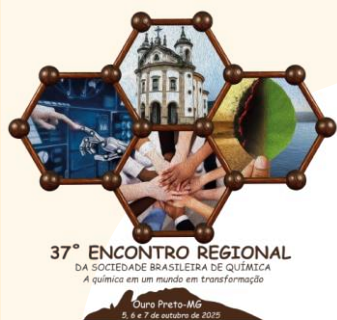




Identificação putativa por espectrometria de massas por ionização tandem (ESI-MS/MS) de compostos fenólicos em frações do extrato metanólico de *Jacaranda caroba* (Vell.) DC.

Alexandre M. Brandão^{1*} (PG), Eliane C. Costa (PG)¹, Lavínia M. C. Silva¹ (PG), Michele C. Miranda¹ (PG), Fernanda R. Souza¹ (PG), Roqueline R. Silva¹ (PQ)

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Departamento de Química/Faculdade de Ciências Exatas, Diamantina, Minas Gerais, Brasil, 39100-000.

*E-mail: alexandre.milanez@ufvjm.edu.br

RESUMO

Jacaranda caroba é uma planta medicinal endêmica do Brasil, tradicionalmente usada no tratamento de infecções, úlceras e distúrbios inflamatórios. Este estudo visou a produção de extratos a partir de folhas da espécie e a identificação putativa dos principais compostos presentes no extrato metanólico. Após extração e fracionamento cromatográfico, as frações foram analisadas por ESI-MS/MS, permitindo a identificação putativa de onze compostos fenólicos, incluindo ácidos fenólicos, seus derivados e flavonoides glicosilados. A fragmentação dos íons confirmou estruturas como ácido 4-hidroxibenzóico, ácido vanílico, quercetina-*O*-pentose e luteolina-hexosídeo. Os dados obtidos reforçam o perfil fenólico da espécie e corroboram seu uso tradicional, indicando seu potencial farmacológico e a necessidade de estudos adicionais para exploração de aplicações terapêuticas.

Jacaranda caroba, Compostos Fenólicos, Espectrometria de Massas

Introdução

Jacaranda caroba (Vell.) DC., popularmente conhecida como carobinha, é uma planta medicinal endêmica do Brasil, amplamente encontrada no bioma Cerrado. Tradicionalmente empregada na medicina popular, é utilizada no tratamento de sífilis, úlceras, infecções, cicatrizes e como diurético¹. Estudos *in vitro* com folhas de *J. caroba* demonstraram expressiva atividade antioxidante e inibição da monoamina oxidase A (MAO-A), sugerindo potencial terapêutico para distúrbios como a depressão². Considerando o uso recorrente de plantas medicinais na cultura popular, bem como os dados promissores relativos à família Bignoniaceae e ao gênero *Jacaranda*, este estudo teve como objetivo a produção de extratos a partir das folhas de *J. caroba*, com posterior identificação dos principais compostos presentes no extrato metanólico.

Experimental

O material vegetal foi coletado no município de Diamantina/MG. As partes aéreas foram separadas e secas em estufa com circulação de ar a 40 °C até atingirem peso constante, sendo então pulverizadas. Os extratos das folhas foram obtidos em temperatura ambiente, utilizando solventes em ordem crescente de polaridade: hexano, clorofórmio e metanol. O extrato metanólico proveniente das folhas de *J. caroba* foi submetido a um processo de cromatografia em coluna

(CC)utilizando Sephadex®, empregando uma massa de 21,3769 g do extrato e 600 mL de fase estacionária (Sephadex em metanol). As análises por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) das frações obtidas do extrato metanólico das folhas de *J. caroba* foram realizadas no modo negativo [ESI-MS(-)], em razão da presença de grupos hidroxila e glicosídicos, conforme metodologia já descrita na literatura³. A identificação dos compostos foi baseada na comparação dos íons $[M - H]^-$ obtidos experimentalmente com dados previamente reportados na literatura.

