

# Estudo da fragmentação de alcaloides indólicos plumerânicos desprotonados em *electrospray* empregando espectrometria de massas *tandem*

Herbert J. Dias<sup>1</sup> (PG)\*, Ivo J. C. Vieira<sup>2</sup> (PQ), Raimundo Braz-Filho<sup>3</sup> (PQ), Antônio E. M. Crotti<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Universidade de Franca, Franca-SP Brasil; <sup>2</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil; <sup>3</sup>Pesquisador Visitante Emérito-FAPERJ/UENF/UFRRJ, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil.  
\*herbertjrdias@gmail.com

Palavras Chave: alcaloides, modo negativo, fragmentação

## Introdução

Alcaloides indólicos do tipo plumerano (AIP), comumente isolados de Aspidospermas, têm sido vastamente investigados devido à sua reconhecida atividade antiplasmódica e antibactericida<sup>1,2</sup>. Nas últimas décadas alguns estudos têm sido realizados visando a identificação destas substâncias diretamente de extratos, sem a necessidade de isolá-las, empregando técnicas hifenadas, tais como CLAE-EM<sup>3</sup>. Entretanto, a desreplicação de AIP é ainda limitada devido à falta de dados sobre a fragmentação destes compostos em fase gasosa<sup>4</sup>.

Neste trabalho estão apresentados dados preliminares sobre a fragmentação de alguns alcaloides indólicos plumerânicos desprotonados em *electrospray* empregando espectrometria de massas *tandem* (EM/EM).

## Resultados e Discussão

Os AIP **1-4** selecionados (Figura 1) foram solubilizados em MeCN:H<sub>2</sub>O (9:1) e infundidos diretamente na fonte ESI de um espectrômetro híbrido UltrOTOF-Q (Bruker-Daltonics), sendo que suas respectivas moléculas desprotonadas ([M-H]<sup>-</sup>) foram fragmentadas utilizando N<sub>2</sub> como gás de colisão, com energias de colisão entre 5 e 40 eV.

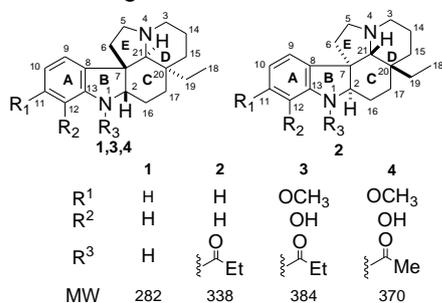


Figura 1. Estruturas dos AIP estudados

A partir da análise dos dados de EM/EM dos alcaloides **1-4** desprotonados (Figura 1) é possível inferir que a desprotonação dos compostos **1, 2** e **3-4** ocorre em diferentes sítios, sendo em N-1 para **1**, no carbono  $\alpha$ -carbonílico para **2**, e na hidroxila para **3-4**.

fenólica de **3** e **4**. Por consequência, a eliminação da cadeia lateral R<sub>3</sub> de **2-4** na forma de ceteno, que é diagnóstica da presença de R<sub>3</sub>, envolve dois mecanismos diferentes (Figura 2). Da mesma forma, a eliminação de CH<sub>3</sub><sup>•</sup> diretamente da molécula desprotonada é útil para identificar a presença de grupos metoxila ligados ao anel aromático. Este processo viola a regra do elétron-par, porém resulta na formação de um íon fragmento intenso no espectro devido à estabilização do elétron desemparelhado por ressonância.

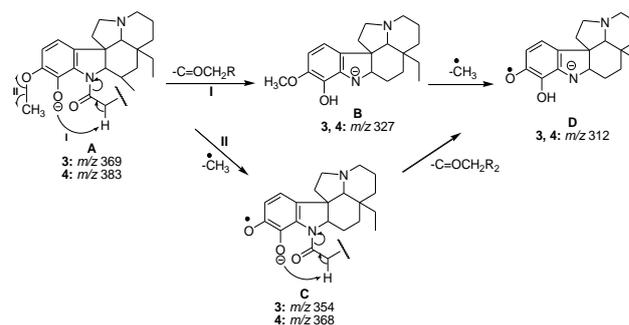


Figura 2. Proposta para formação dos íons fragmentos *m/z* 327 e 312 a partir dos compostos **3-4** desprotonados.

## Conclusões

Os resultados deste estudo demonstraram que é possível identificar a presença e a natureza do grupo acila R<sub>3</sub> de alcaloides indólicos plumerânicos, bem como a presença de metoxila aromática, a partir dos dados de ESI-EM/EM no modo negativo. Estudos sobre a identificação dos demais íons presentes no espectro estão em andamento.

## Agradecimentos

Fapesp (Proc. 2007/54241-8) e CAPES.

<sup>1</sup>Hernandez, N.M.R., *et al. Rev. Cub. Farm.*, 1977. **11**: p. 249  
<sup>2</sup>Mitaine-Offer, A.C., *et al. Phytomedicine*, 2002. **9**(2): p. 142-145  
<sup>3</sup>Fredenhagen, A., *et al. J. Nat. Prod.*, 2005. **68**(3): p. 385-391  
<sup>4</sup>Konishi, Y., *et al. Anal. Chem.*, 2007. **79**(3): p. 1187-1197