

## Estudo computacional de Ferroceno modificado com peptídeos

Apresentado no

10º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP ou no 4º Congresso de Pós-Graduação do IFSP

27 e 28 de novembro de 2019- Sorocaba-SP, Brasil

**RESUMO:** Ferroceno (Fc) é uma molécula eletroativa reversível, sendo precursor muito utilizado para sistemas eletroquímicos e superfícies automontadas. Entretanto, o entendimento do mecanismo transferência de carga do Ferroceno modificado com ligantes ainda é um assunto debatido na literatura e com poucos estudos teóricos. Utilizaremos a teoria do funcional da densidade (DFT), simulações computacionais e aprendizagem dos cálculos de estruturas eletrônicas assim como sistemática análise da densidade de estados, orbitais de fronteira e potencial de ionização. A análise da densidade de estados indica que os estados eletrônicos do Fc ocupam a fronteira dos orbitais ocupados, enquanto os estados eletrônicos projetados no radical encontram-se -0,88 eV em relação ao Fc. Os resultados podem possuir impacto direto no desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos orgânicos, contribuindo para a sapiência do mecanismo de transferência de cargas nestes sistemas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ferroceno; propriedade eletrônicas; peptídeos.

### Computational study of peptide modified Ferrocene

**ABSTRACT:** Ferrocene (Fc) is a reversible electroactive molecule, being a precursor widely used for electrochemical systems and self-assembled surfaces. However, the understanding of the charge transfer mechanism of ligand-modified Ferrocene is still a subject debated in the literature and with few theoretical studies. We will use the theory of density functional (DFT), computer simulations and investigation of electronic structures calculations as well as systematic analysis of state density, electronic orbitals and ionization potential. DOS analysis indicates that the electronic states of Fc occupy the frontier of occupied orbitals, while the electronic states projected on the radical are -0.88 eV relative to Fc. The results may have a direct impact on the development of new organic electronic devices, contributing to the wisdom of the load transfer mechanism in these systems.

**KEYWORDS:** Ferrocene; properties; electronic; peptide.

### INTRODUÇÃO

O Ferroceno (Fc) é um organometálico composto por íons  $Fe^{2+}$  coordenado por duas moléculas ciclo-pentadienil. Um crescente interesse em sua utilização ocorre na área de transferência de elétrons, devido sua capacidade de oxidar e reduzir de forma reversível (NETO; PELEGRINO; DARIN, 2004). Com isso, o Fc pode ser ligado a um eletrodo através de uma molécula espaçadora, formando monocamadas automontadas (Self-Assembled monolayers – SAMs) (ECKERMANN, et al., 2010). Um estudo bastante significativo na área a evidenciação de que a taxa de transferência de elétrons era maior utilizando peptídeos do que um ligante tiol funcionalizado diretamente com o Fc, envolvendo estudos de transferências eletrônicas formadas por Fc-SAMs (ORLOWSKI; CHOWDHURY; LONG; SUTHERLAND; KRAATZ, 2005).

Efeitos do aumento de aminoácidos, glicina e alanina, em filmes de Fc-peptídeos ligados a um eletrodo de ouro indicam por microscopia de tunelamento por varredura que os filmes de poli-glicina são estruturalmente ordenados e compactados (ECKERMANN, et al., 2010). Contudo, o mecanismo de transferência de elétrons vem sendo constantemente debatido, uma vez que este pode ocorrer por tunelamento eletrônico ou por hopping de elétrons. (LIMA F., et al.,2014).

Em 2014, um trabalho teórico apresentado na literatura indicou que o mecanismo de transferência de elétrons em uma superfície automontada de Ferrocenos modificados com glicina e cistamina em ouro ocorre por meio de tunelamento eletrônico. (LIMA F., et al.,2014). Entretanto, outro peptídeos espaçadores ainda não foram estudados na literatura.

A proposta do presente trabalho consiste em modificar a molécula de Ferroceno com alguns peptídeos em estudo com a valina, investigando a estrutura eletrônica, densidade de estados e correlacionar o potencial de ionização comparar com as medidas eletroquímicas experimentais da literatura (ECKERMANN, et al., 2010).

