

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho, procurou-se apresentar apenas os íons positivos de interesse, na forma de tabela, ao contrário de outros autores que mostram através de gráficos com a abundância relativa versus massa/carga, m/z , para todos os íons ou fragmentos da estrutura.

Para uma melhor identificação dos componentes em estudo, apresentados na tabela, as seguinte siglas foram utilizadas:

G70 = Fungicida comercial guazatina 70%

NN = 1,8-Diamino-octano

NNN = Bis-(8-amino-octil)amina

GG = 1,8-Diguanidino-octano

GNG = Bis-(8-guanidino-octil)amina: GNG-S = Na forma de sulfato

GNG-C = na forma de carbonato

GNG-A = na forma de acetato

Um possível modelo de fragmentação do composto 1,8-diamino-octano (NN) está representado na figura 1, a qual mostra o esperado íon de m/z 145, $[M+H]^+$, como o pico ba-

TABELA 1 - Íons positivos do fungicida guazatina e de alguns de seus componentes, obtidos através da técnica de bombardeamento de átomos rápidos em espectrometria de massa.

m/z	Abundância Relativa (%)						
	G70	NN	NNN	GG	GNG-S	GNG-C	GNG-A
368	6,6	-	-	-	2,0	57,2	100,0
356	20,0	-	-	-	100,0	100,0	66,6
339	8,5	-	-	-	7,0	11,5	7,5
314	8,7	-	-	-	14,0	42,4	5,4
299	5,5	-	-	-	19,0	10,8	2,4
297	11,7	-	-	-	15,0	21,8	7,9
284	6,4	-	90,9	-	-	-	-
283	9,7	-	-	-	10,0	13,8	6,9
272	3,1	-	100,0	-	-	-	-
269	7,2	-	-	-	7,0	10,0	4,2
255	8,0	-	7,8	-	7,0	8,6	4,2
241	10,6	-	4,4	-	5,0	7,1	4,2
229	100,0	-	-	100,0	-	-	-
227	14,4	-	3,2	-	4,0	7,8	3,9
213	13,7	-	3,5	-	5,0	12,7	7,0
212	19,1	-	-	10,3	-	-	-
199	22,5	-	2,4	-	13,0	37,6	25,7
187	37,9	-	-	11,9	-	-	-
185	15,4	-	-	-	19,0	-	-
172	22,1	-	-	8,5	-	-	-
171	13,2	-	14,8	-	-	-	-
170	66,8	-	-	20,7	31,0	34,3	22,1
157	11,9	-	20,7	-	-	-	-
156	55,7	-	-	17,4	21,0	32,7	17,2
145	3,6	100,0	-	-	-	-	-
143	9,3	-	2,4	-	-	-	-
142	39,8	-	-	9,2	13,0	21,6	10,8
128	52,4	16,3	-	8,9	17,0	31,9	17,3
126	15,4	-	13,8	-	-	-	-
114	37,6	-	-	7,5	14,0	28,2	13,0
112	16,1	-	7,5	-	-	-	-
100	43,6	-	-	7,2	15,0	34,2	15,8
98	25,8	-	8,4	-	-	-	-
93	10,3	34,2	-	-	-	-	-
86	57,7	-	-	9,8	18,0	50,7	23,4
84	23,9	-	11,7	-	-	-	-
70	33,9	-	12,5	-	-	-	-
69	57,7	43,2	-	-	-	-	-
58	24,2	15,8	-	-	-	-	-
57	24,5	30,5	-	-	-	-	-
56	56,1	-	14,4	-	-	-	-
43	-	30,5	-	-	-	-	-
41	-	34,7	-	-	-	-	-
30	-	35,8	-	-	-	-	-

