

Modelagem molecular de poli-aminofenóis voltados para biossensores

Odonório Abrahão Júnior¹ (PQ)*, Thiago S. P. Teixeira¹ (IC), João Marcos Madurro² (PQ), Ana Graci Brito Madurro³ (PQ) e Antônio Eduardo da Hora Machado² (PQ). *odonorio@biomedicina.uftm.edu.br.

1. Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Pç. Manoel terra, 330, Bairro Abadia, Uberaba - MG.

2. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, campus Santa Mônica, Uberlândia – MG.

3. Instituto de Genética e Bioquímica, Universidade Federal de Uberlândia, campus Umuarama, Uberlândia – MG.

Palavras Chave: análise conformacional, biossensores, modelagem molecular, poli-aminofenóis, RM1.

Introdução

Polímeros derivados de aminofenóis [poli(2-aminofenol), poli(3-aminofenol) e poli(4-aminofenol)], respectivamente P2AF, P3AF e P4AF, estão sendo estudados para produção de eletrodos modificados com aplicações no desenvolvimento de biossensores^{1,2}. Este trabalho apresenta modelos teóricos destes sistemas moleculares, de forma a construir uma base teórica e experimental consistente para o estudo da relação estrutura-propriedade destes polímeros.

A partir do estudo dos mecanismos de eletropolimerização de aminofenóis³⁻⁵ modelos dos polímeros P2AF, P3AF e P4AF foram desenhados e submetidos à análise conformacional com o campo de força AMBER⁶, devidamente parametrizado para estas moléculas, no pacote de programas MacroModel⁷. Para isto utilizou-se o método de Monte Carlo com um modelo de solvatação contínua de água⁷. As estruturas de mínima energia foram otimizadas com o método semi-empírico RM1⁸ no MOPAC⁹ e com B3LYP/6-31G(d) no Gaussian03¹⁰, onde se incluiu o cálculo de frequências e modelos de solvatação.

Resultados e Discussão

As cadeias poliméricas previstas se estabilizam a partir de sete a nove monômeros. Um cluster com duas cadeias de nonâmeros foi estabelecido como modelo de P2AF, enquanto que dodecâmeros foram escolhidos como modelos de P3AF e P4AF, baseado na reprodução de dados experimentais.

A figura 1 mostra os modelos obtidos e as micrografias eletrônicas de varredura dos polímeros. P3AF e P4AF apresentam estruturas moleculares globulares e formam grumos. P3AF (Fig. 1b) apresenta cavidade molecular, em conformidade com a proposta de Sankarapavinasam¹¹. P2AF possui ligações de hidrogênio N-H...O fortes, que estabilizam a conformação linear. Seus orbitais de fronteira demonstram suas propriedades semicondutoras. O mesmo não foi observado em P3AF e P4AF. A tabela 1 apresenta excelente correlação entre as frequências vibracionais teóricas e experimentais.

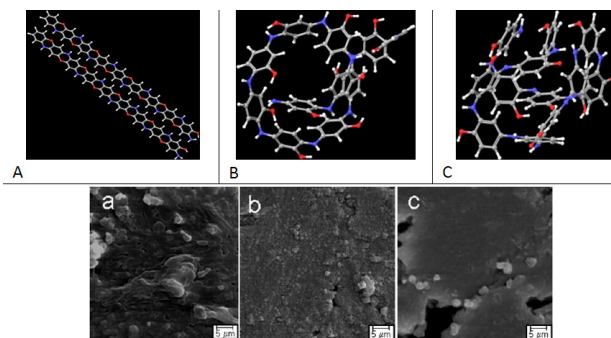


Figura 1. Estruturas moleculares de modelos dos polímeros (A)P2AF, (B) P3AF, (C) P4AF e respectivas micrografias eletrônicas de varredura.

Tabela 1. Freq. vibracionais: RM1 / experimentais (cm⁻¹)

	Poli-2-AF ^{12,13}	Poli-3-AF ²	Poli-4-AF ⁵
O-H	-	3205, 3303 / 3429	3243 / 3217
N-H	3272, 3326 / 3449	3305, 3360 / 3237	1496 / 1496
C-H	1161 / 1160	3140, 3205 / 3024	1456 / 1445
C-C	1239, 1634 / 1384, 1633	1423, 1618 / 1424-1622	1365-1614 / 1360-1610
C-O	1337 / 1218	1237 / 1237	760 / 755
C-N	1650, 1613 / 1652	1655 / 1655	1240 / 1245

Conclusões

Modelos moleculares de poliaminofenóis foram obtidos com boa correlação experimental. Estas estruturas serão utilizadas no estudo de interações com biomoléculas, de forma a contribuir com o desenvolvimento e aplicação de biossensores eletroquímicos.

Agradecimentos

FAPEMIG, FUNEPU, CNPq, Nanobrax.

¹ Franco, D. L.; *et al. Pol. Eng. Sci.* **2008**, 48, 2043.

² Franco, D. L.; *et al. Mat. Chem. Phys.* **2008**, 107, 404.

³ Tucceri, R. I.; *et al. Eletrochim. Acta* **1997**, 42, 919.

⁴ Adhikari, B.; *et al. Mat. Chem. Phys.* **2008**, 111, 59.

⁵ Sun, C.; *et al. J. Macromol. Sci., A* **2008**, 45, 972.

⁶ Cornell, W. D.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5179.

⁷ MacroModel, version 9.6, Schrodinger, LLC, New York, NY, 2005.

⁸ Simas, A. M.; *et al. J. Comp. Chem.* **2006**, 27, 1101.

⁹ Mopac2007, Stewart, J. J. P., Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net> (2007).

¹⁰ Frisch, M. J.; *et al. Gaussian 03*, Revision D.1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2005.

¹¹ Sankarapavinasam, S.; *Synth. Met.* **1993**, 58, 173.

¹² Sereno, L.; *et al. J. Electroanal. Chem.* **1989**, 263, 333.

¹³ Morallón, E.; *et al. J. Electroanal. Chem.* **2005**, 576, 139.