

Estudo Teórico-Computacional de Betalaínas

Thaciana Malaspina^{1*} (PQ), Monica Teixeira dos Santos¹ (PG), Aline Moreno Chagas Assumpção¹ (PQ), Erick Leite Bastos¹ (PQ)

thaciana.fileti@ufabc.edu.br

¹ Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC. Av. do Estado, 5001 – Bloco B, L201. 09210-170 Santo André, SP, erick.bastos@ufabc.edu.br

Palavras Chave: betalaínas, pigmentos, anti-radicais, DFT, CPCM

Introdução

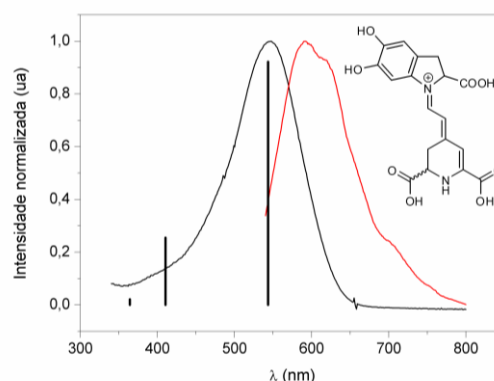
Betalaínas são pigmentos naturais de origem vegetal que contém um núcleo betalâmico como cromóforo. Nossa pesquisa no desenvolvimento e aplicação tecnológica de betalaínas semi-sintéticas se beneficia da modelagem computacional de resultados experimentais e do design de novas sondas fluorescentes e compostos com atividade anti-radicalar e antioxidante. Neste trabalho são apresentados os resultados preliminares na modelagem do padrão de absorção de betanidina (uma betalaína natural) e no estudo da energética de formação de radicais fenólicos e diidropiridínicos.

Resultados e Discussão

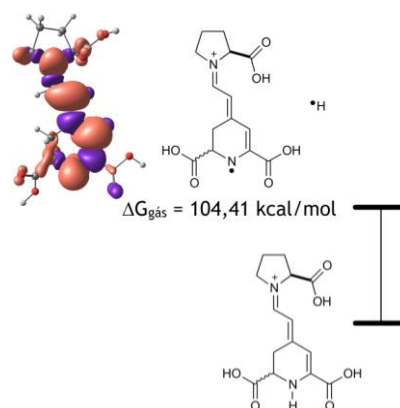
Não existem informações de cristalografia de Raios-X de betalaínas na literatura científica. Adicionalmente, os resultados teóricos a respeito destes compostos são muito escassos.¹ Apesar disso, a estrutura da betanidina, em seus diversos estados de protonação, foi obtida utilizando-se a teoria da funcional de densidade (DFT) com a funcional híbrido B3LYP e o conjunto de bases 6-31G(d). Utilizando-se TD-DFT associado ao método de Campo de reação CPCM sobre a estrutura de mínimo do cátion de betanidina foi obtida a energia de transição eletrônica deste cátion, em água (Fig. 1). O máximo de absorção experimental da betanidina em meio levemente ácido é 544 nm; correspondendo assim, a um erro inferior a 1,5% em relação ao valor calculado.

Antioxidantes e anti-radicais com importância econômica são, em sua maioria, fenóis. Contudo, aminas podem apresentar atividade anti-radicalar. Assim, foram obtidos estruturas de mínimos da betanidina (vide Fig. 1) e da indicaxantina (betalaína não fenólica) assim como a energia de dissociação envolvendo os radicais correspondentes, em nível B3LYP/6-31G(d). O $\Delta\Delta G_{\text{gás}}$ para a formação do radical fenólico de betanidina e o radical diidropiridínico de indicaxantina é de 23 kcal/mol, o que está qualitativamente de acordo com o resultado experimental de atividade anti-radicalar destes pigmentos naturais.

Figura 1. Espectros de absorção (preto) e fluorescência (vermelho) de betanidina. Linhas verticais: λ e f obtidos teoricamente.



Esquema 1. $\Delta G_{\text{gás}}$ (B3LYP/6-31G(d)) para a quebra homolítica da ligação NH na indicaxantina e superfície de densidade de spin do radical formado.



Conclusões

A modelagem do padrão de absorção de betanidina utilizando o método CPCM/DFT resulta em valores compatíveis com os resultados experimentais. O estudo da energia de dissociação das ligações O-H e N-H contribui para o entendimento da atividade anti-radicalar de betalaínas não fenólicas.

Agradecimentos

Apoio financeiro: FAPESP (E.L.B., 07/00684-6) e UFABC (T.M.V.F., PD); UFABC pela infra-estrutura.

¹ Zhang, D.; Lanier, S. M.; Downing, J. A.; Avent, J. L.; Lum, J. McHale, J. L. *J. Photochem Photobiol, A* **2008**, 195, 72.