

Síntese e estudo das propriedades óticas de betalaínas

Leticia Christina Pires Gonçalves* (PG) e Erick Leite Bastos (PQ)

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André - SP
 leticia.goncalves@ufabc.edu.br

Palavras Chave: betalaínas, fluorescência, pigmentos naturais, sondas.

Introdução

Betalaínas são pigmentos vegetais responsáveis pela fluorescência natural de flores.¹ Durante a biossíntese destes alcalóides, tirosina é convertida em ácido betalâmico, o cromóforo comum a todas as betalaínas.² A condensação com aminas ou aminoácidos converte o grupo aldeído do ácido betalâmico a uma imina e desloca o máximo de absorção (λ_{max}) de 420 nm para ~480 nm. Os derivados resultantes, conhecidos como betaxantinas, são amarelos e fluorescentes.³ Adutos formados entre o ácido betalâmico e agliconas de ciclo-DOPA são denominados betacianinas, por apresentarem coloração violeta (λ_{max} ~ 540 nm), e não são fluorescentes.³

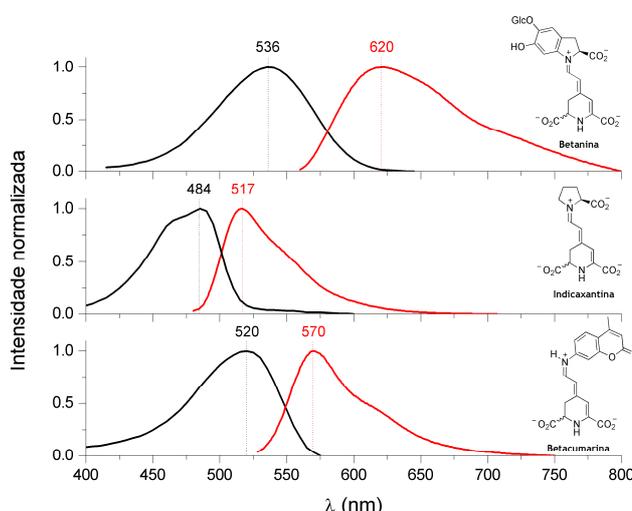
Este trabalho apresenta resultados preliminares obtidos na caracterização das propriedades óticas de betalaínas, incluindo uma betalaína cumarínica artificial que vem sendo aplicada com sucesso como sonda fluorescente com excitação na região do visível em microscopia confocal de parasitas.

Resultados e Discussão

Na tentativa de estabelecer uma relação entre a estrutura, propriedades óticas e desempenho como sondas fluorescentes de betalaínas, desenvolvemos uma metodologia aprimorada para a sua semi-síntese e purificação. Betanina foi purificada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com pureza +99% (RMN), a partir de extrato aquoso de beterraba. A hidrólise alcalina desta betalaína resultou em uma mistura entre ciclo-DOPA glicosilada na posição 5 do anel 5,6-diidroindol e o ácido betalâmico, o reagente de partida para a semi-síntese de outras betalaínas. O acoplamento entre L-prolina e ácido betalâmico foi realizado em meio ácido e resultou em indicaxantina, uma betalaína natural encontrada em flores fluorescentes,¹ que foi purificada por HPLC em escala preparativa. O mesmo método foi utilizado na síntese de uma betalaína semi-sintética derivada da aminometilcumarina. Os compostos preparados foram purificados seguidamente até que sua pureza (determinada por HPLC analítico) fosse superior a 97%. As substâncias foram então caracterizadas por espectrometria de massas (ESI-MS, m/z $[M+H]^+$ 551 (betanina), 309 (indicaxantina), 369 (betacuma)).

A Figura 1 apresenta os espectros de absorção e fluorescência das betalaínas purificadas. Em todos os casos, uma transição eletrônica do tipo $\pi-\pi^*$ é dominante. A conjugação estendida da betanina e a presença dos grupos auxocrômicos -OR e -OH na porção indol resultam um deslocamento batocromico da banda de absorção e fluorescência quando comparada às outras betalaínas. Ainda, betanina é muito menos fluorescente que indicaxantina e betacuma. As bandas (abs e fl) de indicaxantina e betacumarina se apresentam melhor resolvidas e o deslocamento de Stokes aumenta conforme junto ao volume da betalaína (betanina, ciclo-DOPA-5-Glc, 84 nm, indicaxantina, L-prolina, 33 nm; betacuma, aminometilcumarina, 50 nm).

Figura 1. Espectros de absorção (preto) e fluorescência (vermelho) de betanina purificada e da indicaxantina e betacumarina semi-sintéticas.



Conclusões

Betalaínas semi-sintéticas foram preparadas e purificadas de forma a iniciar um estudo da sua relação estrutura-atividade.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq e UFABC

¹ Gandia-Herrero, F.; Garcia-Carmona, F.; Escribano, J. *Nature* **2005**, *437*, 334.

² Tanaka, Y.; Sasaki, N.; Ohmiya, A. *Plant J.* **2008**, *54*, 733.

³ Gandia-Herrero, F.; Garcia-Carmona, F.; Escribano, J. *Food Res. Intl.* **2005**, *38*, 879.