

# ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTABILIDAD DE FLAVINAS SOBRE SUPERFICIES DE AG(111)

CLAUDIA B. SALIM ROSALES†, MARIANA I. ROJAS‡, and LUCÍA B. AVALLE†

† *INFEG (UNC-CONICET) – Facultad de Matemática Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba.*

‡ *INFIQC (UNC-CONICET) – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria 5000 Córdoba – Argentina*  
[mrojas@fcq.unc.edu.ar](mailto:mrojas@fcq.unc.edu.ar)

## INTRODUCCION

El estudio de superficies metálicas modificadas por la adsorción de capas ordenadas autoensambladas (SAM), compuestas por biomoléculas, es de gran importancia tecnológica para el desarrollo de dispositivos biomédicos y biosensores de alta selectividad<sup>1-4</sup>.

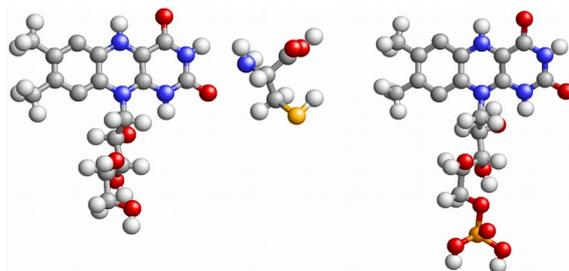
Las propiedades fisicoquímicas de flavinas, dependen del entorno que las rodea, ya que presentan propiedades diferentes, dependiendo de si están adsorbidas o en solución<sup>5</sup>. Cuando se encuentran inmovilizadas sobre Ag, formando capas ordenadas, poseen propiedades redox diferentes y una menor dependencia con el pH que cuando se encuentran en solución<sup>6-8</sup>.

Recientemente se estudió la cinética de la formación de la capa de flavina sobre superficie monocristalina de Ag(111) bajo control de potencial y sin la adición de enlazantes. Las señales ópticas de Generación de Segundos Armónicos (SHG) se modificaron con el potencial aplicado y dependiendo del estado de la superficie, descubierta o cubierta con L-cisteína (Cys)<sup>9-10</sup>. En ambos casos se conserva la simetría  $C_{3v}$  característica de la superficie monocristalina (111).

La estabilidad de las capas de Cys y flavinas sobre Ag(111), se estudiaron mediante técnicas electroquímicas, como la voltametría cíclica (VC) y ópticas no-lineales como SHG<sup>11</sup>. Las flavinas estudiadas fueron la riboflavina (RF) y el flavin-mononucleótido (FMN). En el caso de la capas de RF, en presencia del aminoácido L-cisteína (Cys), la estructura de la capa se modificó, según se observan en la respuesta óptica. En cambio las capas de FMN son estables en presencia de Cys. Los transitorios de SHG, nos brindan información sobre la estabilidad de las SAMs de flavinas<sup>11</sup>.

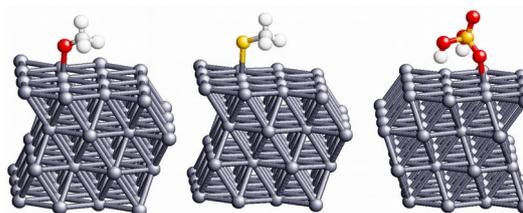
En el presente trabajo mediante cálculos de Teoría del Densidad Funcional (DFT), empleando el código SIESTA<sup>12</sup>, se intenta explicar lo observado en los transitorios de SHG sobre la estabilidad de las SAM de flavinas en presencia de Cys<sup>11</sup>.

La riboflavina también conocida como vitamina B2 y el flavinmononucleótido que es una coenzima para procesos de oxidación, ambas moléculas son grandes de 47 y 52 átomos, respectivamente. Las fórmulas para la RF es  $C_{17}H_{20}N_4O_6$  y para el FMN es  $C_{17}H_{21}N_4O_9P$ , la geometría se puede ver en la Fig.1. Ambas flavinas poseen los anillos aromáticos de la isoaloxacinas.