se. A fragmentação se inicia com o pico base perdendo amônia e produzindo um pico de m/z 128, $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8]^+$. Pelo menos três rotas diferentes parecem ser possível a partir deste pico de m/z 128: (a) perda de $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]$ com produção de um pico de m/z 69, $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3]^+$, o qual por perda subsequente de $[(\text{CH}_2)_2]$ através do rompimento de ligação do carbono-carbono produz um pico de m/z 41, $[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2]^+$; (b) perda de $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2]$, a qual um pico de m/z 57, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]^+$ é produzido; (c) perda de $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2]$ e produção de um pico de m/z 43, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2]^+$. A partir do pico base uma perda de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]$ também pode ocorrer com produção de um pico de m/z 58, $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3]^+$, o qual por perda subsequente de $[(\text{CH}_2)_2]$ através do rompimento de uma ligação carbono-carbono produz um pico de m/z 30, $[\text{NH}_2=\text{CH}_2]^+$. Também foi observado um pico de m/z 93, o qual foi devido à matriz glicerol.

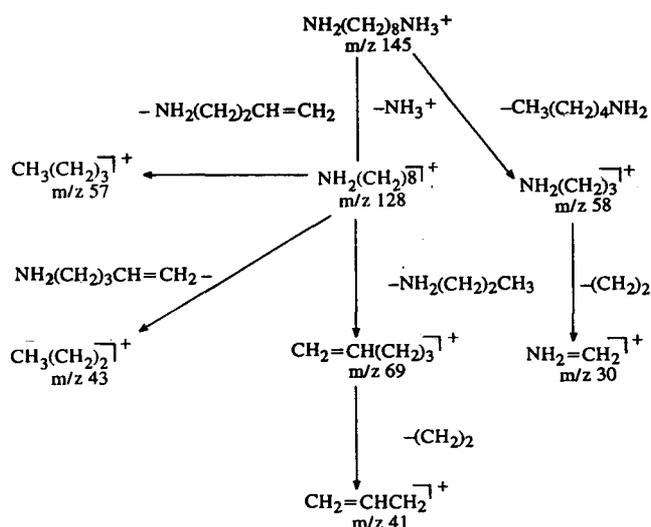


Figura 1. Fragmentação de 1,8-diamino-octano, com seus íons positivos, provenientes do bombardeamento de átomos rápidos em espectrometria de massa.

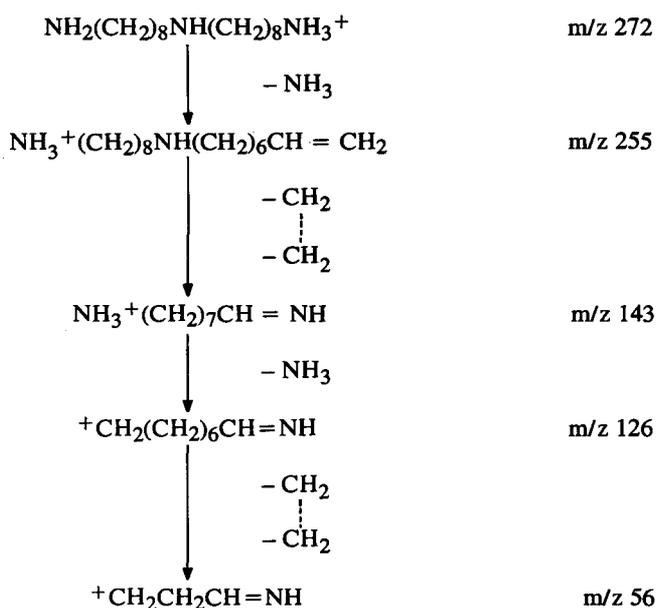


Figura 2. Fragmentação de bis-(8-amino-octil)amina, com seus íons positivos, provenientes do bombardeamento de átomos rápidos em espectrometria de massa.

