



Simulação Computacional de Sistemas Peptídicos em Grafeno com Coroa de Éter

Tony Anderson Sacramento Barbosa (Bolsista/Apresentador)¹ – Unifesspa
tony.anderson@unifesspa.edu.br

Tarciso Silva de Andrade Filho (Coordenador(a) do Projeto)² - Unifesspa
tarcisofilho@unifesspa.edu.br

Agência Financiadora: UNIFESSPA/PNAES, FAPESPA ou CNPq

Eixo Temático/Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada

1. INTRODUÇÃO

O grafeno é um tipo alotrópico do carbono cujos átomos estão em uma rede hexagonal bidimensional com hibridização sp^2 [1]. Sabe-se que fulerenos, nanotubos de carbono e grafite podem ser formados quando se empacota, enrola ou empilha uma folha de grafeno, respectivamente. É importante notar que este dispositivo bidimensional tem sido um importante objeto de investigação desde a separação de folhas de grafite por meio da técnica de esfoliação mecânica [1]. Várias técnicas, como a técnica de esfoliação química de óxido de grafeno, deposição química de hidrocarbonetos.

A L-difenilalanina (FF) é um dos blocos de construção de peptídeos mais simples e mais amplamente estudados [2]. Como um dipeptídeo aromático, o FF consiste em dois aminoácidos fenilalanina ligados por uma ligação covalente. A molécula FF é naturalmente importante porque é motivo estrutural do polipeptídeo β -amilóide de Alzheimer [2]. Pode ser auto-montado em uma variedade de nanoestruturas, como nanotubos, nanotubos, nanofios e nanovesículas [3]. Ele abre caminho para o desenvolvimento de novos materiais híbridos à base de grafeno para diferentes biossensores [4]. É bem conhecido da literatura que o FF interage fortemente com as superfícies metálicas [5]. Se este for o caso, a modificação da superfície do grafeno por FF pode aumentar a biocompatibilidade e seletividade do material 2d.

Assim, este trabalho explora as propriedades eletrônicas e energéticas que governam o mecanismo de contato de uma única molécula de difenilalanina na superfície de grafeno com coroa de éter. Isso porque esperamos que a interação entre os sistemas seja melhorada devido a presença de grupos oxigenados. A análise é realizada pelo método DFT-D3 [6]. Até onde sabemos, não existem equações experimentais para a interação de FF com superfícies de grafite.

2. MATERIAS E MÉTODOS

Todos os cálculos realizados usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados com o pacote Quantum Espresso [7]. Os cálculos usando o método Tight-Binding baseado na DFT (DFTB) foram realizados usando o pacote DFTB+ [8]. Inicialmente, relaxamos as estruturas da FF e do GCE, de forma isolada, usando a DFT via funcional PBE.

¹Graduando em Física - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

²Doutor em Nanociências e Materiais Avançados - Professor Adjunto da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (FAFIS/ICE/Unifesspa).

Logo depois, iniciamos o processo de interação entre GCE e FF via simulação de dinâmica quântica de Born-Oppenheimer / DFTB. A mesma ocorreu em um período de 30 ps a temperatura ambiente. O passo de simulação foi de 1 fs. O Ensemble utilizado foi o de NVT. O termostato usado ao longo da simulação foi o de Nose-Hoover. As quatro configurações energeticamente mais estáveis foram salvas para o cálculo da energia de adsorção. Este cálculo foi realizado via DFT/PBE.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De posse dos dados da dinâmica molecular quântica, iniciamos os cálculos da energia de adsorção para determinarmos qual sistema é o mais estável. Quatro configurações mais estáveis foram escolhidas. O gráfico com as energias de adsorção está sendo mostrado na Figura 1. A estrutura mais estável energeticamente está sendo mostrada na Figura 2 (configuração b) da Figura 1). De acordo com a Figura 1, observa-se que as energias de adsorção das configurações a), b), c), e d) são, respectivamente, -0.58, -0.63, -0.43 e -0.41 eV. Pode-se notar na Figura 2 que a FF prefere se orientar sobre o GCE de tal forma em que o grupo NH_2 se arranja formando ligações de hidrogênio com os oxigênios do GCE. Vale ressaltar que os anéis aromáticos da FF formam interações aromáticas com o GCE. Algo observado no sistema contendo o grafeno pristino.