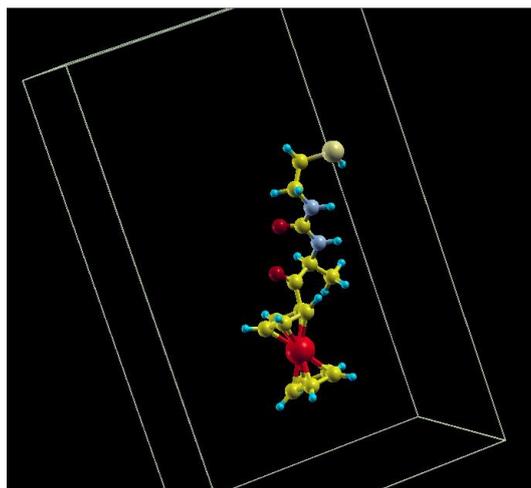
## **MATERIAL E MÉTODOS**

Inicialmente, utilizamos a molécula de Ferroceno (Fc) da base National Institute of Standards and Technology (NIST). O software utilizado para modificar a molécula de Ferroceno foi o Avogadro (HANWELL et al., 2012), no caso Ferroceno ligado a um aminoácido valina e a molécula cistamina (Fc-val-CSA) (GRZEGORZ et al, 2007). Adiante para visualizar os resultados, utilizamos o programa xcrsden (A. KOKALJ, 1999).

Como se trata de um trabalho computacional, vindo sendo realizado usando a teoria do Funcional da Densidade de Kohn-Sham (KOHN, 1965), implementada no software Quantum ESPRESSO (ENKOVAARA, 2017). O funcional de troca e correlação adotado é o PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), com uma base de ondas planas, cujo corte é de 35 Ry e 350 Ry para a descrição da densidade de carga eletrônica. Uma super-célula cúbica de 15 Å foi utilizada para garantir que não houvesse auto-interação das imagens periódicas. Os orbitais de Kohn-Sham da fronteira ocupada foram investigados, juntamente com a densidade de estados eletrônicos projetada (DOS).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Como podemos observar na Figura 01 temos a molécula Fc-val-CSA, pelo programa já citado xcrsden, onde é possível a manipulação da molécula tanto na parte de substituição de átomos e ligações quanto na parte de alterações de cores dos átomos e etc.



**Figura 01:** Imagem da molécula de Fc-val-CSA criada pelo xcrsden

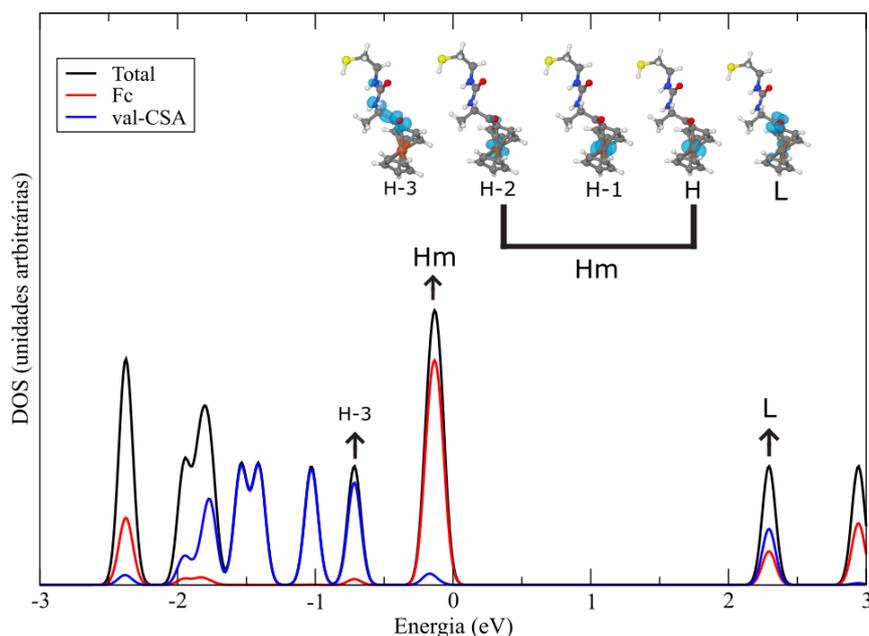
A Valina é um aminoácido de cadeia ramificada, onde é utilizado para biossíntese de proteínas, isolada pela primeira vez pelo químico alemão Hermann Emil Fischer, em 1901, por hidrólise de uma proteína. Sua estrutura eletrônica contém um grupo amino(NH<sub>2</sub>), ácido carboxílico(COOH), um carbono quiral(geralmente no centro da molécula, e devido aos quatros ligantes diferentes sua estrutura é assimétrica) e um grupo isopropil(uma ramificação de 3 carbonos alifáticos, onde dois C estão interligados por um ao carbono central (H<sub>3</sub>C-CH-CH<sub>3</sub>)).

