

1. INTRODUCCIÓN

Las antocianinas son pigmentos naturales hidrosolubles responsables de los atractivos colores rojo, anaranjado, púrpura, violeta y azul de la naturaleza, que se están usando como colorantes alimentarios para reemplazar a los sintéticos [1]. Protegen contra los efectos nocivos de la radiación UV y brindan actividad antioxidante, antiviral, antimicrobiana, antiinflamatoria, antiangiogénica y anticarcinogénica, entre otras [2].

De todas las antocianidinas que actualmente se conocen, las más importantes son cianidina, delfinidina, malvidina, peonidina, pelargonidina y petunidina. En este trabajo se busca caracterizar y comprender las estructuras de pelargonidina, cianidina y delfinidina por ser las más representativas en diferencias del anillo B (Fig. 1).

2. METODOLOGÍA

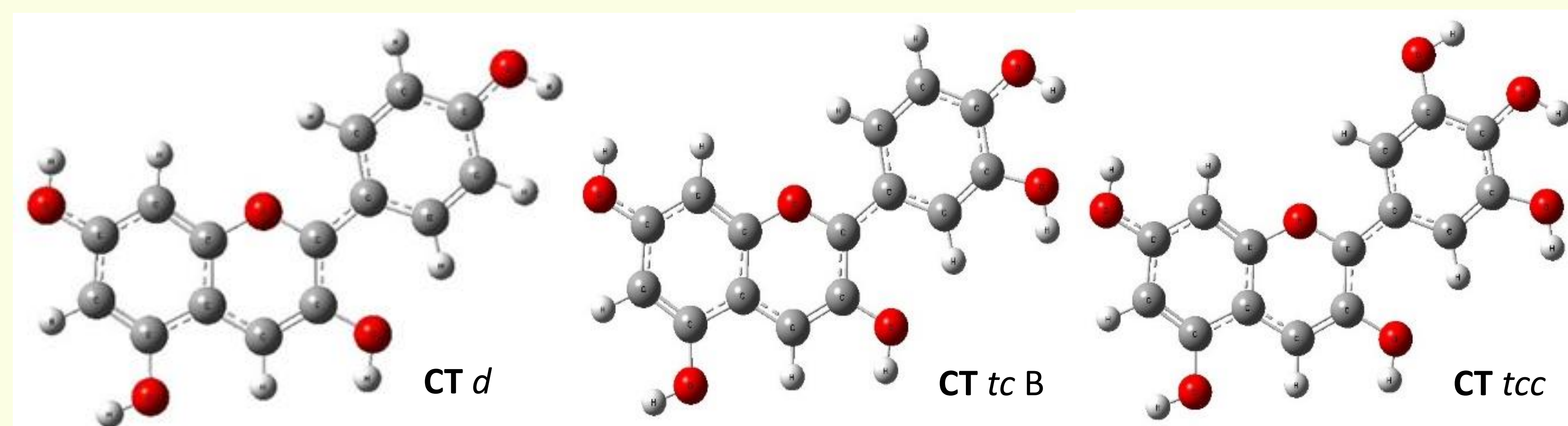
El estudio computacional se llevó a cabo por medio de la teoría del funcional de la densidad (DFT), implementado en el conjunto de programas Gaussian 03W [3]. Tanto para el análisis del espacio conformacional, como la obtención de las propiedades moleculares, se utilizó el conjunto de bases 6-311G++ (d,p) para todos los átomos. La función de correlación de Lee, Yang y Parr se utiliza junto con los tres parámetros funcionales híbridos de Becke, dando el método conocido como B3LYP.

Se realizaron escaneos rígidos para los ángulos diedros (τ) O-C2-C1'-C2', H-O-C3-C2, H-O-C5-C6, H-O-C7-C6 y H-O-C4'-C3' para la pelargonidina, cianidina y delfinidina. Luego rotaciones para el ángulo diedro (τ) H-O-C3'-C4' para la cianidina y delfinidina, y el ángulo diedro (τ) H-O-C5'-C4' para la delfinidina. Esto permitió conocer las superficies de energía potencial de los compuestos en estudio.

Se analizaron el momento dipolar eléctrico permanente (μ) y la polarizabilidad molecular ($\langle\alpha\rangle$) en todo el espacio conformacional.

