

## ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO DE CLUSTERS DE IRÍDIO COM MOLÉCULAS, EXEMPLO DO ÁCIDO LIPÓICO

JANAÍNA SCHNEIDER E SILVA<sup>1</sup>; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – janaina.255@hotmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem se revelado uma área bastante promissora, onde agregados atômicos – clusters, apresentam grande interesse, devido as suas múltiplas aplicações em diversas áreas como, por exemplo, produção de biosensores, marcadores fluorescentes, catálise e em áreas da saúde, como transporte de medicamentos com alvo definido e diversas aplicações médicas (KASPAR et al., 2003). Grande parte da aplicabilidade de clusters na área biológica está associada ao tamanho desses sistemas, já que possuem mesma ordem de grandeza das unidades biológicas (MACHADO et al., 2014), consequentemente, conseguem evitar a fagocitose não provocando resposta imunológica. Além disso, não são afetados por microorganismos ao entrar nas células por endocitose podendo, assim, serem usados em processos de diagnóstico através da fluorescência (MACHADO et al., 2014). Todavia, dada a grande reatividade dos clusters, faz-se necessário seu estudo inicial em ambientes envolvendo soluções ou simplesmente em meio a ligantes ou surfactantes (RYU et al., 2011). Uma vez estudados os clusters em fase gasosa e em meio a ligantes, viabiliza-se estudos que possam envolver, por exemplo, o transporte de moléculas e/ou drogas, via adsorção em clusters. Nesse contexto, uma molécula de grande interesse é o ácido lipóico, o qual possui uma extensa gama de aplicações terapêuticas e a propriedade de reprimir radicais livres em diferentes meios, o que o torna especial frente aos demais antioxidantes. Porém, tal molécula possui uma grande instabilidade química, o que impulsiona seu estudo em combinação com clusters (KÜLKAMP, I., 2009). No presente trabalho, realizamos cálculos de simulação computacional, baseados em primeiros princípios, onde escolhemos estudar clusters pequenos do metal de transição Irídio (Ir), com tamanho de dois a sete átomos. Primeiramente, focamos no estudo dos clusters em fase gasosa, posteriormente, com a presença de ligantes (SH<sub>2</sub> e PH<sub>3</sub>) e, então, os clusters mais estáveis interagindo com ácido lipóico. Buscamos, assim, melhorar a compreensão e o entendimento para sistemas de metais de transição interagindo com sistemas moleculares.

### 2. METODOLOGIA

Para o presente trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios baseados no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade – DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965). Tal teoria mapeia o estado fundamental de um gás de elétrons interagentes no estado fundamental de elétrons não-interagentes, que experimentam um potencial efetivo mantendo a densidade eletrônica correta. Nesse sentido, a densidade eletrônica é a variável chave em contrapartida à função de onda multieletônica do sistema. A energia total e demais observáveis do sistema passam a ser funcionais da densidade. Dada a boa razão custo-benefício, a DFT é hoje o método mais empregado em estrutura eletrônica de materiais. Nesse contexto, realizamos simulações quantum-mecânicas com a DFT conforme implementada no pacote computacional VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996). Os cálculos foram realizados com o uso dos recursos computacionais do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD – Campinas).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, realizamos o estudo de clusters de Ir (2 a 7 átomos), onde buscamos construir todas as possíveis configurações geométricas, para assim determinarmos as configurações mais estáveis para cada tamanho de cluster em fase gasosa (FIGURA 1). Uma vez determinadas as configurações mais estáveis, realizamos o estudo da interação dos clusters com ligantes, para isso, empregamos dois tipos de ligantes,  $\text{PH}_3$  e  $\text{SH}_2$ . Inicialmente interagimos um único ligante com cada um dos clusters, pois, dessa forma, evidenciamos o sítio de adsorção mais estável, sendo ele o *top* (uma ligação química apenas). Então, foram adicionados mais ligantes, configurando um ambiente químico caracterizado por clusters protegidos, ou seja, os clusters recobertos por ligantes, com o número de ligantes igual ao número de átomos do cluster. As estruturas mais estáveis para ambos os ambientes químicos estudados, fase gasosa e protegidos, são mostrados na FIGURA 1.

