

VILNIAUS UNIVERSITETAS
BIOCHEMIJOS INSTITUTAS

Arūnas Bulovas

**BIOMIMETINIAI (METIL)NAFTOCHINONO ω -MERKAPTO
DARINIŲ SAVITVARKIAI MONOSLUOKSNIAI ANT AUKSO IR
SIDABRO PAVIRŠIŲ: ELEKTROCHEMINIAI IR
SPEKTROSKOPINIAI REDOKSO VIRSMŲ IR STRUKTŪROS
TYRIMAI**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, biochemija (04P)

VILNIUS, 2009

Disertacija rengta 2003 – 2009 metais Biochemijos institute.

Disertacija ginama eksternu.

Mokslinis konsultantas:

prof. habil. dr. Valdemaras Razumas, LMA akademikas

(LMA, Biochemijos institutas, fiziniai mokslai, biochemija – 04 P).

TURINYS

SUTRUMPINIMAI.....	6
ĮVADAS.....	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	10
1.1. Naftochinonai gamtoje.....	10
1.1.1. Filochinonas (vitaminas K ₁).....	11
1.1.2. Menachinonas (vitaminas K ₂).....	18
1.1.3. Kiti naftochinonai.....	24
1.2. Naftochinonų redokso procesai.....	28
1.3. Monosluoksniai ant elektrodo paviršiaus.....	31
1.4. Savitvarkių monosluoksnių charakterizavimas paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos metodu.....	34
1.5. Chinonų alkiltolių savitvarkių monosluoksnių tyrimai.....	38
1.6. Apžvelgtų darbų apibendrinimas ir disertacinio darbo aktualumo įvertinimas.....	58
2. MEDŽIAGOS IR METODAI.....	60
2.1. Cheminės medžiagos.....	60
2.2. 2-Metil-1,4-naftochinono darinių, turinčių ω-merkaptalkilalkanoatų grupės (3a-i), sintezė.....	60
2.3. 2-Metil-1,4-naftochinono darinių, turinčių ω-merkaptalkilų grupės (5a-c), sintezė.....	62
2.4. 2-Metil-1,4-naftochinono darinių, turinčių ω-merkaptalkilalkanamidų grupės (10a-e), sintezė.....	63
2.5. 1,4-Naftochinono darinių, turinčių ω-merkaptalkilaminų grupės (13a,b) sintezė.....	64
2.6. Elektrocheminiai tyrimo metodai.....	66
2.7. Spektroskopiniai tyrimo metodai.....	67
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	69

3.1.2-Metil-1,4-naftochinono ω -merkptoalkilalkanoatų (3a-i , 10 schema) savitvarkių monosluoksnių tyrimai.....	69
3.1.1. Elektrocheminiai tyrimai.....	69
3.1.2. Spektroskopiniai tyrimai.....	73
3.2.2-Metil-1,4-naftochinono ω -merkptoalkilų (5a-c , 11 schema) savitvarkių monosluoksnių tyrimai.....	75
3.2.1. Elektrocheminiai tyrimai.....	76
3.2.1.1. Gryni monosluoksniai, suformuoti iš 1 mM modifikacinių tirpalų.....	76
3.2.1.2. Junginio koncentracijos modifikaciniame tirpale įtaka SM elektrocheminės savybėms.....	80
3.2.1.3. Mišrių monosluoksnių redokso savybės.....	83
3.2.2. Spektroskopiniai tyrimai.....	86
3.2.2.1. Monosluoksniai, gauti iš 1 mM etanolinių tirpalų (didelis paviršiaus padengumas 2-MeNCh grupėmis).....	87
3.2.2.2. Junginio 5b monosluoksniai, gauti iš 0,05 μ M etanolinių tirpalų (mažas paviršiaus padengumas 2-MeNCh grupėmis).....	94
3.2.2.3. Mišrių monosluoksnių spektroskopinis apibūdinimas.....	100
3.3.2-Metil-1,4-naftochinono ω -merkptoalkilalkanamidų (10a-e , 12 schema) savitvarkių monosluoksnių tyrimai.....	104
3.3.1. Elektrocheminiai tyrimai.....	105
3.3.2. Spektroskopiniai tyrimai.....	108
3.4.1,4-Naftochinono ω -merkptoalkilaminų (13a,b ; 13 schema) savitvarkių monosluoksnių tyrimai.....	112
3.4.1. Elektrocheminiai tyrimai.....	113
3.4.1.1. Monosluoksniai ant aukso paviršiaus.....	113
3.4.1.2. Monosluoksnių ant aukso, sidabro ir dvisluoksnių paviršių palyginimas.....	115
3.4.2. Spektroskopiniai tyrimai.....	116
3.4.2.1. Monosluoksniai ant Au paviršiaus.....	116
3.4.2.2. Monosluoksnių ant Au ir Ag paviršių palyginimas.....	117

4. IŠVADOS.....	120
STRAIPSNIAI DISERTACIJOS TEMA.....	122
PRANEŠIMAI KONFERENCIJOSE.....	123
DĖKOJU.....	124
LITERATŪRA.....	125