3. RESULTADOS

Las estructuras optimizadas correspondientes a los mínimos de cada compuesto se muestran a continuación:



Las posibles disposiciones de los grupos OH en el anillo A permitieron clasificar los conformeros en *syn* (*cis*) y *anti* (*trans*), según la disposición de los enlaces H-O5 y H-O7 en relación con los enlaces C5-C6 y C6-C7 respectivamente. Por lo tanto, podemos obtener ángulos diedros para H-O5-C5-C6 y H-O7-C7-C6 con valores cercanos a 0° para las configuraciones C (*cis*) y con valores cercanos a 180° para las configuraciones T (*trans*).

En la **Tabla 1** se indica el conformero para cada tipo de antocianidina, junto a su variación de energía electrónica (ΔE) y variación de energía libre de Gibbs (ΔG) respecto al conformero más estable, junto a las poblaciones relativas calculadas por la distribución de Maxwell-Boltzmann a 298,15 K respecto a los valores de energías electrónicas y de energías libres de Gibbs de cada conformero.

Los valores de $\langle\alpha\rangle$ correspondiente a los conformeros de mínima energía para cada compuesto fueron similares al compararlos con los obtenidos por medio de un promedio Maxwell-Boltzmann en el cual se consideró todo el espacio conformacional.

Los valores calculados para el módulo de μ del conformero más estable para pelargonidina, cianidina y delfinidina son 2.07 D, 3.91 D y 4.47 D respectivamente. Cuando se comparan estos valores con los obtenidos en el análisis de todo el espacio conformacional (2.56 D, 3.76 D y 4.74 D respectivamente), se estaría subestimando en un 20.14% para el caso de pelargonidina, sobreestimando en un 3.99% para cianidina y subestimando en un 5.70% para delfinidina.

4. CONCLUSIONES

En el anillo A se ven favorecidas las conformaciones de menor repulsión estérica entre los sustituyentes, siendo la más favorecida CT. Para el anillo B la distribución en sentido horario de los hidroxilos es la más favorable. En base a las rotaciones rígidas del enlace C2-C1' se pudieron establecer dos caras en cianidina. Según los valores informados, no existen variaciones considerables entre los cálculos realizados con E y con G, manteniendo las tendencias de cada conformero.

A través de los datos de μ y $\langle\alpha\rangle$ podemos confirmar la propiedad de disolverse en solventes polares que poseen estos compuestos, sumada a la capacidad que presentan de polarizar otros átomos o moléculas.

AGRADECIMIENTOS

A CONICET, UNLP y UBA por subsidios e infraestructura. N.A.S. agradece a CONICET por Beca Interna Doctoral.

REFERENCIAS

- [1] Khoo, H.E.; Azlan, A.; Tang, S.T.; Lim, S.M. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food Nutrition Research* 61 (1), 1361779, 2017. [2] Mercader, A.G.; Pomilio, A.B. Natural acylated anthocyanins and other related flavonoids: structure elucidation of *Ipomoea cairica* compounds and QSAR studies including multidrug resistance. En: "Studies in Natural Products Chemistry" (Bioactive Natural Products), Atta-ur-Rahman (Ed.), Elsevier Science Publishers, The Netherlands, Chapter 9, Vol. 55, 2018; 293-322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64068-0.00009-7> [3] Gaussian 03, 2003. <http://www.gaussian.com>