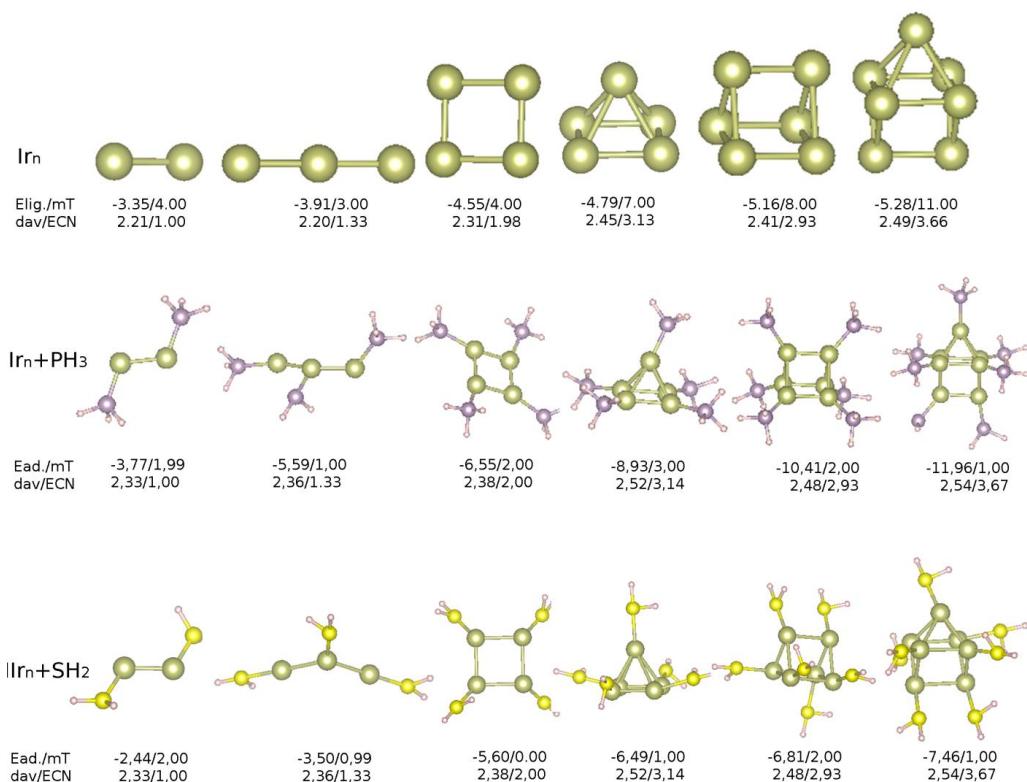


FIGURA 1: Estruturas mais estáveis para os clusters de Ir de 2 a 7 átomos em fase gasosa, protegidos por  $\text{PH}_3$  e protegidos por  $\text{SH}_2$ . Abaixo das estruturas, mostram-se algumas propriedades como energia de ligação/adsorção, momento magnético total, comprimento médio de ligação e número de coordenação efetivo.