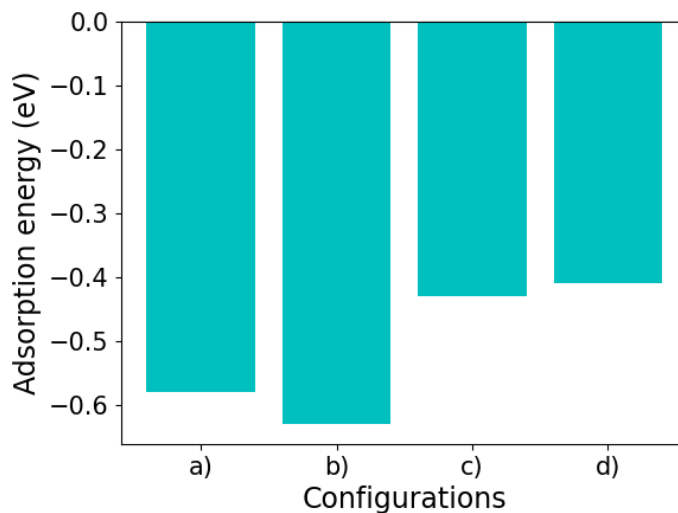


Figura 1. Energia de adsorção em função da configuração.

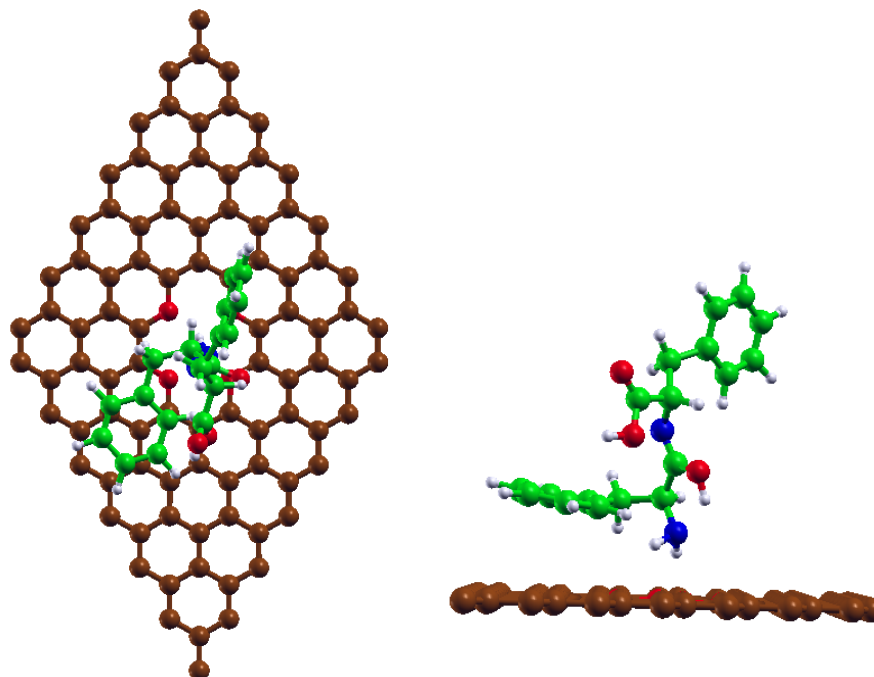


Figura 2. Estrutura mais estável do sistema GCE-FF visto ao longo do eixo c (esquerda) e eixo a (direita). Carbono: Marrom e verde; Oxigênio: Vermelho; Nitrogênio: Azul e Hidrogênio: Branco.

