

Estudio teórico de la formación de polidopamina sobre grafeno regular como precursor de materiales compuestos

Theoretical study of the formation of polydopamine on regular graphene as a precursor of composite materials

Presentación: xx/10/2024

Nicolás Domancich

Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina

ndomancich@ifisur-conicet.gob.ar

Lorena Meier

Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina

lmeier@uns.edu.ar

Ana Rossi-Fernández

Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina

anarossi@ifisur-conicet.gob.ar

Norberto Castellani

Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina

castella@criba.edu.ar

Silvia Fuente

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Bahía Blanca, 11 de abril 461, Bahía Blanca, Argentina

Instituto de Física del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina

silviafuente@frbb.utn.edu.ar

Resumen

Los materiales compuestos basados en grafeno presentan excelentes propiedades debido a su alta conductividad eléctrica y térmica, lo cual los hacen interesantes para aplicaciones en áreas como electrónica, energía y medicina. La polidopamina (PDA) se puede obtener a través de la autopolimerización de la dopamina (DA) formando, en condiciones adecuadas, un cubrimiento que impide la aglomeración de las láminas de óxido de grafeno reducido. Estos recubrimientos exhiben varias propiedades como ser la formación de enlaces fuertes, fácil implementación en diferentes superficies de sustrato, excelente biocompatibilidad y versátil accesibilidad post-funcionalización. Algunos estudios indicarían que el 5,6-dihydroxyindole (DHI) actúa como iniciador en la formación del recubrimiento de PDA. En este trabajo se estudia, mediante un modelo teórico, la adsorción de DHI y dímeros de PDA sobre la superficie de grafeno. Los cálculos se realizaron en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y considerando modelos periódicos. Se examinó comparativamente el comportamiento de estos sistemas y se evaluó la adhesividad.

Palabras clave: DHI, grafeno, DFT, adsorción.

Abstract

Composite materials based on graphene have excellent properties due to their high electrical and thermal conductivity, which make them interesting for applications in areas such as electronics, energy and medicine. Polydopamine (PDA) can be obtained through the self-polymerization of dopamine (DA), forming, under appropriate conditions, a coating that prevents the agglomeration of the reduced graphene oxide sheets. These coatings exhibit several properties such as the formation of strong bonds, easy implementation on different substrate surfaces, excellent biocompatibility and versatile post-functionalization accessibility. Some studies would indicate that 5,6-dihydroxyindole (DHI) acts as an initiator in the formation of the PDA coating. In this work, the adsorption of DHI and PDA dimers on the graphene surface is studied using a theoretical model. The calculations were carried out within the framework of Density Functional Theory (DFT) and

considering periodic models. The behavior of these systems was comparatively examined, and the adhesiveness was evaluated.

Keywords: DHI, graphene, DFT, adsorption.

Introducción

Los nanomateriales han atraído una atención considerable en los últimos años debido a sus propiedades únicas y su potencial para aplicaciones en una amplia gama de campos, incluidos la electrónica, la energía, la medicina y la ciencia de los materiales. Entre estos nanomateriales, el grafeno (G) y la polidopamina (PDA) son de particular interés debido a sus destacadas propiedades funcionales y su versatilidad en aplicaciones biomédicas; la combinación de estos es un área de investigación muy interesante y poco estudiada a la actualidad. La PDA es un polímero sintético (formado a partir de la dopamina), que imita la composición química de la melanina. Posee una fuerte capacidad de adhesión a una amplia variedad de superficies, formando una capa uniforme y biocompatible (D'Ischia et al., 2014: 3541–3550), (Lee et al., 2007: 426–430). Puede ser funcionalizada con varios agentes terapéuticos, lo que la convierte en una herramienta prometedora para aplicaciones biomédicas (Liu et al., 2014: 5057–5115). Su interacción con el grafeno le concede al mismo varias ventajas, como ser, mejora la dispersión y estabilidad en soluciones acuosas facilitando su procesamiento, funcionaliza la superficie permitiendo la adición de grupos funcionales específicos y suministra propiedades mecánicas y adhesivas que pueden fortalecer la unión con otros sustratos. Esto último es de gran interés en aplicaciones como sensores o recubrimientos (Lynge et al., 2011: 4916–4928), (Xing et al., 2017: 8781–8790), (Batul et al., 2017: 1204–1229). A pesar de las alentadoras aplicaciones de las películas de PDA, la estructura y sus componentes no se han identificado de forma inequívoca y aún son objeto de estudio. La mayoría de los investigadores presuponen que el mecanismo de formación de la PDA implica al 5,6 dihidroxindol (DHI) como intermediario clave en el proceso de polimerización para formar recubrimientos. El papel definitivo del intermediario DHI en la formación polidopamina a partir de dopamina (DA) acuosa no se ha dilucidado con claridad y sigue siendo muy controvertido. Algunos estudios indicarían que el 5,6-dihydroxyindole (DHI) actúa como precursor en la formación del recubrimiento de PDA por lo cual, se estudiará, mediante un modelo teórico, la adsorción de DHI, como monómero y dímero, sobre la superficie de grafeno.