Finalizada a etapa de entendimento e estabelecimento das estruturas mais estáveis dos clusters de Ir, passamos para a etapa de interação dos clusters com moléculas, para isso, selecionamos a molécula de ácido lipóico. Essa molécula, além de representar grande interesse, também possui como átomo ligante, o enxofre, o qual já foi utilizado anteriormente com um dos tipos de ligantes ( $\text{SH}_2$ ). Então, realizaram-se testes computacionais buscando encontrar os sítios de adsorção do ácido lipóico nos diferentes tamanhos de clusters, para com isso, averiguar as configurações mais estáveis. A FIGURA 2 mostra as configurações mais estáveis obtidas para a interação dos clusters de Ir de 2 a 7 átomos com a molécula de ácido lipóico. Constatamos que a adsorção ocorreu via átomo de enxofre, presente no ácido lipóico. Podemos observar que para os clusters de 2 a 5 átomos a interação ocorreu entre um átomo de Ir com o enxofre (sítio *top*), com o cluster de 6 átomos ocorreu a ligação de dois átomos de cada elemento

(duplo *top*) e no cluster de 7 átomos, um átomo de Ir ligou com dois átomos de enxofre (*bridge*).

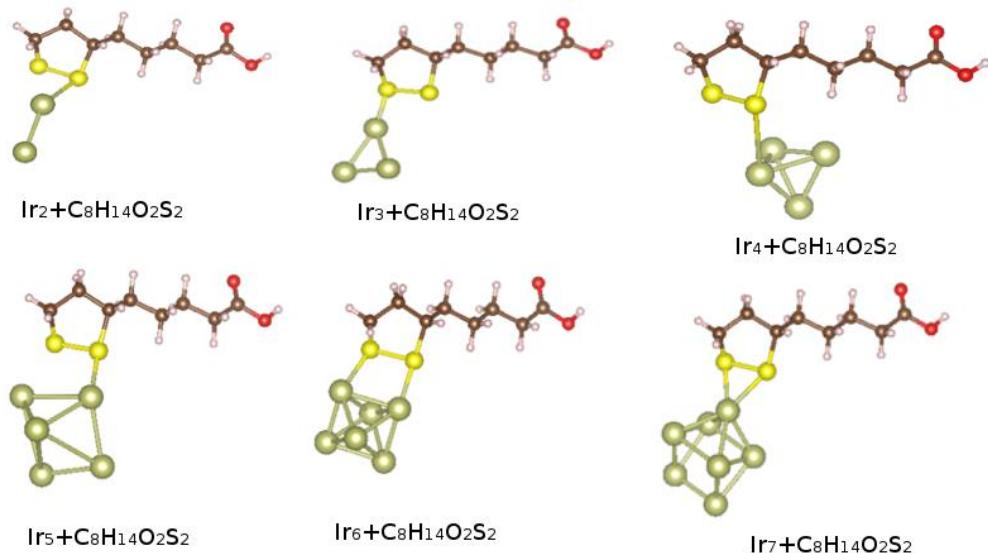


FIGURA 2: Estruturas mais estáveis para os clusters de Ir de 2 a 7 átomos interagindo com a molécula de ácido lipóico.

Analisamos algumas propriedades para o entendimento dos sistemas estudados como, por exemplo, a energia de adsorção, o momento magnético total, comprimento médio de ligação e o número de coordenação efetivo, que são mostrados na FIGURA 3. Constatamos que a energia de adsorção aumenta com o tamanho do cluster, ou seja, a estabilidade do sistema, relacionada a maior intensidade de ligação entre o cluster e a molécula, se dá para clusters maiores, o que está em pleno acordo com o fato de que clusters pequenos são extremamente reativos. Em relação ao momento magnético total, constatamos que a adsorção da molécula de ácido lipóico, de maneira geral, altera o comportamento do momento magnético em relação aos clusters em fase gasosa.

