

## Relação entre a estrutura e o perfil de absorção de betalaínas

Letícia 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, absorção, pigmentos naturais, sondas fluorescentes.

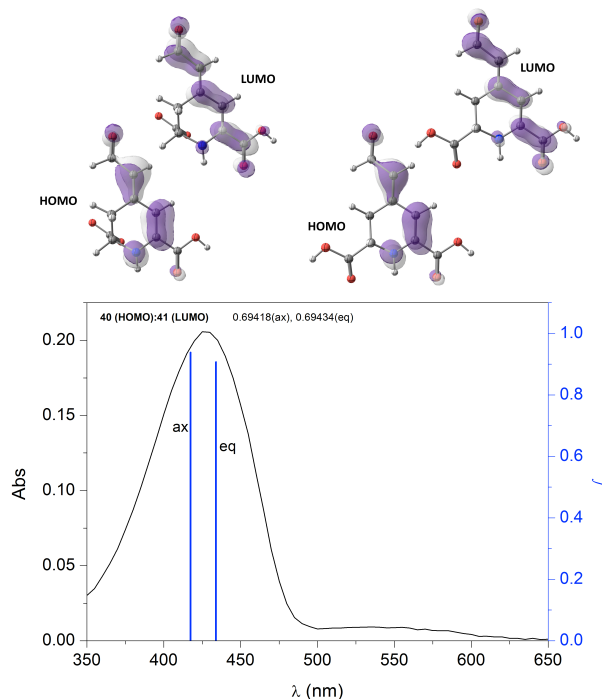
### Introdução

A determinação de propriedades fotofísicas de betalaínas é fundamental para o entendimento das bases moleculares da sua cor e fluorescência. Não existem estudos a este respeito, muito provavelmente pela dificuldade de purificação dos compostos. Mesmo os valores de coeficientes de absorção molar relatados ( $\epsilon = 65.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para betanina e  $48.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para betaxantinas)<sup>1</sup> apresentam grande incerteza dada a dificuldade em obter quantidades apreciáveis de amostra seca e na ausência de outros sais.<sup>2</sup> Os valores de energia singlete variam tipicamente entre 50 e 60 kcal/mol e não há estimativas da energia triplete para nenhum derivado. Ainda, sabe-se que pigmentos betalâmicos têm baixa estabilidade na presença de luz, *i.e.*,  $E_a = 25,0 \text{ kcal/mol}$  no escuro e  $19,2 \text{ kcal/mol}$  sob iluminação.<sup>3</sup> Este trabalho apresenta os resultados obtidos do estudo experimental e teórico-computacional das propriedades de absorção do ácido betalâmico, betanina, indicaxantina e betalocumarina.

### Resultados e Discussão

O precursor para obtenção de betalaínas é o ácido betalâmico ( $\lambda_{\text{abs}} = 424 \text{ nm}$ ). Este ácido foi obtido a partir da hidrólise de betanina ( $\lambda_{\text{abs}} = 536 \text{ nm}$ , extraída da beterraba) e utilizado na preparação da indicaxantina ( $\lambda_{\text{abs}} = 484 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 519 \text{ nm}$ , derivada de L-prolina) e de uma betalaína cumarínica artificial (betalocumarina,  $\lambda_{\text{abs}} = 519 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 568 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 115.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Os compostos foram purificados e caracterizados por espectrometria de massas, espectrofotometria UV/Vis e fluorescência.

Betalaínas apresentam, em geral, muitos isômeros, incluindo isômeros conformacionais do anel di-hidropiridínico. A modelagem das propriedades eletrônicas destes compostos deve considerar estes fatores. O espectro de absorção de todos os compostos foi modelado em água como solvente (ZINDO/SMD) a partir de estruturas de mínimo obtidas no nível M06-2X/6-31+G(d,p). Como exemplo, o espectro do ácido betalâmico, junto às transições mais relevantes para os conformeros carboxi-axial e carboxi-equatorial, são apresentados na Figura 1.



**Figura 1.** Espectros de absorção experimentais do ácido betalâmico e transições eletrônicas calculadas em nível ZINDO-PCM(SMD)/M06-2X/6-31+G(d,p), estruturas e orbitais relevantes.

Para todos os derivados estudados as transições com maior força de oscilador são de natureza  $\pi-\pi^*$  entre o HOMO e o LUMO. A discrepância entre os valores experimentais e teóricos obtidos com esta metodologia são menores do que 5 nm.

### Conclusões

As propriedades de absorção modeladas apresentaram boa correspondência com os resultados experimentais, permitindo a atribuição de transições eletrônicas pertinentes ao estudo desta classe de compostos.

### Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq e UFABC.

<sup>1</sup> Wyler, H.; Wilcox, M. E.; Deriding, A. S. *Helv. Chim Acta* **1965**, *48*, 361.

<sup>2</sup> Trezzini, G. F.; Zryd, J. P. *Phytochemistry* **1991**, *30*, 1901.

<sup>3</sup> Von Elbe, J. H.; Maing, I. Y.; Amundson, C. H. *J. Food Sci.* **1974**, *39*, 334.