Desarrollo

Los cálculos teóricos se basan en la Teoría del funcional de la densidad (DFT) y fueron implementados con el código VASP (Kresse y Furthmüller, 1996: 11169–11186) utilizando una base de ondas planas y condiciones periódicas. Para representar al grafeno se emplearon superficies compuestas por 50 y 98 átomos de carbono. Entre slabs, en la dirección normal, se utilizó un gap de vacío de 25 Å. Se emplearon los pseudopotenciales PAW y la aproximación del gradiente generalizado, con el funcional PBE. Se incluyeron efectos dispersivos mediante el método DFT-D3 de Grimme (Grimme et al., 2011: 1456-1465). Se utilizó una energía de corte 400 eV y una grilla de puntos k 3x3x1. Todas las geometrías se dejaron relajar hasta que las fuerzas residuales Hellmann-Feynman sean menores a 0,02 eV/Å. La energía de adsorción fue calculada como sigue:

$$E_{ads} = E_{adsorbato/substrato} - E_{substrato} - E_{adsorbato} \quad (1)$$

donde $E_{adsorbato/substrato}$, $E_{substrato}$ y $E_{adsorbato}$ son las energías totales para el sistema adsorbato/substrato, el substrato y el adsorbato en fase gas, respectivamente.

Sobre las superficies de grafeno, se estudió la adsorción de DHI ($C_8H_7NO_2$) y diferentes configuraciones dímericas. La Fig. 1 muestra las estructuras geométricas optimizadas para DHI y sus dímeros libres, considerados en el presente trabajo, con la designación adecuada de los átomos para su análisis posterior. En este trabajo se reportan tres configuraciones espaciales diferentes. En la Fig 1b) se puede observar que las moléculas de DHI se enlazan a través del C8, dando una configuración longitudinal (D3). Los dímeros D5 y D7 corresponden a una configuración en la cual las moléculas están en forma perpendicular y paralela entre ellas, respectivamente (ver Fig. 1 c y d).