SUTRUMPINIMAI

A_0	pirminis elektrono akceptorius fotosistemoje I.
A_1, A_2	antriniai elektrono akceptoriai fotosistemoje I.
ACh	antrachinonas.
ATP	adenozintrifosfatas.
BChl	bakteriochlorofilas.
Ch	chinonas.
CV	ciklinė voltamperometrija.
d	atstumas tarp redokso centro ir elektrodo paviršiaus (dielektrinės terpės storis).
E_p^a	anodinės smailės (oksidacijos) potencialas.
E_p^c	katodinės smailės (redukcijos) potencialas.
$E^{0'}$	formalusis redokso potencialas.
ΔE_p	atstumas tarp oksidacijos ir redukcijos smailių.
ΔE_{SPPM}	smailės plotis ties puse maksimalaus aukščio.
F	Faradėjaus konstanta.
FAD	flavinadenindinukleotidas.
FCh	filochinonas.
FT	Fourier transformacija.
I	elektros srovės stipris.
IRASS	infraraudonųjų spindulių atspindžio-sugerties spektroskopija.
k_{app}	heterogeninės elektrono pernašos greičio konstanta.
m, n	metileno grupių skaičiai formulėse.
MeNCh	metilnaftochinonas.
n	pernešamų elektronų skaičius.
NAD(P)H	redukuotas (fosforilintas) nikotinamidadenindinukleotidas.
NCh	naftochinonas.
P_{700}	pirminis elektrono donoras fotosistemoje I.
Δp	protono transmembraninis potencialas.
PS I	fotosistema I.

PSERS	paviršiaus sustiprinta elektroninė Ramano spektroskopija.
PSRS	paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija.
PSRRS	paviršiaus sustiprinta rezonansinė Ramano spektroskopija.
Q	elektros krūvis.
R	universalioji dujų konstanta.
SKE	sotus kalomelio elektrodas.
SM	savitvarkis monosluoksnis.
SNKE	sotus natrio kalomelio elektrodas.
SPPM	smailės plotis ties puse maksimalaus aukščio.
T	absoliutinė temperatūra.
UV	ultravioletiniai spinduliai.
α	katodinis pernašos koeficientas.
$(1 - \alpha)$	anodinis pernašos koeficientas.
β	elektrono tuneliavimo konstanta (eksponentinio slopimo faktorius).
Γ	monosluoksnio paviršinė koncentracija (elektrodo padengtumas).
ε	terpės dielektrinė konstanta.
ε_0	vakuomo skvarba.

ĮVADAS

2-Metil-1,4-naftochinono (2-MeNCh) dariniai, filo- ir menachinonai (riebaluose tirpūs K grupės vitaminai) turi didelę biologinę reikšmę. Jie dalyvauja elektrono pernašoje per chloroplastų membraną fotosintezės metu, sukuria transmembraninį protonų gradientą [1-3]. Tai geltonai rausvos spalvos pigmentai. Citotoksiški augalų ir mikroorganizmų NCh gali būti naudojami medicinoje kaip vaistai nuo pirmuonių, grybelių ir bakterijų sukeltamų ligų [4-13] ir prieš navikus [14]. Terapiniams tikslams kuriami sintetiniai NCh analogai [15,16]. Eksperimentiškai tiriant NCh darinių molekulinis veikimo mechanizmus, sukuriamos sistemos, imituojančios biologines membranas. Tai gali būti fosfolipidų mono- ir bisluoksniai ant metalų paviršių, į kuriuos įterpiami chinonai [17, 18]. Plačiau naudojamas biomembranos modelis – ilgagrاندžių merkaptalkanų savitvarkiai monosluoksniai (SM), per sierą chemiškai prisijungę prie metalų (dažniausiai aukso) paviršių (formuojami ir iš disulfidų) [19-21]. Chinonai gali būti įterpiami ir į elektrochemiškai neaktyvius SM [22,23]. Kitas biomembranos modelio tipas – SM iš merkaptalkanų, gale, priešingame sulfidiniame, funkcionalizuotų redokso aktyviomis grupėmis. Funkciškai aktyvios grupės gali būti įterptos ir grandinės viduryje. Tokios viršmolekulinės struktūros naudojamos elektrono pernašos tyrimams ir pritaikomos modernioms technologijoms: (bio)jutikliams ir valdomai elektrokatalizei fazių riboje [24]. Monosluoksniai dažniausiai yra tiriami elektrochemijos ir spektroskopijos metodais.

Redokso aktyviuose SM dažniausiai yra naudojama feroceno funkcinė grupė [25-28]. Esama daug darbų, nagrinėjančių tokių junginių sintezę ir monosluoksnių formavimąsi [29-42]. Įvertinama SM redokso savybių (formaliojo redokso potencialo, reakcijos grįžtamumo) priklausomybė nuo junginio grandinės ilgio ir įterptų funkcinių grupių, elektrolito įtaka. Nustatyta, kad įterpta esterio grupė, turinti žymų dipolinį momentą, trukdo susidaryti glaudžiai organizuotam monosluoksniui ir keičia fazių riboje esančios galinės funkcinės grupės orientaciją [19].

