

Determinação do coeficiente de absorção molar de betalaínas

Letícia Christina Pires Gonçalves^a (PG) e Erick Leite Bastos^b (PQ)

leticia.goncalves@ufabc.edu.br

^a Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC. Av. do Estado, 5001 – Bloco B, L201. 09210-170 Santo André, SP

^b Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748. 05508-900 São Paulo, SP, elbastos@iq.usp.br

Palavras Chave: betalaínas, coeficiente de absorção molar, absorção, HPLC

Introdução

Betalaínas são pigmentos naturais, solúveis em água e atóxicos¹. Esta classe de pigmento substitui as antocianinas em um número restrito de plantas e fungos, sendo estudada pelas suas propriedades fotofísicas e capacidade antioxidante.²

A semissíntese de novas betalaínas pode ser realizada a partir do acoplamento entre ácido betalâmico, aldeído obtido a partir da hidrólise de betanina de beterraba (*Beta vulgaris*, sp. *vulgaris*), e aminoácido ou amina.¹ Para quantificar estes novos compostos, que são obtidos em quantidades pequenas, é fundamental a determinação do seu coeficiente de absorção molar (ϵ). Dado o seu caráter iônico, a pesagem de betalaínas não permite o cálculo de quantidade de material.³ Os coeficientes de absorção molar descritos na literatura ($65.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para betanina, e $48.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para betaxantinas)² apresentam grande incerteza. Dessa forma, desenvolvemos um método de determinação do ϵ através da cinética de hidrólise de uma betalaína derivada de 7-amino-4-metilcumarina como composto modelo.

Resultados e Discussão

Betacumarina (BtAMC, $[M+H]^+$ $m/z = 303,1$, $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$) foi preparada a partir do acoplamento de ácido betalâmico em pH 11 e 7-amino-4-metil-cumarina. Após acidificação do meio, o acoplamento foi monitorado por espectroscopia de UV-Vis e o produto foi purificado com cromatografia em gel de Sephadex LH-20, usando como eluente água, a solução resultante liofilizada e o sólido armazenado a -20°C protegido da luz.

A decomposição de betacumarina foi acompanhada por espectroscopia de absorção na região UV-Vis por 66 h, observando-se a diminuição da banda em 520 nm (BtAMC) e surgimento de bandas em 343 nm (AMC) e 430 nm (ácido betalâmico). A meia vida ($\tau_{1/2}$) de BtAMC nestas condições é 2,3 h e o coeficiente de absorção molar da BtAMC foi calculado em $115.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, considerando-se a estequiometria 1:1 AMC:BtAMC e $\epsilon^{343 \text{ nm}}$ (AMC) = $16.180 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Os experimentos foram realizados em triplicata com 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

soluções aeradas ou degaseadas, não sendo observado efeito na constante de hidrólise da betacumarina. A Figura 1 mostra que a decomposição do ácido betalâmico mesmo nestas condições mais brandas é bastante pronunciada. Por isso avaliamos também a cinética de decomposição por HPLC com detecção por absorção em 254 nm e emissão de fluorescência em 570 nm durante 20 h, não observando a decomposição do ácido betalâmico. Os valores das constantes cinéticas foram obtidas pelo ajuste não linear dos dados com funções mono e biexponenciais, sendo simuladas também pelo programa COPASI.

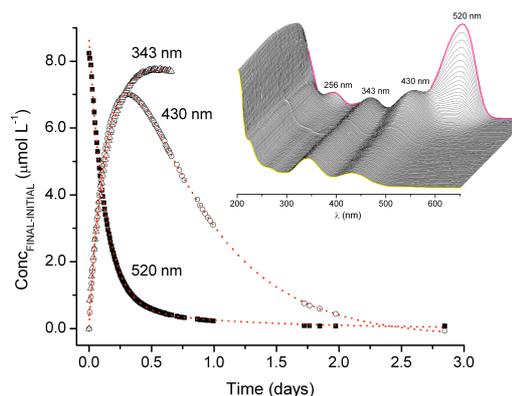


Figura 1. Perfil cinético de decomposição da BtAMC em água pH 6,2; BtAMC (520 nm), ácido betalâmico (430 nm) e AMC. No inserto, o espectro adquirido por 66 horas, espectro inicial no fundo e final na frente.

Conclusões

Foi possível determinar tanto o coeficiente de absorção molar para a nova betalaína como para o ácido betalâmico pelo novo método baseado no acompanhamento da cinética de hidrólise de BtAMC. Esta abordagem permite a determinação do valor de ϵ para outros compostos betalâmicos.

Agradecimentos

FAPESP (E.L.B., JP07/00684-6; L.C.P.G., DD07/59407-1), CAPES, CNPq e UFABC.

¹Strack, D.; Vogt, T.; Schliemann, W., *Phytochemistry*. **2003**, 62, 247.

²Kanner, J.; Harel, S.; Granit, R., *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49, (11), 5178-85.

³Trezini, G.F.; Zryd, J.P., *Phytochemistry*. **1991**, 30, 1901.