**Fig. 1.** (Izq.) Riboflavina; (centro) L-cisteína; (Der.) flavin-mononucleótido. Las esferas gris: C; azul: N; rojo: oxígeno; blanco: H; amarillo: S, naranja: P, respectivamente.

En una primera aproximación suponemos que estas moléculas se adsorben a través de la cadena terminal. En el caso de RF, la cadena terminal posee en un grupo alcohol, el FMN en un grupo fosfato y el aminoácido en un grupo tiol, por lo que estudiamos la adsorción de los siguientes grupos:  $-OCH_3$ ;  $-SCH_3$ ;  $-PO_4H_2$ ;  $-NH_3$  sobre Ag(111).



**Fig. 2.** Representan capas ordenadas  $p(4 \times 4)$  de (Izq.) Metanolato; (centro) metanotiolato; (Der.) fosfato sobre Ag(111).

Empleando esta aproximación, buscamos obtener información sobre la estabilidad termodinámica de las SAM de flavinas en presencia del aminoácido L-cisteína, para lo cual se realizaron cálculos de Teoría del Densidad Funcional (DFT), empleando el código SIESTA<sup>12</sup>.

## METODOLOGÍA

La superficie de Ag(111) se representa mediante una lámina compuesta por 4 planos, en la celda unidad tetraédrica, con condiciones periódicas de contorno en x, y, z para representar una superficie infinita.

Sobre la superficie se estudiaron los sitios de adsorción preferencial para el metanolato, tiolato, fosfato diácido y amoníaco.

Los cálculos de energía se realizaron a nivel DFT, empleando el programa SIESTA<sup>12</sup>. La base es un conjunto de orbitales atómicos numéricos (NAOs), doble- $\zeta$  polarizados, que son soluciones del Hamiltoniano de Kohn-Sham para los pseudoátomos. Los electrones de core se reemplazaron por

pseudopotenciales. Los efectos de correlación e intercambio se describen en la aproximación de gradientes generalizados (GGA), empleando el funcional de Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE)<sup>13</sup>. Todos los cálculos se realizaron con polarización de espín (sp). La minimización de energía se realizó empleando el algoritmo de gradientes conjugados (CG). La carga de los átomos se evaluó por medio del análisis de población de Mulliken.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los sitios de adsorción preferenciales se estudiaron a bajos cubrimientos  $\Theta = 0.0625$  para la estructura  $p(4 \times 4)$ , explorando los sitios de adsorción: top; hollow-fcc; hollow-hcp; bridge que son los sitios característicos de esta superficie.

En la Tabla 1, se listan los sitios preferenciales obtenidos y las cargas de los grupos. En todos los casos los grupos están cargados negativamente. Las cargas presentes en los grupos favorecen la formación de estructuras ordenadas debido a las repulsiones laterales.

**Tabla 1.** Energía de adsorción y carga para estructuras ordenadas  $p(4 \times 4)$ . B: bridge; H: hollow-fcc; T: top.

Sistema	$E_{ads}$ [eV]	$Q$ [a.u.]
$CH_3O$ - Ag(111)	-2.02 (B)	-0.44
$CH_3S$ - Ag(111)	-2.15 (B)	-0.22
$H_2O_4P$ - Ag(111)	-3.39 (H)	-0.68
$H_3N$ - Ag(111)	-0.53 (T)	-0.33

El grupo fosfato se adsorbe en sitio hollow-fcc con una  $E_{ads}$  de -3.39 eV, es decir con un enlace químico importante, lo que asegura una capa estable y ordenada (debido a la carga).

El tiolato se adsorbe en sitio bridge con una  $E_{ads}$  de -2.15 eV, la carga es -0.22 a.u., es menor que en los otros grupos pero suficiente para generar estructuras ordenadas. El metanolato también se adsorbe en bridge y tiene una carga más importante que el metanotiolato.