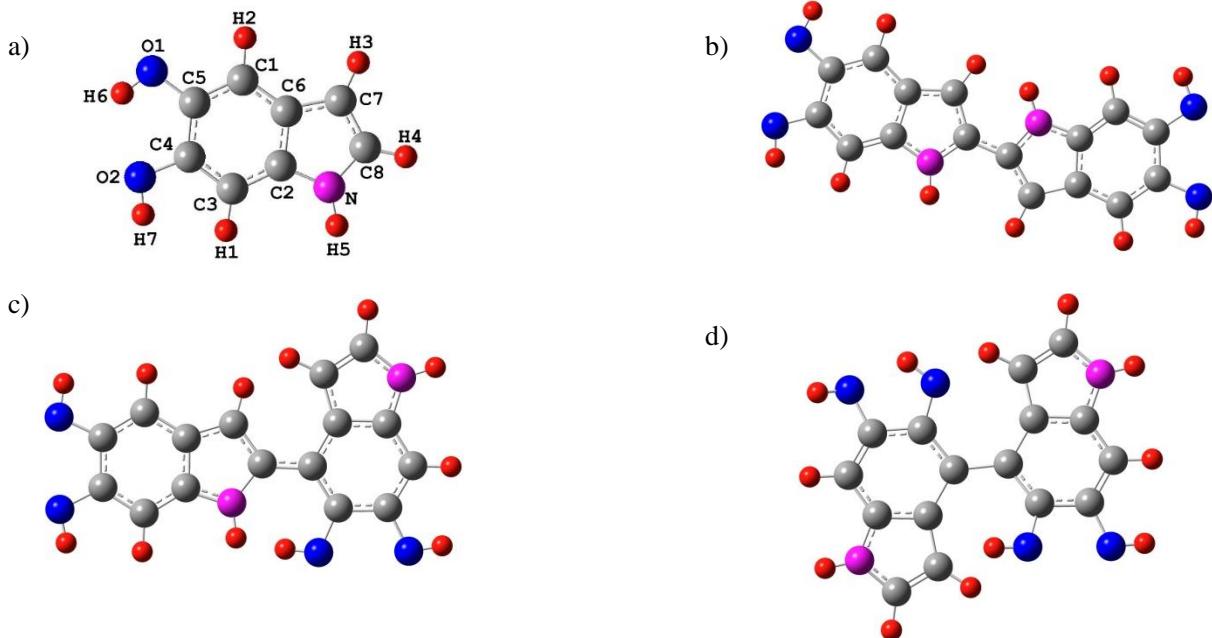


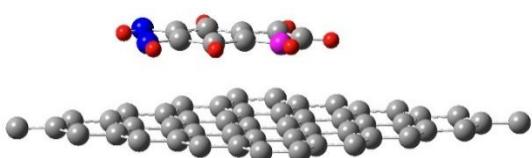
Figura 1: Esquema de la geometría de las moléculas estudiadas: a) monómero de DHI, b) dímero 3 (D3), c) dímero 5 (D5) y d) dímero 7 (D7). Vista superior. Las esferas grises corresponden a átomos de C, azules a oxígeno, fucsia a nitrógeno y rojas a hidrógeno.

Adsorción de 5,6-dihidroxindol (DHI) sobre Grafeno

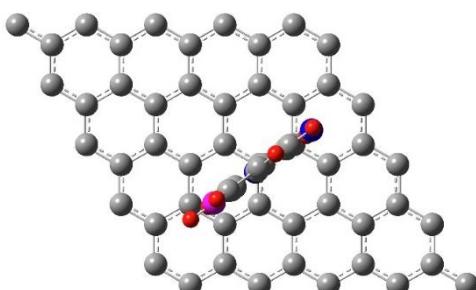
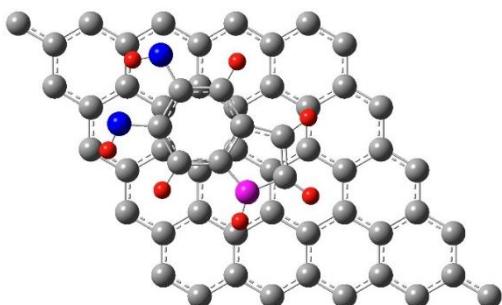
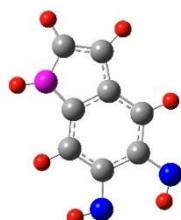
Con el objetivo de comprender el comportamiento de adhesión de DHI sobre la superficie de grafeno regular (G), se contempló como factor relevante para maximizar la interacción entre la molécula y la superficie, la orientación geométrica de los grupos funcionales del DHI respecto a la superficie del plano basal de G. Por este motivo, se consideraron configuraciones colocando la molécula tanto de forma paralela (DHI/G P), lateral (DHI/G L) como perpendicular (DHI/G \perp) al sustrato (colocando su eje longitudinal tanto paralelo como perpendicular a la superficie). En los últimos dos casos, se indica el grupo funcional próximo a la superficie, siendo OH o N dependiendo de la situación (ver Fig. 2). En la Fig. 2 se muestran los sistemas más favorables para la adsorción de las distintas geometrías considerando las diferentes aproximaciones de los grupos funcionales del DHI a la superficie de G. En la Tabla 1 se detallan los parámetros relevantes calculados luego de la optimización teórica de los sistemas estudiados. Los valores de E_{ads} de DHI sobre G son del mismo orden que los reportados para dopamina sobre grafeno (Rossi Fernández et al., 2017: 2065-2078) y sobre óxido de grafeno (Domancich et al., 2023: 122285-122298) siendo la geometría más estable donde la molécula se adsorbe paralela a la superficie de G (DHI/G P). Se puede analizar la interacción adsorbato-sustrato a partir de las contribuciones de GGA y VdW a la energía de adsorción (Tabla 1). En general, la componente E_{GGA} es desestabilizante para los sistemas DHI/G P y DHI/G \perp N. Para el resto de las configuraciones, E_{GGA} siempre es estabilizante y en todos los casos, la componente dispersiva (E_{vdw}) es mayoritaria. La transferencia de carga es de la molécula al sustrato en el sistema DHI/G P, mientras que en el resto de los sistemas es del G a la molécula.



