

## Utilização de Métodos Semi-empíricos no Estudo de Materiais Biomiméticos.

Paula Homem-de-Mello<sup>\*1</sup> (PQ), Káthia M. Honório<sup>2</sup> (PQ), Pablo A. Fiorito<sup>1</sup> (PQ), Vani X. Oliveira Junior<sup>1</sup> (PQ), Wendel A. Alves<sup>1</sup> (PQ). \*[paula.mello@ufabc.edu.br](mailto:paula.mello@ufabc.edu.br)

<sup>1</sup>Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, CEP: 09210-170, Santo André, SP; <sup>2</sup>Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: nostociclâmica, materiais biomiméticos, métodos semi-empíricos.

### Introdução

Compostos cíclicos envolvendo ligantes peptídicos são formados pelo processo de *self-assembly* de ligantes enantioméricos (D e L) de aminoácidos capazes de formar estruturas com diferentes geometrias (cilíndricas ou cones) e até mesmo nanotubos ou nanofibras.<sup>1</sup> Materiais deste tipo apresentam potencial aplicação para formação de compósitos do tipo *nanocluster* inorgânicos que são modelos versáteis para melhor elucidação das funções enzimáticas ou como matrizes para ativação eletroquímica de enzimas sobre a superfície de eletrodos, além da possibilidade do estudo de transporte de íons através de membranas celulares, liberação controlada de fármacos e fabricação de dispositivos para sensores de íons.

Com intuito de racionalizar a produção de biocatalisadores a base de ligantes macrocíclicos, este trabalho visa verificar se métodos semi-empíricos podem ser utilizados, uma vez que são métodos de baixo custo computacional e permitem o estudo de estruturas relativamente grandes. Para isso, foram realizados cálculos para a molécula de nostociclâmica (Figura 1), um composto macrocíclico que ocorre naturalmente e pode ser utilizado na construção de nanoestruturas.<sup>2,3</sup>

### Resultados e Discussão

Foram realizadas otimizações de estrutura da nostociclâmica com os métodos AM1 e PM3 (implementados no programa *Gaussian03*) até que a geometria correspondesse a um mínimo, ou seja, que não apresentasse frequências imaginárias.

A Tabela 1 apresenta parâmetros estruturais experimentais e calculados. As estruturas obtidas são muito semelhantes, mas não são tão planares quanto a molécula na forma cristalina (coluna "Exp."). Entretanto, a "cavidade" (distância entre os átomos de N diametralmente opostos) nos três casos é muito semelhante. Este parâmetro é particularmente importante, pois indica que cátions pequenos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) podem ser coordenados como numa porfirina.<sup>2</sup> As estruturas menos planares (otimizadas) têm cavidade ligeiramente maior.

O espectro de infra-vermelho (IV) experimental apresenta duas bandas mais intensas: a primeira ( $1666\text{ cm}^{-1}$ ) é bem reproduzida pelos dois métodos,

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

entretanto, a outra banda experimental ( $1543\text{ cm}^{-1}$ ) é melhor reproduzida pelo método AM1.

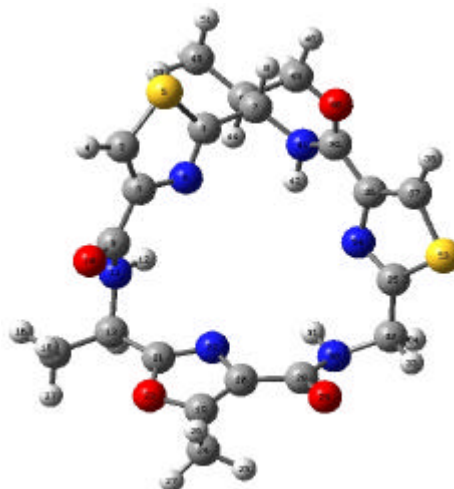


Figura 1. Nostociclâmica (geometria PM3).

Tabela 1. Propriedades estruturais e principais bandas de IV para a nostociclâmica

|                          | Exp. <sup>1</sup> | AM1**          | PM3**          |
|--------------------------|-------------------|----------------|----------------|
| O10-C9-N11-C13           | 5.9               | -27.3          | -26.9          |
| C20-C28-N30-C32          | 178.8             | 156,96         | 159,5          |
| C36-C39-N41-C7           | 174.6             | 161,3          | 162,4          |
| "Cavidade" (Å)           | 5.2-5.6           | 5.5-5.9        | 5.5-6.0        |
| IV* ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 1666 e<br>1543    | 1649 e<br>1542 | 1652 e<br>1615 |

\* bandas mais intensas.

\*\* fatores de escalonamento: AM1=0,954 e PM3=0,974 (NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, <http://srdata.nist.gov/cccbdb>).

### Conclusões

Os métodos utilizados reproduzem adequadamente o espectro IV e a cavidade da nostociclâmica, fornecendo indícios de como a estrutura deve ser distorcida para acomodar íons metálicos grandes. Cálculos baseados na DFT estão em andamento para comparação e teste de viabilidade para sistemas maiores com o parque computacional disponível.

### Agradecimentos

Ao CNPq pelo financiamento.

<sup>1</sup> Barisic, L. et al., *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4965.

<sup>2</sup> Todorova, A. K. et al., *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7891.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>3</sup> Lucke, A. J. *et al.*, *J. Mol. Grap. Model.* **2003**, 21, 341.