Resultados e Discussão

Foram realizadas seis CC seguindo o mesmo padrão e após análise da cromatografia em camada delgada (CCD), as frações de cada coluna com mesmo perfil cromatográfico foram reunidas nos mesmos grupos. Foram obtidos sete grupos após a reunião das frações obtidas do extrato metanólico das folhas de *J. caroba*. As análises realizadas por ESI-MS/MS, permitiram a identificação putativa de onze substâncias químicas presentes nas frações do extrato metanólico das folhas de *J. caroba*. A fragmentação dos íons foi fundamental para aumentar a confiabilidade da identificação, especialmente no caso de compostos fenólicos, cuja complexidade estrutural exige confirmação por técnicas de espectrometria de alta resolução. Entre os principais ácidos fenólicos e seus derivados esterificados detectados, destacam-se o ácido quínico (m/z 191), conhecido por atuar como núcleo

estrutural em reações de esterificação com outros metabólitos⁴, além do ácido 4-hidroxibenzóico (m/z 137), ácido vanílico (m/z 167), ácido 3-*p*-coumaroilquínico (m/z 337), verbascosídeo (m/z 623), β -metoxilverbascosídeo (m/z 653) e ácido protocatecuico (m/z 153). Esses compostos são amplamente reconhecidos por suas atividades biológicas, incluindo propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e cicatrizantes. Além disso, foram identificados flavonoides glicosilados, como quercetina-*O*-pentose (m/z 433), luteolina-hexosídeo (m/z 447), miricetina-3-*O*-ramnosídeo (m/z 463) e rutina (m/z 609), que também apresentam relevante potencial farmacológico. A diversidade e complexidade dos metabólitos identificados putativamente evidenciam o potencial fitoquímico de *J. caroba*, corroborando seu uso tradicional e justificando estudos adicionais para elucidar seus mecanismos de ação e possíveis aplicações terapêuticas. A luteolina-hexosídeo (m/z 447), identificada em duas frações do extrato metanólico de folhas de *J. caroba*, foi também relatada nas folhas de *Jacaranda brasiliiana*, nas folhas e galhos de *Jacaranda macranta*, e nos galhos de *J. paucifoliata*⁵. Este flavonoide possui atividade antioxidante e apresenta potencial inibitório da enzima α -glicosidase⁶. O ácido 4-hidroxibenzóico (m/z 137) e o ácido vanílico (m/z 167), presentes em cinco frações, também foram isolados na espécie *Crescentia cujete* L. (Bignoniaceae)⁷. O ácido 4-hidroxibenzóico apresenta atividades antioxidante, anticancerígena, antifúngica e potencial cardioprotetor⁸, enquanto o ácido vanílico exibe propriedades antioxidante⁹, citotóxica¹⁰ e anti-inflamatória¹¹. O ácido quínico (m/z 191), identificado em todas as frações do extrato metanólico, também foi encontrado em *Pyrostegia venusta* (Bignoniaceae)¹², e possui atividades antibacteriana contra *Staphylococcus aureus*¹³, anticancerígena¹⁴ e antioxidante¹⁵. Adicionalmente, a presença de ácido 3-*p*-coumaroilquínico (m/z 337), quercetina-*O*-pentose (m/z 433) e β -metoxilverbascosídeo (m/z 653) foi previamente relatada em espécies do gênero *Jacaranda*¹⁶. Em estudo realizado por Carvalho et al. (2009)¹⁷, observou-se que o extrato hidroalcoólico de folhas de *J. decurrens* apresentou atividade antioxidante, atribuída à presença de triterpenos, como os ácidos ursólico e oleanólico, além de flavonoides glicosilados. No presente estudo, percebe-se que os compostos identificados ocorrem em quase todas as frações do extrato metanólico de folhas de *J. caroba*, com exceção do ácido 3-*p*-coumaroilquínico, encontrado apenas em uma fração; do β -metoxilverbascosídeo, presente também em uma fração; e da quercetina-*O*-pentose, identificada exclusivamente em uma fração. Considerando as diversas atividades biológicas e farmacológicas atribuídas às substâncias identificadas putativamente, os dados obtidos reforçam o alto potencial farmacológico de *J. caroba*, justificando o aprofundamento dos estudos fitoquímicos com a espécie. Através das fragmentações EM/EM das substâncias identificadas putativamente foi possível confirmar a identidade das substâncias fenólicas presentes nas frações do extrato metanólico de folhas *J. caroba*. A identificação putativa dos compostos fenólicos presentes nas frações do extrato metanólico foi confirmada por meio de análises de fragmentação EM/EM. Como exemplos representativos, destacam-se o ácido 4-hidroxibenzóico (m/z 137), ácido vanílico (m/z 167), quercetina-*O*-pentose (m/z 433) e luteolina hexosídeos (m/z 447). A fragmentação do ácido 4-hidroxibenzóico resultou na formação de um íon em m/z 93, sugerindo a perda de uma molécula de CO₂ por meio de quebra heterolítica. O ácido vanílico (m/z 167) originou fragmentos em m/z 152 (perda de CH₃ por quebra homolítica), m/z 123 (perda de CO₂) e m/z 108 (perda conjunta de CH₃ e CO₂). A quercetina-*O*-pentose apresentou fragmento em m/z 300, compatível com a perda de uma unidade pentosídica (C₅H₁₀O₅), também por quebra heterolítica. Já a luteolina-hexosídeo (m/z 447) apresentou fragmento em m/z 285, referente à perda de um resíduo hexosídico (C₆H₁₂O₅), também por quebra heterolítica. Esses padrões de fragmentação permitiram identificação putativa dos compostos, reforçando o perfil químico majoritariamente fenólico da espécie e fornecendo subsídios para a investigação de suas potenciais atividades biológicas.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que *J. caroba* apresenta um perfil químico complexo, com predomínio de compostos fenólicos, como ácidos fenólicos, seus derivados e flavonoides glicosilados, muitos dos quais reconhecidos por suas propriedades farmacológicas. A aplicação combinada de ESI-MS e EM/EM permitiu a identificação putativa de onze substâncias com relevante potencial biológico, corroborando o uso tradicional da espécie e apontando caminhos promissores para investigações futuras voltadas à elucidação de mecanismos de ação e ao desenvolvimento de possíveis aplicações terapêuticas.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG, UFVJM, PPGQ, DEQUI, LAPRONAT e UFG