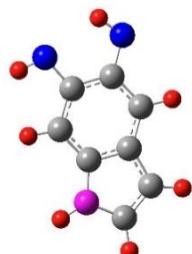
a)



b)



c)



d)

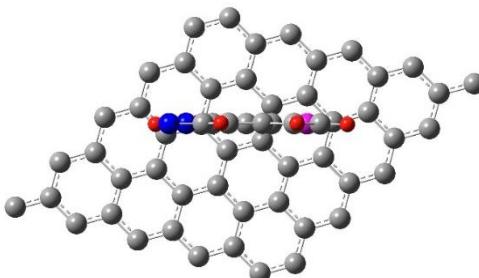
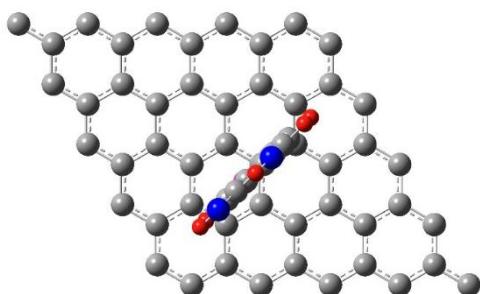
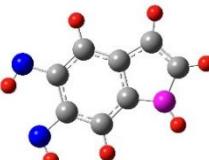


Figura 2: Esquema de la geometría de los sistemas más estables: a) DHI/G P, b) DHI/G \perp OH, c) DHI/G \perp N y d) DHI/G L OH. Vista lateral y superior. Los colores de las esferas para cada átomo están indicados en la Fig. 1.

Sistema	E_{ads} (eV)	E_{vdw} (eV)	E_{GGA} (eV)	Q (e)	$dN\text{-Cs}$	$dC2\text{-C}$	$dO1\text{-C}$	$dH6\text{-C}$
DHI/G P	-0,746	-0,788	0,043	0,041	3,637	3,480	3,570	3,455
DHI/G \perp OH	-0,206	-0,200	-0,006	-0,006	7,765	6,805	4,360	3,425
DHI/G \perp N	-0,202	-0,215	0,013	-0,018	4,170	5,567	9,587	1,123
DHI/G L OH	-0,364	-0,297	-0,067	-0,028	4,788	4,822	5,986	5,188

Tabla 1: Parámetros calculados para las distintas configuraciones de adsorción de DHI sobre G. Los valores de carga (Q) reportados corresponden a la molécula adsorbida.

Adsorción de dímeros de 5,6-dihidroxindol (DHI) sobre Grafeno

Teniendo en cuenta un trabajo previo sobre la adsorción de DA neutra en grafeno donde se demostró que la orientación paralela es la más favorecida (Rossi Fernández et al., 2017: 2065-2078) y los resultados obtenidos para DHI/G, decidimos tomar esta orientación para modelar la geometría de la molécula dimérica de DHI sobre la superficie de G. La Fig. 3 muestra las geometrías más favorables obtenidas luego de la optimización para la absorción de los dímeros considerados sobre G. En la Tabla 2 se presentan los principales parámetros energéticos y geométricos de los sistemas presentados en la Fig. 3.