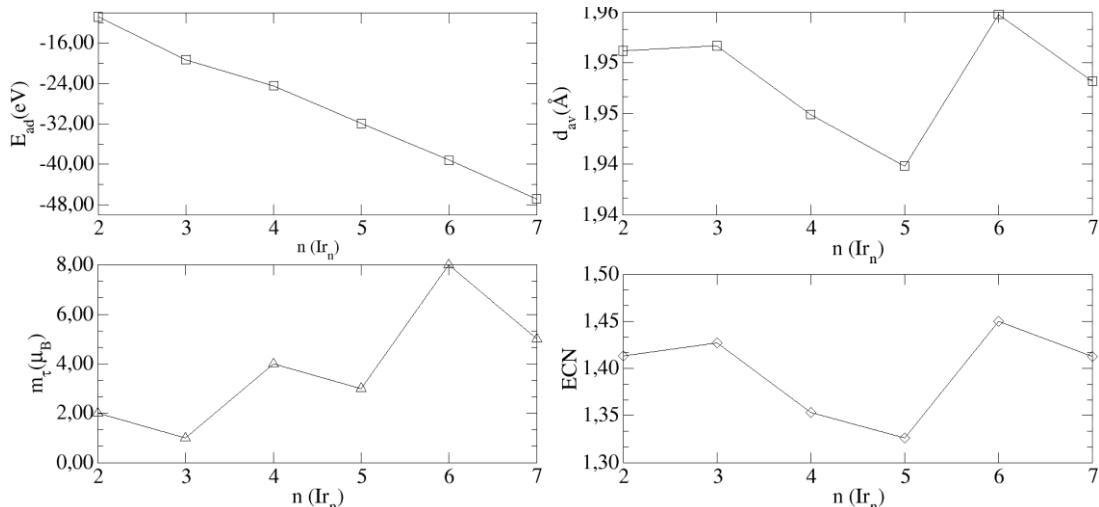


FIGURA 3: Energia de adsorção ( $E_{\text{ad}}$ ), momento magnético total ( $m_t$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{\text{av}}$ ) e o número de coordenação efetivo (ECN) dos clusters mais estáveis de Ir de 2 a 7 átomos, ligados com a molécula de ácido lipóico.

Em relação aos parâmetros estruturais, verificamos grandes alterações estruturais do sistema em relação aos sistemas em fase gasosa. Por exemplo, as estruturas mais estáveis para os tamanhos de 3, 4, 5 e 6 átomos mudam quando da adsorção da molécula de ácido lipóico, com uma tendência geral de preferência por estruturas mais compactas.

## 4. CONCLUSÕES

Realizamos um estudo computacional buscando o entendimento da interação de clusters de Ir de 2 a 7 átomos, com uma molécula de ácido lipóico, via simulação computacional, usando a DFT. Para isso, primeiramente, estudamos as configurações mais estáveis em fase gasosa e, posteriormente, na presença de ligantes ( $\text{PH}_3$  e  $\text{SH}_2$ ). Finalizamos, com a interação dos clusters com outro tipo de ligante, com tamanho maior, especificamente uma molécula de fármaco, o ácido lipóico. Observamos a preferência de adsorção geral pelo sítio *top*. Em relação às modificações estruturais, verificamos alteração dos clusters após a adsorção molecular, com preferência por estruturas mais compactas. Gostaríamos de agradecer ao Professor Juarez Lopes Ferreira Da Silva (IQSC/USP) pela discussão dos resultados.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catal. Today**, v. 77, p. 419, 2003.

RYU, J. H.; HAN, S. S.; KIM, D. H.; HENKELMAN, G.; LEE, H. M. Ligand-Induced Structural Evolution of  $\text{Pt}_{55}$  Nanoparticles: Amine versus Thiol. **ACSNano**, v. 5, p. 8515, 2011.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 1965.

KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 13115, 1993.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 11169, 1996.

MACHADO, F.; CARVALHO, G.; SANTOS, L.; MARTIN, A.; FAVERO, P.; Funcionalização de nanopartículas de ouro pela adsorção de ácido lipóico: simulação computacional de um veículo de entrega. XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica, 2014. p. 1306-1308.

KÜLKAMP, I.; PAESE, K.; GUTERRES, S.; POHLMANN, A.; Estabilização do ácido lipóico via encapsulação em nanocápsulas poliméricas planejadas para aplicação cutânea. **Química Nova**, v.32 n° 8, São Paulo 2009.