Referências

1. BRANDÃO, M. G. et al., Journal of Ethnopharmacology. **2008**, 120, 141-148.
2. FERRERES, F. et al., Food and Chemical Toxicology. **2013**, 57, 91-98.
3. Fan, Z. et al., Food Chemistry. **2020**, 318, 126512.
4. OLIVEIRA, D. M. et al., Química Nova. **2011**, 34, 1051-1056.
5. AMÂNCIO, E. A. M., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, **2019**.
6. JIN, Q. et al., Journal of Food Composition and Analysis. **2017**, 63, 55-64.
7. Parente, F. G. G. et al., Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. **2016**, 8, 231-236.
8. JOSHI, A. N. et al., Chemical Date Collections. **2021**, 36, 100782.
9. KHANAM, U. K. S. et al., Journal of Functional Foods. **2012**, 4, 979-987.
10. KUÇUKAYDIN, S. et al., South African Journal of Botany. **2021**, 143, 155-163.
11. LEAL, L. K. A. M. et al., Phytomedicine. **2011**, 18, 230-233.
12. BALESTRA, A. C., Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, **2016**.
13. BAI, J. et al., LWT, **2022**, 153, 112441.
14. SAMIMI, S. et al., Journal of Drug Delivery Science and Technology. **2021**, 61, 102287.
15. KARAMAN, M. et al., Natural Product Research. **2019**, 35, 1711-1716.
16. COSTA, R. S. et al., Revista de Biologia e Ciências da Terra. **2011**, 11, 169-181.
17. CARVALHO, C. A. et al., Revista Brasileira de Farmacognosia. **2009**, 19, 592-598.