

Síntese e propriedades fotofísicas de neobetalaínas

Letícia C. P. Gonçalves¹ (PQ), Henrique S. Sato*² (IC) e Erick L. Bastos² (PQ)

¹Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brasil; ²Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil; henrique.sato@usp.br

Palavras Chave: betalaínas, neobetalaínas, pigmentos naturais, fluorescência

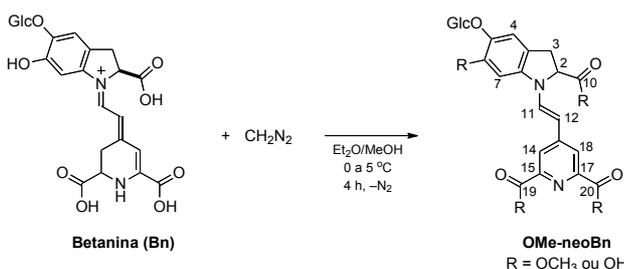
Introdução

Betalaínas são um grupo de pigmentos orgânicos naturais atóxicos e solúveis em água, encontrados em algumas espécies vegetais. Derivados fluorescentes betalâmicos podem ser úteis para o desenvolvimento de novas sondas com aplicação em biologia molecular, motivando o desenvolvimento de novos precursores mais estáveis e fluorescentes.¹

Algumas modificações na estrutura de betalaínas são capazes de aumentar o rendimento quântico de fluorescência destes pigmentos. Por meio da oxidação de betalaínas naturais e artificiais há a formação de betalaínas mais estáveis chamadas neobetalaínas.² Este trabalho teve como objetivo a obtenção de neobetalaínas, bem como estudo do efeito do pH sobre suas propriedades fotofísicas.

Resultados e Discussão

Foi realizada a reação de alquilação de betanina, principal pigmento extraído da beterraba, com diazometano, com o objetivo de obter o éster metílico. Contudo, observou-se que a reação em metanol resulta também na oxidação da betanina em dois elétrons, *i.e.*, a porção 2,6-dicarboxi-2,3-dihidropiridina é convertida em 2,6-dicarboxipiridina, originando a neobetanina (Esquema 1). Os produtos foram purificados por cromatografia em coluna em condições de fase reversa (sílica C18/metanol-água 1:1_{v/v}) e caracterizados por RP-UPLC/Q-TOF MS. Pela análise dos espectros de massas obtidos pudemos observar a presença de uma mistura de neobetanina trimetoxilada (**tri-OMe-neoBn**, [M+H]⁺ *m/z* 590,7) e neobetanina diametoxilada (**di-OMe-neoBn**, [M+H]⁺ *m/z* 576,7).



Esquema 1. Obtenção de neobetain (**neoBn**) a partir da reação de betain com diazometano.

O efeito do pH do meio sobre o espectro de absorção e emissão de **di-OMe-neoBn** foi estudado em tampão Britton-Robinson (pH 2 a 12). Os espectros de absorção e emissão obtidos estão apresentados na Figura 1.

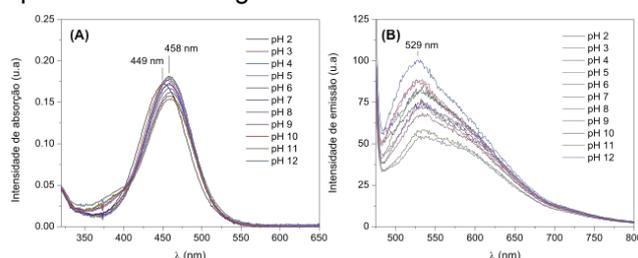


Figura 1. Efeito do pH sobre os espectros de (A) absorção e (B) emissão ($\lambda_{exc} = 448$ nm) de **di-OMe-neoBn**.

Observa-se que não há deslocamento dos comprimentos de onda máximos de absorção e de emissão para a neobetain em pH entre 3 e 12. Contudo, pode-se observar um deslocamento hipsocrômico em pH = 2 de quase 10 nm em relação ao máximo de absorção nos outros pHs (458 nm). Pelos espectros de emissão, observa-se que este composto apresenta maior intensidade de emissão de fluorescência em 529 nm ($\lambda_{exc} = 448$ nm) em pH = 4 quando comparado à betain, que não é fluorescente. Além disso, nota-se também que tanto a intensidade de emissão como a de absorção diminuem com o aumento da basicidade do meio.

Conclusões

Foi preparado um derivado oxidado de betain através da reação deste pigmento com diazometano na presença de oxigênio. O produto é fluorescente e os perfis de absorção e de emissão são independentes do pH na faixa entre 3 e 12, sendo observado o deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda mais curtos em pH = 2.

Agradecimentos

À CAPES (LCPG, PNP2009), ao CNPq (ELB PP 304094/2013-7) e à FAPESP (ELB 2001/23036-5).

¹Gonçalves, L. C. P.; Tonelli, R. R.; Bagnaresi, P.; Mortara, R. A.; Ferreira, A. G.; Bastos, E. L. *Plos One* **2013**, *8*, e53874.

²Gonçalves, L. C. P. Doctorate, Universidade Federal do ABC, 2012.