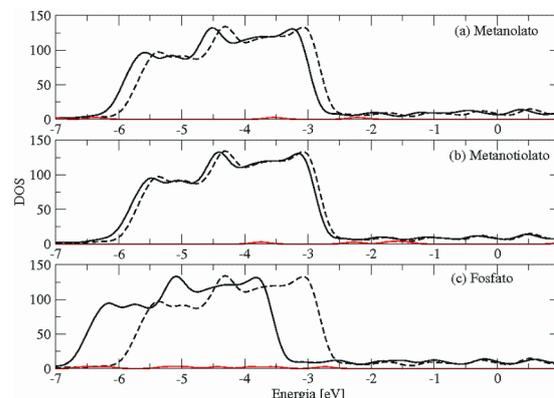
De los grupos estudiados el  $NH_3$  es el único que posee una  $E_{ads}$  baja que indica que se fisisorbe sobre la superficie, prefiriendo los sitios top. Las capas ordenadas de amoníaco no son estables y por lo tanto son fáciles de remover.

En la Fig. 3 se muestra la densidad de estados para el metanolato, metanotiolato y fosfato. En línea discontinua se muestra la DOS de la superficie de Ag(111) limpia que sirve de referencia para comparar con la DOS del adsorbato correspondiente. Se observa que la presencia del adsorbato desplaza la banda  $d$  de los átomos de plata a valores más negativos. Los

desplazamientos  $\Delta E$  están relacionados con las  $Q$  de los grupos, a mayores cargas (1) mayores corrimientos (2):

$$Q_{-PO_4H_2} > Q_{-OCH_3} > Q_{-SCH_3} \quad (1)$$

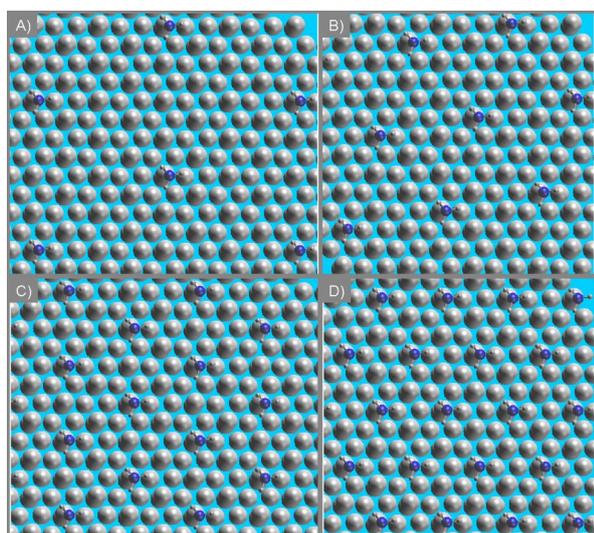
$$\Delta E_{-PO_4H_2} > \Delta E_{-OCH_3} > \Delta E_{-SCH_3} \quad (2)$$



**Fig. 3.** Densidad de estados (DOS) en función de la energía, referida a la energía de Fermi, para metanolato, metanotiolato y fosfato. (—) Ag(111); (---) ads / Ag(111); (—) adsorbato.

La adsorción de amoníaco sobre Ag(111) es importante para entender la interacción de adsorbatos que se enlazan a través del grupo amino, como también, por la oxidación catalítica selectiva del amonio a bajas temperaturas. Se sabe que la plata es un catalizador muy activo con una eficiencia mejor que otros metales nobles para oxidar el amoníaco. La molécula de amoníaco se enlaza a la superficie a través del solapamiento de los orbitales  $sp$  del N con la banda  $d$  de la superficie de Ag.

En la Fig. 4 se muestran las estructuras ordenadas de amoníaco adsorbido sobre Ag(111):  $p(4 \times 4)$ ;  $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ ;  $p(2 \times 2)$ ;  $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , se puede ver que en todos los casos se conserva la simetría  $C_{3v}$  característica de la superficie monocristalina (111). En la Tabla 2 se muestran como varían las  $E_{ads}$  en función del grado de cubrimiento. La energía de adsorción disminuye con el cubrimiento debido al que el adsorbato está cargado y aumentan las repulsiones laterales. Para los cubrimientos 0.25 y 0.33 se disponen de datos de literatura<sup>14</sup>, con  $E_{ads}$  de -0.31 eV (-0.32<sup>14</sup>) y -0.29 eV (-0.27<sup>14</sup>), respectivamente.



