

Estudo de fragmentação de diterpenos clerodânicos, presentes em espécies de *Casearia*, ionizados por *electrospray*

Amanda Danuello^{1*} (PG), Marcos Pivatto¹ (PG), Gerardo M. Vieira Júnior² (PQ), Alberto J. Cavalheiro² (PQ), Norberto P. Lopes¹ (PQ)

*amandanuello@gmail.com

(1) Núcleo de Pesquisa em Produtos Naturais e Sintéticos (NPPNS), Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (FCFRP-USP), Ribeirão Preto, SP.

(2) Núcleo de Bioensaio, Biossíntese e Ecofisiologia de Produtos Naturais (NuBBE), Instituto de Química – UNESP, Araraquara, SP

Palavras Chave: casearinas, ionização por *electrospray*, marcação isotópica.

Introdução

Na literatura científica são encontrados vários estudos fitoquímicos com espécies de *Casearia*, os quais demonstram o predomínio de diterpenos do tipo clerodânico (casearinas).^{1,2} Estas substâncias apresentam características estruturais marcantes, podendo ser usadas como marcadores quimiotaxonômicos para o gênero, além de apresentarem diversas atividades biológicas.^{1,2} Com base nestes dados, foi realizado um estudo de fragmentação utilizando a espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (IES-EM/EM), de uma série de casearinas, visando a rápida identificação destes metabólitos em extratos de espécies de *Casearia*.

Resultados e Discussão

Os estudos de IES-EM/EM foram realizados com 16 casearinas isoladas de *C. obliqua*, *C. rupestres* e *C. sylvestris*. A análise dos espectros permitiu observar que as moléculas eram cationizadas com sódio ($[M + Na]^+$) e apresentaram como padrão de fragmentação a eliminação de 60, 42 e 18 Da, respectivamente.

Foi proposta uma rota de fragmentação geral, sendo que a primeira etapa consiste na eliminação neutra de uma unidade de ácido acético (Figura 1B). A segunda etapa é referente à eliminação neutra de ceteno (Figura 1C), seguida da eliminação de uma molécula de água, através de um mecanismo concertado com rearranjo onde houve expansão do anel di-hidrofurânico para um anel di-hidropirânico (Figura 1D1), que em equilíbrio pode gerar uma espécie aromática mais estável (Figura 1D2). Devido à baixa intensidade dos sinais observados para os íons representados por C, sugere-se que D1 possa ser obtido tanto a partir de C quanto de B pela eliminação neutra de ácido acético (Figura 1).

Como algumas casearinas apresentam acetatos ligados nos C-2 e C-18, existia dúvida em relação à posição da primeira eliminação. Assim, foi realizada a acetilação marcada com anidrido acético [$1,1\text{-}^{13}\text{C}$] na posição C-2 de **1**, que levou ao produto **2** (Figura 2), permitindo observar, por IES-EM/EM a eliminação de 60 Da que corresponde a

uma molécula de ácido acético não marcado, concluindo que a primeira eliminação é aquela em C-18.

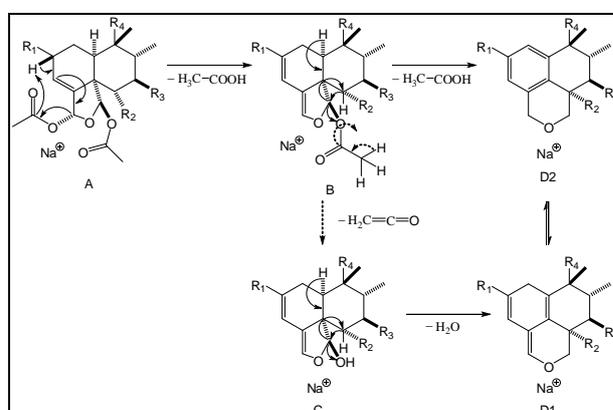


Figura 1. Rota de fragmentação geral.

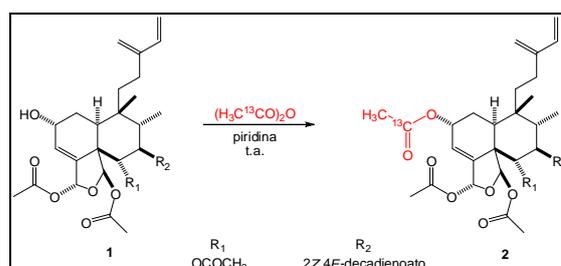


Figura 2. Reação de acetilação com $(\text{H}_3\text{C}^{13}\text{CO})_2\text{O}$.

Conclusões

A partir dos resultados, foi possível observar que as casearinas apresentam um padrão de fragmentação bastante característico, o que possibilita a rápida identificação destes metabólitos em extratos de espécies de *Casearia*. A IES-EM/EM provou ser uma ferramenta importante para o estudo de matrizes complexas destas substâncias.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES e FAPESP.

¹ Vieira Jr, G. M. et al. *J. Nat. Prod.* **2009**, *72*, 1847.

² Vieira Jr, G. M. et al. *J. Nat. Prod.* **2011**, *74*, 776.