Considerando os resultados obtidos através da otimização de geometria, vemos que os valores das distâncias das ligações entre os átomos serão apresentados na Tabela 01. Os ligações de carbono e ferro dos anéis são de 2.16 Å, já as distâncias médias dos átomos de C-C, C-O, C-N e C-S são 1.53 Å, 3.38 Å, 1.46 Å e 1.82 Å respectivamente.

Tabela 01: Distâncias de ligações das moléculas, obtidas a partir dos cálculos do quantum ESPRESSO. Os valores estão em unidade de Å

Distâncias das Ligações (Å)	Fe-C	C-C	C-O	C-N	C-S
Fc-val-CSA	2.16	1.53	3.38	1.46	1.82

Investigamos orbitais de fronteira “*Highest Occupied Molecular Orbital*” (HOMO) e “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*” (LUMO), juntamente com a análise da DOS, apresentados na **Figura 02**. A região determinada pelo HOMO é retratada com Hm, tendo uma conjunção com os orbitais degenerados HOMO-1 (H-1) e HOMO-2 (H-2), localizado prioritariamente nos níveis eletrônicos da camada d do Ferro. Predecessor ao orbital Hm temos o HOMO-3 (H-3), localizado na valina, subsequente ao orbital Hm observamos a região LUMO indicada por L. A diferença entre HOMO e LUMO é de 2,33 eV, já entre H e H-3 é 0,88 eV. Nota-se que no Fc-Val-CSA, o mesmo efeito do mecanismo de transferência de elétrons do Fc-Gly-CSA, contudo, as diferenças de energia entre o estado Hm e o H-3 alteram-se minimamente.



**Figura 02:** DOS gerada para o sistema Fc-val-CSA

## CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos apresentados na DOS, observamos que a comparação com a literatura nos mostraram certas semelhanças, como a diferença de energia entre os estados Hm e H-3 (LIMA, 2014), devido à significativa parcela da camada d do ferro, onde encontramos a região HOMO. Entretanto constatamos que a mudança da glicina para a valina implicou em um encurtamento da distância entre os estados eletrônicos que pertencem a molécula e os estados que pertencem ao Ferroceno.

Os resultados aqui abordados podem auxiliar na compreensão das contribuições da alternância de aminoácidos ligados ao Ferroceno correlacionando futuramente com o potencial de ionização e comparando com as medidas eletroquímicas experimentais da literatura podendo influenciar no desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos orgânicos.

## AGREDECIMENTO

Agradecemos ao PIBIFSP pela oportunidade de financiamento a este trabalho de iniciação científica.

## REFERÊNCIAS

KOKALJ A., XCrySDen--a new program for displaying crystalline structures and electron densities, *J. Mol. Graphics Modelling*, n.17, p. 176—179, 1999.

ECKERMANN, A. L. et al. Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. *Coordination chemistry reviews*, v. 254, n. 15-16, p. 1769-1802, 2010.

ENKOVAARA, J.; ROSTGAARD, C.; MORTENSEN, J. J. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, [s.l.], v. 29, n. 46, p. 465901, 2017

GRZEGORG A. ORLOWSKI, S. CHOWDHURY, H.-B. KRAATZ, Reorganization energies of ferrocene-peptide monolayers., *Langmuir*. 23 (2007) 12765–70.

HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal Of Cheminformatics*, [s.l.], v. 4, n. 1, p.17, ago. 2012.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, [s.l.], v. 140, n. 4, p.1133-1138, nov. 1965..

LIMA, Filipe C. D. A. et al. Electronic Structure of Self-Assembled Monolayers Modified with Ferrocene on a Gold Surface: Evidence of Electron Tunneling. *The Journal Of Physical Chemistry C*, [s.l.], v. 118, n. 40, p. 23111-23116, out. 2014.

NETO, A. F.; PELEGRINO, A. C.; DARIN, V. A. Ferrocene: 50 years of transition metal organometalic chemistry – from organic and inorganic to supramolecular chemistry. *ChemInform*, v. 35, n. 43, p. no-no, 2004.

ORLOWSKI, G. A.; CHOWDHURY, S.; LONG, Y.-T; SUTHERLAND, T. C.; KRAATZ, H.-B. Electrodeposition of ferrocenoyl peptide disulfides. *Chemical Communications*, n. 10, p. 1330-1332, 2005.

PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, [s.l.], v. 77, n. 18, p. 3865-3868, out. 1996