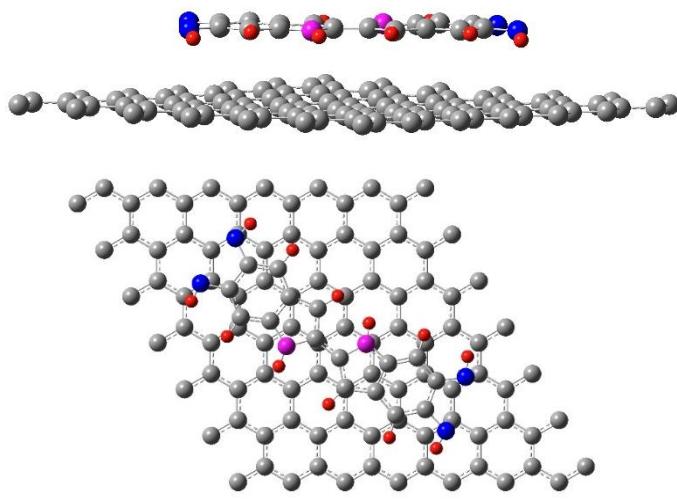
Sistema	E _{ads} (eV)	E _{vdw} (eV)	E _{GGA} (eV)	Q (e)	dN-C	dC2-C	dO1-C	dH6-C	dN2-C
D3/G	-1,862	-2,123	0,260	0,095	3,4126	3,4911	3,2552	3,1899	3,3854
D5/G	-1,531	-2,068	0,536	0,080	3,3761	3,4821	3,4465	3,6029	3,3792
D7/G	-1,101	-1,926	0,825	0,087	3,3976	3,4964	3,7004	3,4610	3,4457

Tabla 2: Parámetros calculados para los dímeros de DHI sobre G.

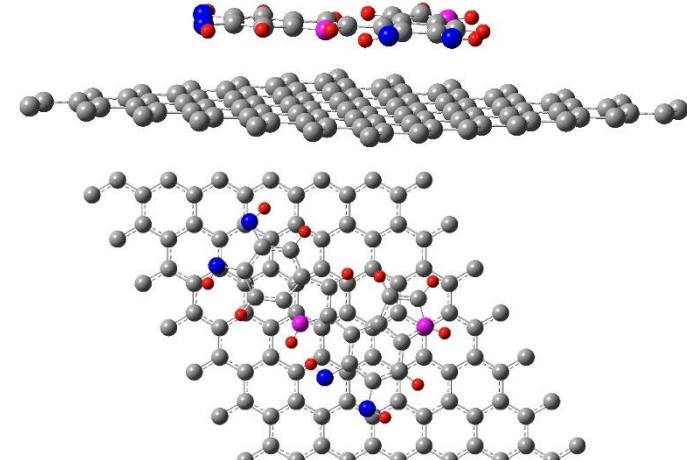
Para estudiar la interacción de los dímeros de DHI ($C_{16}H_{12}N_2O_4$) sobre grafeno se tuvieron en cuenta las 3 configuraciones más estables. En la Tabla 2, se observa que los valores de E_{ads} obtenidos para estos sistemas son muy superiores a los reportados para los casos de monómeros de DHI sobre grafeno. Esto implica que, al aumentar el cubrimiento del grafeno mediante la adsorción de PDA, se obtienen estructuras mucho más estables. Para todos los casos estudiados, la componente E_{GGA} es desestabilizante y menor que la componente E_{vdw} , y la transferencia de carga es de la molécula al sustrato.



a)



b)



c)

