics*, v. 101, n. 9, p. 1249-1258, 2003.