A figura 2 mostra um possível modelo de fragmentação do composto bis-(8-amino-octil)amina (NNN), na qual se observa o esperado íon m/z 272, $[\text{M}+\text{H}]^+$, como pico base. A fragmentação se inicia com a perda de amônia do pico base (com possível deslocamento da carga para o nitrogênio da outra extremidade da molécula) produzindo um pico de m/z 255, $[\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_8\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2]$ o qual por perdas subsequentes de fragmentos de $[\text{CH}_2]$, através do rompimento de ligações carbono-carbono, produz uma série de íons importantes separados de 14 unidades de massa (iniciando em m/z 255 e descendo até m/z 143). A fragmentação continua novamente com perda de amônia produzindo um pico de m/z 126, $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{NH}]^+$, o qual por perdas subsequentes de fragmentos de $[\text{CH}_2]$ através do rompimento de ligações carbono-carbono, produz uma série de íons importantes separados de 14 unidades de massa (iniciando em m/z 126 e descendo até m/z 56).

Também foi observado um pico forte de m/z 284, $[\text{MH}+12]^+$. Tais picos são bem conhecidos nos espectros de FAB de aminas em glicerol. Lehmann e colaboradores⁶ também tem relatado a existência de tais íons $[\text{MH}+12]^+$, no espectro de íons positivos em FAB de oligopeptídeos, os quais têm aumentado com o tempo de análise e acompanhado a abundância de íons $[\text{M}+\text{H}]^+$. O mesmo fenômeno tem sido observado por Pang e colaboradores⁷, os quais tem afirmado que isto pode ser devido à reação da molécula da amostra contendo amina com o formaldeído proveniente da matriz glicerol, como visualizado na figura 3 para o bis-(8-amino-octil)amina.

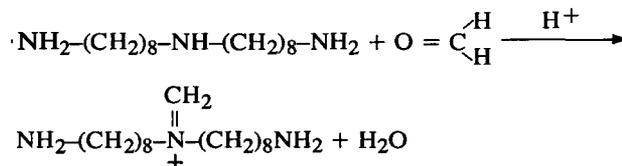


Figura 3. Esquema da reação entre formaldeído com o grupo amina secundária, da base livre do bis-(8-amino-octil)amina, na formação do íon imino.

Uma outra explicação possível da presença de um pico $[\text{MH}+12]^+$ no espectro de bis-(8-amino-octil)amina pode ser devido a uma condensação do grupo amina terminal da molécula com formaldeído, sem protonação, formando uma base de Schiff, como pode ser visto na figura 4.

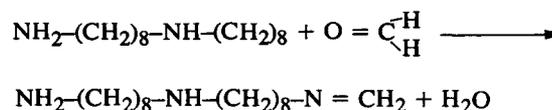
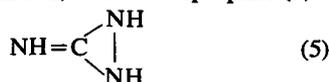


Figura 4. Esquema da reação entre formaldeído com um grupo amina do bis-(8-amino-octil)amina, na formação de uma base de Schiff.

A figura 5 mostra um possível modelo de fragmentação do composto 1,8-diguanidino-octano (CG), onde o pico base de m/z 229 aparece como uma base monoprotônica. A partir deste pico várias rotas diferentes de fragmentação podem ocorrer, envolvendo a perda inicial da amônia (a), cianamida (b), ou guanidina (d). Além disso um pico resultou da perda de CH_3N_3 (c), o qual tem sido observado também para outros derivados de guanidina^{8,9} e se supõe que seja devido a 3-imino-1,2-diazaciclopropano (5)



Neste espectro também foi observado a presença de um pico adicional $[MH+12]^+$, correspondendo a m/z 368. A formação de um íon imino através da reação entre formaldeí-

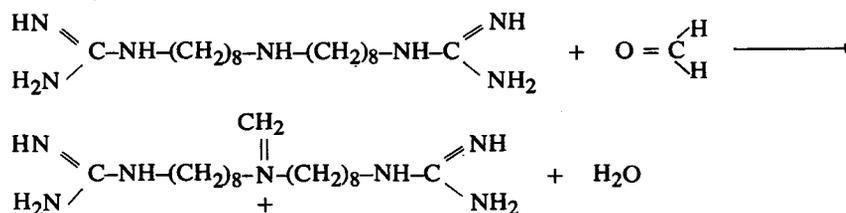


Figura 7. Esquema da reação entre formaldeído com o grupo amina secundária, da base livre do bis-(8-guanidino-octil)amina, na formação de um íon imino.