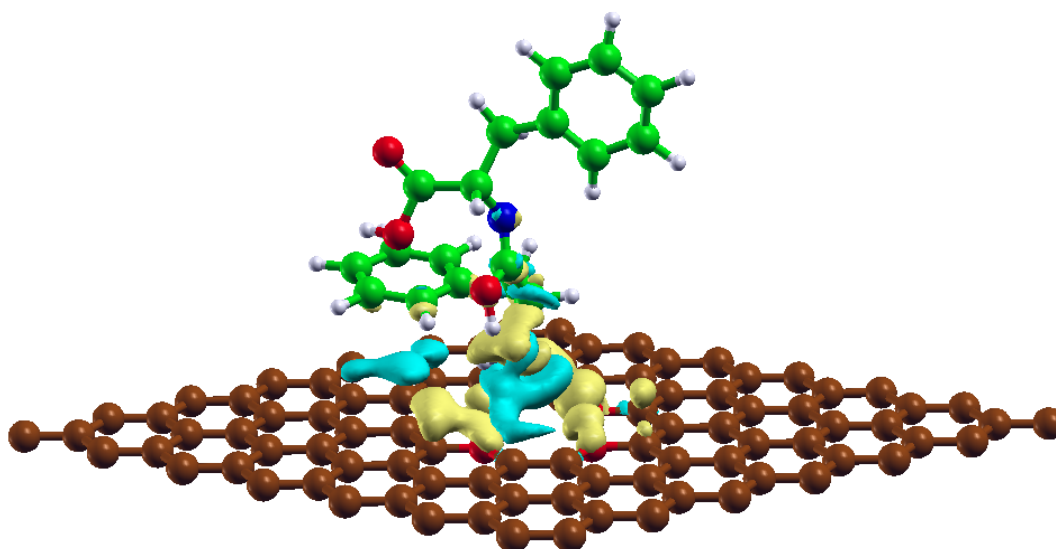


Figura 3. Diferença de densidade de carga do sistema GCE-FF. Os lóbulos amarelos correspondem ao ganho de carga e os cianos a perda de carga. Estrutura mais estável do sistema GCE-FF visto ao longo do eixo c (esquerda) e eixo a (direita). Carbono: Marrom e verde; Oxigênio: Vermelho; Nitrogênio: Azul e Hidrogênio: Branco.

De posse do complexo mais estável, calculamos as propriedades eletrônicas do complexo. Pode-se notar na Figura 3 a formação de ligação de hidrogênio entre o GCE e a FF. Vale a pena mencionar que a FF



também dopa GCE com buracos como no caso do grafeno pristino [9]. Assim, além de se comportar de forma semelhante eletronicamente ao caso tendo o grafeno pristino, a FF interage mais intensamente com a GCE.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios para investigar a interação formada entre o GCE e FF para produção de novos sensores biológicos. Observamos que o comportamento de interação entre os entes é favorável energeticamente, e lembra o do caso com grafeno pristino. A principal diferença está na direção do grupo NH_3 em relação a estrutura 2D. Em síntese, obtemos resultados neste trabalho para produção de um novo biosensor.

REFERÊNCIAS

- [1] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise and rise of graphene. *Nature Nanotech.* 5 (2010) 755.
- [2] Reches, M.; Gazit, M. Formation of Closed-Cage Nanostructures by Self-Assembly of Aromatic Dipeptides. *Nano Lett.* 4 (2004) 581.
- [3] Andrade-Filho, T. et al. The effects of water molecules on the electronic and structural properties of peptide nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 7555.
- [4] Ivanov, M. et al. Self-assembled diphenylalanine peptide microtubes covered by reduced graphene oxide/spiky nickel nanocomposite: An integrated nanobiomaterial for multifunctional applications. 142 (2018) 149.
- [5] Tomba, G. Structure and Energetics of Diphenylalanine Self-Assembling on Cu(110). *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 12740.
- [6] Moellmann, J., Grimme, S. DFT-D3 Study of Some Molecular Crystals. *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 7615.
- [7] Giannozzi, P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Cond. Matt.* 21 (2009) 395502.
- [8] Aradi, B. et al. DFTB+, A sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method. 111 (2007) 5678.
- [9] Silva-Alves, D. et al. Theoretical study of the adsorption of diphenylalanine on pristine graphene. 139 (2020) 83.