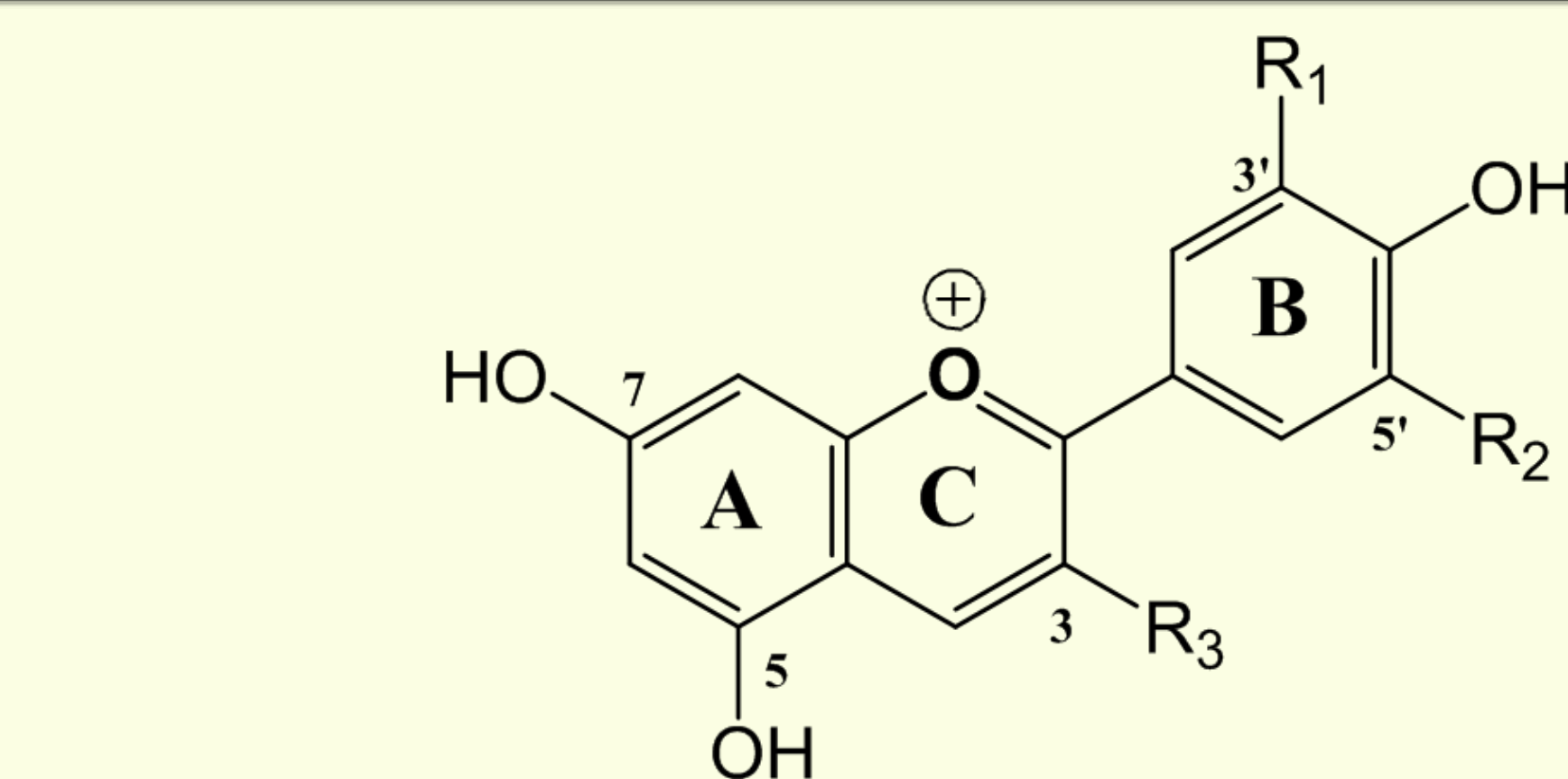


Fig. 1

Antocianidina	R ₁	R ₂	R ₃	Color
Pelargonidina	H	H	OH	Anaranjado
Cianidina	OH	H	OH	Rojo-Anaranjado
Delfinidina	OH	OH	OH	Rojo-Azulado

Tabla 1

Antocianidina	ΔE (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	Poblacion relativa (E)%	Poblacion relativa (G)%
Pelargonidina				
CC d	0.38	0.42	19.63	17.67
CC u	0.44	0.39	17.66	18.46
CT d	0.00	0.00	36.99	35.89
CT u	0.22	0.15	25.72	27.98
Cianidina				
CC ct A	0.54	0.58	9.07	7.59
CC tc A	0.43	0.49	10.79	8.85
CC tt A	4.56	4.61	0.01	0.01
CT ct A	0.03	0.05	21.24	18.54
CT tc A	0.30	0.23	13.61	13.78
CT tt A	4.34	4.29	0.01	0.01
CC ct B	1.01	0.79	4.05	5.31
CC tc B	0.38	0.42	11.86	9.90
CC tt B	4.81	4.78	0.01	0.01
CT ct B	0.70	0.14	6.91	15.82
CT tc B	0.00	0.00	22.42	20.17
CT tt B	4.50	4.38	0.01	0.01
Delfinidina				
CC ctt	0.51	0.52	22.49	20.58
CC tcc	0.94	0.88	10.72	11.23
CC tct	4.65	4.62	0.02	0.02
CC ttt	4.44	4.37	0.03	0.03
CT ctt	0.00	0.00	52.75	49.25
CT tcc	0.79	0.57	13.96	18.87
CT tct	4.50	4.38	0.03	0.03