O pensamento inicial a respeito deste pico m/z 368, era de que ele tinha se originado da acetilação do grupo guanidino da molécula com perda subsequente de $[\text{CH}_2\text{O}]$. Pensando assim, diferentes procedimentos de preparo do bis-(8-guanidino-octil)amina foram efetuados de acordo com Lavorenti⁵, no sentido de se eliminar ou descobrir a verdadeira identidade deste estranho pico. Porém, qualquer que tenha sido o método de preparação, este pico foi observado em todos os espectros. Quando as amostras foram novamente analisadas com uma matriz diferente, álcool 3-nitrobenzílico, o pico m/z 368 não estava presente. Quando formaldeído foi adicionado à matriz, houve uma elevada regeneração do pico m/z 368, o que parece confirmar o que havia sido obtido anteriormente.

Na tabela 1 foram observados vários picos comuns aos diferentes componentes. Isto mostra que existe uma certa similaridade entre os modelos de fragmentação dos componentes de um mesmo grupo químico. Porém em nenhum deles ocorreu que todos os seus picos do espectro foram iguais aos de um outro componente. Isto facilita, portanto, a identificação, uma vez que o modelo de fragmentação de um componente qualquer vem a ser uma impressão digital estrutural.

Outros picos provenientes do fungicida guazatina (G70) também foram observados, porém, não foram colocados propositalmente na Tabela 1, uma vez que os resultados de outros componentes não estavam disponíveis no momento para servir de comparação.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos as seguintes conclusões podem ser feitas:

- 1 - Esta técnica relativamente nova de Bombardeamento

de e a base livre da molécula parece ser a explicação mais plausível do aparecimento deste pico, cuja reação se apresenta na figura 7.

de átomos rápidos em Espectrometria de massa tem se apresentado como uma ferramenta muito útil na identificação de compostos polares e não voláteis de guanidinas.

2 - Os pesos moleculares foram confirmados por íons intensos $[\text{MH}]^+$ no espectro de íons positivos, com a carga positiva permanecendo no fragmento que contém o nitrogênio, durante o processo de fragmentação.

3 - Íons $[\text{MH}+12]^+$ de várias intensidades também podem ser originados através da reação do grupo amina da amostra com formaldeído derivado da matriz glicerol.

REFERÊNCIAS

1. Barber, M.; Bordoli, R.S.; Elliott, G.J.; Sedgwick, R.D.; Tyler, A.N.; *Analytical Chemistry* (1982) 54, 645A.
2. Williams, D.H.; Fleming, I.; *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company Limited. London (1987).
3. Brown, J.G.; Payne, H.; A.S. (Murphy Chemical Co. Ltd.) *Ger. Offen.* 2,219,461 (Cl. C 07C, A 01n), 02 Nov. 1972, *Brit. Appl.* 10,567/71, 21 Apr. 1971; 21 pp.
4. Hudson, H.R.; Pianka, M.; Powroznik, L.; Lynch, V.P.; *J. Labelled Compd. Radiopharm.* (1980) 17, 283; C.A. 93, 204033t (1980).
5. Lavorenti, A. *The Analytical Chemistry of Agricultural Guanidine Fungicides*. Tese Ph.D., Londres (1988), 193 p.
6. Lehman, W.D.; Kessler, M.; Konig, W.A.; *Biomedical Mass Spectrometry* (1984) 11, 217.
7. Pang, H.; Costello, C.E.; Biemaa, K.; *Proceedings of the 32nd Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, San Antonio, TX; American Society for Mass Spectrometry, East Lansing, MI, 1984; pp751-752.
8. Hudson, H.R.; Lavorenti, A.; Pianka, M.; *Chemistry and Industry* (1988) Mar., 161.
9. Cameron, D.G.; Hudson, H.R.; Ojo, I.A.O.; Pianka, M.; *Phosphorus Sulphur*, in the press.