**Fig. 4.** Submonocapas ordenadas de  $NH_3$  en función del cubrimiento. (A)  $p(4 \times 4)$ ; (B)  $p(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ ; (C)  $p(2 \times 2)$ ; (D)  $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ .

**Tabla 2.** Energía de adsorción y cubrimiento para diferentes estructuras ordenadas de simetría  $C_{3v}$  correspondiente a la adsorción de  $NH_3$ .

Sistema	$\Theta$	$E_{ads} [eV]$
$p(4 \times 4)$	0.0625	-0.53
$p(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$	0.14	-0.38
$p(2 \times 2)$	0.25	-0.31
$p(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$	0.33	-0.29

## CONCLUSIONES

Mediante cálculo DFT se estudiaron moléculas más pequeñas que contienen los grupos de anclaje de las flavinas y del aminoácido presente.

(a) Se encontró la energía de adsorción del  $-OCH_3$  (RF) es menor que  $-SCH_3$  (Cys), lo que podría explicar el desplazamiento de la capa de RF en presencia de Cys, que se observa en los experimentos.

(b) En el caso del  $-PO_4H_2$  (FMN) la energía de

adsorción es mayor que el  $-SCH_3$  (Cys), que está de acuerdo con la formación de una capa estable, por otra parte la carga del grupo  $-PO_4H_2$ , inhibe la coadsorción de la Cys.

(c) Debido a que en todos los casos las moléculas poseen carga favoreciendo la formación de estructuras ordenadas, debido a las repulsiones laterales entre grupos.

## AGRADECIMIENTOS

Subsidios PIP 11220120100031 CONICET, SECyT UNC, CCAD-UNC y Grupo de computación GPGPU, Argentina. C.B. Salim Rosales agradece a CONICET por la beca doctoral.

## REFERENCIAS

- Heller, A., Fedman, B. in *Acc. Chem. Res.* **43** 963-973 (2010)
- Calvo, E.J., Rothacher M.S., Bonazzola C., Wheelodon, I.R, Salvarezza, R.C., Vela, M.E., Benitez, G., in *Langmuir* **21** 7907-7911 (2005).
- Wang, M. Spataru, T., Lombardi, J.R., Birke, R.L., in *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3044-3052 (2007).
- Wang, A., Huanf, Y.F., Kumar Sur, U., Wu, D.Y., Ren, B., Rondinini, S., Amatore, C., Tian, Z.Q., in *J. Am. Chem. Soc.*, **132** 9534-9536 (2010).
- Bruice, T.C. in: R.C. Bray, P.C. Engel, S.E. Mayhew (Eds.) *Flavins and Flavoproteins*, Walter De Gruyter and Co., New York, 1984, p.45.
- Kubota, L.T., Gorton, L., Roddick-Lanzilotta, Mc Quillan, A.J., in *Bioelectrochem. Bioener.*, **47**, 39 (1998).
- Yamashita, M., Rosatto, S.S., Kubota, L.T., Branz, J., in *Chem. Soc.*, **5**, 635-641 (2002).
- Abdelsalam, M., Bartlett, P.N., Russell, A.E., Baumberg, J.J., Calvo, E.J., Tognalli, N.G., Fainstein, A., in *Langmuir*, **24**, 7018-7023 (2008).
- Santos, E., Avalle, L.B., Scurtu, R., Hones, H., in *Chem. Phys.*, **342**, 236-244 (2007).
- Santos, E., Avalle, L.B., Pötting, K., Vélez, P., Jones, H., in *Electrochimica Acta*, **53**, 6807-6817 (2008).
- Avalle, L.B., Valle L., in *J. of Electroanalytical Chemistry*, **662**, 288-297 (2011).
- Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P. Sánchez-Portal, D., in *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 2745 (2002).
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., in *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- Stachiotti, M.G., in *Physical Rev. B*, **79**, 115405 (2009).