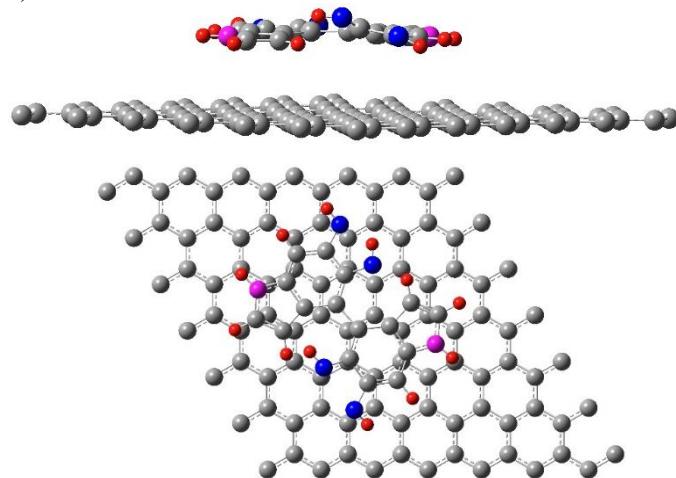


Figura 3: Esquema de la geometría de los sistemas más estables: a) D3/G, b) D5/G y c) D7/G. Vista lateral y superior. Los colores de las esferas para cada átomo están indicados en la Fig. 1.

Conclusiones

Los valores de E_{ads} de DHI sobre G son del mismo orden que los reportados para dopamina/grafeno. En general, para el monómero, las configuraciones DHI/G P y DHI/G \perp N, presentan valores de E_{vdw} mayores que los de E_{ads} debido a una E_{GGA} desestabilizante. Para el resto de las geometrías, E_{GGA} siempre es estabilizante. Considerando la adsorción de los dímeros sobre G, en todos los casos, se observa que la componente E_{vdw} es mayor que la E_{ads} y los valores de E_{GGA} son desestabilizante. De las E_{ads} reportadas se puede concluir que las estructuras diméricas formadas sobre grafeno son más estables que las monoméricas de DHI.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por la Universidad Tecnológica Nacional (UTN) a través del proyecto: Diseño de nuevos materiales catalíticos para la remediación de contaminantes gaseosos (MSINIBB0010065TC).

Referencias

- Batul R., Tamanna T., Khaliq A. y Yu A. (2017). Recent progress in the biomedical applications of polydopamine nanostructures. *Biomater. Sci.*, 5, 1204–1229. doi.org/10.1039/c7bm00187h.
- D'Ischia M., Napolitano A., Ball V., Chen C.T. y Buehler M.J. (2014). Polydopamine and eumelanin: From structure-property relationships to a unified tailoring strategy. *Acc. Chem. Res.*, 47, 3541–3550. doi.org/10.1021/ar500273y.
- Domancich N.F., Fuente S.A., Rossi Fernández A.C., Meier L.A. y Castellani N.J. (2023). Significance of different dopamine species as reducing agents of graphene oxide: Fundamental aspects. *Surf. Sci.*, 732, 122285-122298. doi.org/10.1016/j.susc.2023.122285.
- Grimme S., Ehrlich S. y Goerigk L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comp. Chem.*, 32, 1456-1465. doi.org/10.1002/jcc.21759.
- Kresse G. y Furthmüller J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 54, 16, 11169–11186. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169.
- Lee H., Dellatore S.M., Miller W.M. y Messersmith P. B. (2007). Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*, 318, 426–430. doi.org/10.1126/science.1147241.
- Liu Y., Ai K. y Lu L. (2014). Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields. *Chem. Rev.*, 114, 5057–5115. doi.org/10.1021/cr400407a.
- Lynge M.E., Van Der Westen R., Postma A. y Stadler B. (2011). Polydopamine - A nature inspired polymer coating for biomedical science. *Nanoscale*, 3, 4916–4928. doi.org/10.1039/c1nr10969c.
- Rossi Fernández A.C. y Castellani N.J. (2017). Noncovalent Interactions between Dopamine and Regular and Defective Graphene. *Chemphyschem.*, 18, 2065-2078. doi.org/10.1002/cphc.201700252.
- Xing Y., Zhang J., Chen F., Liu J. y Cai K. (2017). Mesoporous polydopamine nanoparticles with co-delivery function for overcoming multidrug resistance via synergistic chemo-photothermal therapy. *Nanoscale*, 9, 8781–8790. doi.org/10.1039/c7nr01857f.