

# Estudos para o desenvolvimento de um sensor betalínico para íon fluoreto

Carolina Watts<sup>1,\*</sup> (IC), Nathana B. Lopes<sup>1</sup> (PG), Leticia C. P. Gonçalves<sup>2</sup> (PQ), Erick L. Bastos<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil; <sup>2</sup>Technische Universität Wien, Viena, Áustria; carolina.watts@usp.br

Palavras Chave: betalainas, íon fluoreto, fluorescência, sensores

## Introdução

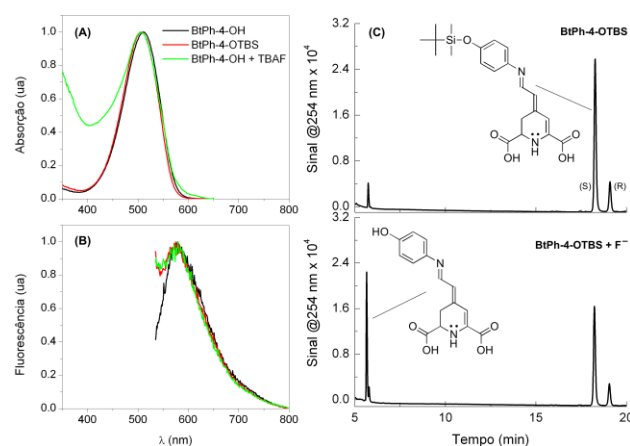
O íon fluoreto é importante em síntese química e no contexto da saúde pública. Existem diversas abordagens para a quantificação de fluoreto em meio orgânico e aquoso. Contudo, métodos precisos, baratos e baseados em reagentes ambientalmente compatíveis são escassos.<sup>1</sup> Betalainas são pigmentos naturais atóxicos e solúveis em água que podem ser semissintetizados a partir do acoplamento de ácido betalâmico e aminas ou aminoácidos.<sup>2</sup> Neste trabalho, propõe-se a semissíntese de uma betalaina fenólica, e de seu derivado protegido com o grupo *t*-butildimetilsilano (TBS) para a quantificação colorimétrica e de fluorescência de íons fluoreto.

## Resultados e Discussão

O ácido betalâmico foi obtido pela hidrólise alcalina de betanina.<sup>2</sup> O *p*-aminofenol sililado foi preparado a partir da reação entre *p*-aminofenol e TBSCl em THF na presença de imidazol como catalisador.<sup>3</sup> As semissínteses da beta-4-fenol (**BtPh-4-OH**) e da beta-4-fenol sililada (**BtPh-4-OTBS**) foram feitas em meio aquoso ácido pH = 5. As betalainas foram purificadas por cromatografia em coluna em condições de fase reversa e a **BtPh-4-OH** foi caracterizada por espectrometria de massas (*m/z* [M+H]<sup>+</sup>: 309).<sup>4</sup> Todos os compostos foram analisados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e de fluorescência e por cromatografia líquida de alta eficiência em condições de fase reversa (RP- HPLC, Coluna C18, 15 x 4,6 cm, 5 µm; gradiente 5 – 95% B em 20 min, Solvente A: 0,05% TFA em H<sub>2</sub>O e B: 0,05% TFA + 60% MeCN/H<sub>2</sub>O; fluxo = 1 mL min<sup>-1</sup>; λ<sup>abs</sup> = 254 nm).

A sililação não afeta os perfis de absorção e fluorescência em meio aquoso pH = 7, mas altera o tempo de retenção de 5,6 para 18,2 min (**Figura 1**). A adição de fluoreto de tetrabutylamônio (TBAF) resulta na desproteção do fenol protegido através da reação de substituição nucleofílica bimolecular entre o fluoreto e o fenol protegido, dando origem ao fenolato e ao fluoreto de dimetil-*t*-butilsilano. Não foi observada nenhuma diferença entre o espectro do **BtPh-4-OTBS** na ausência e na presença de TBAF muito provavelmente porque o p*K*<sub>a</sub> do grupo fenólico

da **BtPh-4-OH** é próximo a 9,<sup>4</sup> e em água pura ou na mistura H<sub>2</sub>O/MeCN/H<sup>+</sup> usada para cromatografia é esperado que o fenolato seja protonado rapidamente. Contudo, após a adição de TBAF observa-se a diminuição da intensidade do pico cromatográfico correspondente ao **BtPh-4-OTBS** e o aumento do pico do **BtPh-4-OH** (**Figura 1**).



**Figura 1.** (A) Espectros de absorção e (B) emissão de **BtPh-4-OH**, **BtPh-4-OTBS**, e **BtPh-4-OTBS + TBAF**. (C) Cromatograma de **BtPh-4-OTBS** antes e após a adição de TBAF (100 equiv.).

## Conclusões

Foi obtido um derivado sililado da betalaina semissintética **BtPh-4-OH**, que tem perfis de absorção e emissão similares ao do reagente não sililado. A reação entre o derivado sililado e TBAF provoca a desproteção, mas os perfis de absorção e emissão não sofrem alteração.

## Agradecimentos

À FAPESP (CW: 2013/19466-0, ELB: 2011/23036-5) e ao CNPq (ELB, PP304094/2013-7).

<sup>1</sup> Padie, C.; Zeitler, K. *New J. Chem.* **2011**, 35, 994.

<sup>2</sup> Gonçalves, L. C. P.; Tonelli, R. R.; Bagnaresi, P.; Mortara, R. A.; Ferreira, A. G.; Bastos, E. L. *PLoS ONE* **2013**, 8, e5387.

<sup>3</sup> Bastos, E. L. *et al.*, *Synthesis-Stuttgart* **2006**, 1781.

<sup>4</sup> Gonçalves, L. C. P., *Betalainas: semissíntese, capacidade antirradicalar e aplicação como sondas em sistemas biológicos*. Tese de Doutorado, UFABC, **2012**.