

ADSORBUOTŲ BIOMOLEKULIŲ ELEKTROCHEMINĖJE FAZIŲ RIBOJE CHARAKTERIZAVIMAS SHINERS METODU

Agnė Zdaniauskienė¹, Martynas Talaikis², Tatjana Charkova¹,
Rita Sadzevičienė¹, Linas Labanauskas¹, Gediminas Niaura¹

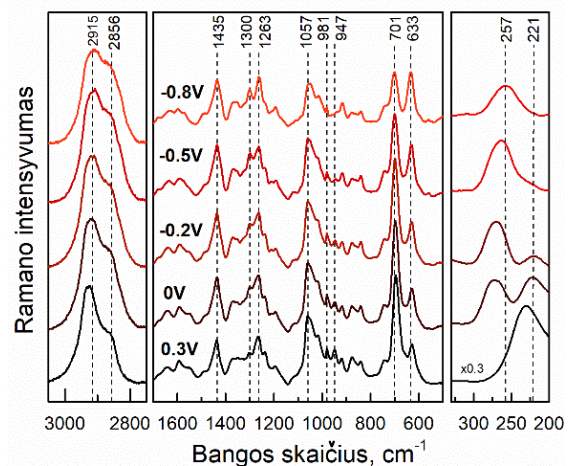
¹Fizinių ir technologijos mokslų centras, Organinės chemijos skyrius,
Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius, el. p.: agne.zdaniauskiene@ftmc.lt

²Gyvybės mokslų centras, Biochemijos institutas, Bioelektrochemijos ir biospektroskopijos skyrius,
Saulėtekio al. 7, LT-10257 Vilnius

Histidinas – viena iš dvidešimties labiausiai paplitusių aminorūgščių, dalyvaujančių daugelyje skirtingų molekulių sąveikų. Histidino funkcinė grupė – imidazolo žiedas koordinuoja metalų jonus taip formuojant biomolekulių aktyvius centrus. Taip pat imidazolo žiedo pKa yra arti fiziologinio pH, todėl žiedas gali būti protonuotas ar neutralios formos, kas reiškia, kad histidinas yra itin reikšmingas ligandas baltymų ir peptidų struktūroje [1].

Savitvarkiai monosluoksniai (ang. SAM), suformuoti ant metalų paviršių iš tiolių, plačiai naudojami spręsti biokatalizės, biojutiklių vystymo problemas tiriant funkcinių grupių sąveikas su adsorbatais ar elektronų pernašą [2]. Monosluoksniai ant metalų suteikia galimybę kurti stabilias molekulinės sistemos, tinkamas molekulių struktūros pokyčių stebėjimui veikiant išoriniam elektriniam laukui. Vis dėlto, norint suprasti procesus, vykstančius elektrocheminėje fazių riboje molekuliniam lygmenyje, reikalingas neardantis, sistemos neperturbuojantis, bet labai jautrus spektroskopinis tyrimo metodas. Vienas tokių metodų – nanodalelių, padengtų apsauginiu sluoksniu, sustiprinta Ramano spektroskopija (ang. SHINERS). Šiuo atveju nanodalelės branduolys iš Au, Ag ar Cu atlieka Ramano spektrų stiprintuvo vaidmenį, o SiO₂ sluoksnis apsaugo nanodaleles nuo tarpusavio sąveikos ir tiesioginės sąveikos su tiriamuoju paviršiumi [3]. Eksperimento metu tirtas naujas SAM, suformuotas iš N-(2-(1H-imidazol-4-yl)ethyl)-6-mercaptohexanamido (IMHA), ant lygaus Au paviršiaus *in-situ* vandeninėje terpėje keičiant elektrodo potencialą SHINERS metodu. IMHA angliavandenilinėje grandinėje yra įterpta amido grupė, kuri žymiai padidina monosluoksnio stabilumą dėl vandenilinių ryšių susidarymo tarp gretimų grandinių [4]. Tyrimui susintetintos sferinės formos, 85±5 nm dydžio sidabro nanodalelės su išoriniu silicio dioksido sluoksniu (~ 3 nm) [5].

Šio darbo metu pirmą kartą užregistruoti IMHA SHINERS spektrai esant skirtingoms elektrodo potencialo vertėms (1 pav.). Remiantis gautais duomenimis nustatyti potencialo sąlygoti konformaciniai IMHA monosluoksnio struktūros pokyčiai.



1 pav. IMHA monosluoksnio, adsorbuoto ant lygaus Au elektrodo SHINERS spektrai, esant skirtingiems elektrodo potencialams. Spektrai registruoti tirpale: 0.01 M fosfatinis buferis (pH 7) + 0.01 M Na₂SO₄.

Pastebėta, kad *trans* konformerą atspindinčios $\nu(\text{C-S})\text{T}$ juostos (697 cm⁻¹, 0 V) integrinis intensyvumas sumažėja 2.3 karto, kai elektrodo potencialas tampa -0.8 V. Priešinga tendencija matoma su $\nu(\text{C-S})\text{G}$ (630 cm⁻¹, 0 V) juosta. Taigi elektrodo potencialui tampant vis labiau neigiamam angliavandenilinės grandinės konformacija iš vyraujančios *trans* pasikeičia į *goš*.

Literatūra

1. S. M. Liao, Q. S. Du, J. Z. Meng, Z. W. Pang, R. B. Huang, Chem. Cent. J. **7**, 1 (2013).
2. J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G. M. Whitesides, Chem. Rev. **105**, 4 (2005).
3. J.F. Li, Y.F. Huang, Y. Ding, Z.L. Yang, S.B. Li, X.S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, and Z. Q. Tian, Nature **464**, 7287 (2010).
4. Z. Kuodis, I. Matulaitienė, M. Špandireva, L. Labanauskas, S. Stončius, O. Eicher-Lorka, R. Sadzevičienė and G. Niaura, Molecules **25**, 23 (2020).
5. E. Daublytė, A. Zdaniauskienė, M. Talaikis, A. Drabavičius, T. Charkova, New J. Chem. **45**, 24 (2021).