Darbo tikslas.

Atliktų tyrimų tikslas – naujų merkaptojunginių, funkcionalizuotų (metil)naftochinono grupėmis, besiskiriančių grandinių ilgiais ir įterptomis grupėmis, sintezė ir jų monosluoksnių tyrimai elektrochemijos ir spektroskopijos metodais. Tyrimų metu palyginti skirtingos paviršinės koncentracijos monosluoksniai, formuoti iš skirtingos koncentracijos modifikuojančių tirpalų; gryni ir mišrūs monosluoksniai, skirtingais santykiškai praskiesti nevienodo ilgio merkaptoalkanais su skirtingomis galinėmis grupėmis; monosluoksniai ant aukso ir sidabro paviršių.

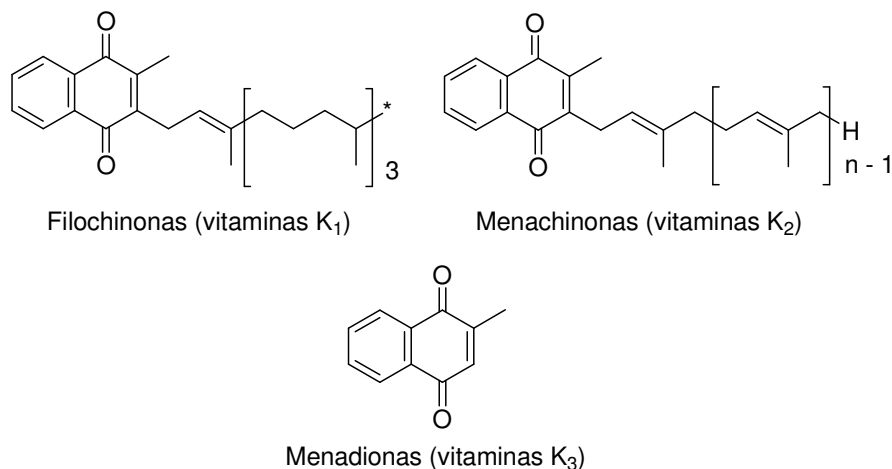
Darbo mokslinis naujumas.

Iš chinonais funkcionalizuotų merkaptoalkanų monosluoksnių geriausiai ištirti hidrochinonų dariniai. Naudoti virpesių spektroskopijos [43], elektrochemijos [44-47] ir elektrogravimetrijos [48] metodai. Galinių redokso aktyvių grupių sąveika įvertinta, keičiant elektrolito koncentraciją [46]. Tiriant plokščios formos antrachinonų darinių ir paprastų merkaptoalkanų mišrius monosluoksnius, nustatyta elektrocheminės reakcijos grįžtamumo priklausomybė nuo antrachinonų paviršinės koncentracijos [49]. SM, funkcionalizuoti didelėmis 2-MeNCh grupėmis, tarp kurių pasireiškia π - π sanglaudos sąveika, nėra tvarkingai organizuoti ir jų charakteristikos gana komplikotos. NCh darinių tyrimai nėra gausūs. Mukae su bendraautoriais [50] yra tyrinėjęs 2,3-dichloro-NCh, prijungtų prie ω -aminoalkantiolių su skirtingais grandinių ilgiais (metileno grupių skaičius $m = 2, 5, 8$), SM ant aukso, Panetta ir kt. [51] – 3-chloro-2-decilamino-NCh disulfidų ir metilo sulfidų monosluoksnius, Ohtsuka ir kt. [52] – 2-chloro-3-alkylamino-NCh dialkildisulfidų su skirtingais grandinių ilgiais SM. Katz su bendraautoriais [53] yra naudojęs 3-chloro-2-alkilamino- arba 3-chloro-2-alkiltio-NCh sudėtingų molekulinę sistemų ant elektrodo paviršiaus kūrimui. Taigi, atsižvelgiant į biologinę ir praktinę NCh darinių svarbą, publikacijų apie biomimetinių sistemų šių junginių pagrindu tyrimus elektrochemijos ir spektroskopijos metodais nėra gausu. Tai detalčiau bus aptarta darbo literatūrinėje apžvalgoje.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Naftochinonai gamtoje

Gamtoje naftochinonai (1,4-dioksonaftalenai) sintetinami kai kuriose bakterijose ir augalų lapuose, sėklose ir sumedėjusioje dalyje. Išgryninti naftochinonai yra tirpūs organiniuose tirpikliuose geltoni, oranžiniai, raudoni ir purpuriniai kristalai. Dėl spalvinių charakteristikų šiuos junginius galima naudoti kaip dažus. Naftochinonai yra ir jūros ežių raudoni pigmentai echinochromai ir spinochromai. Tarp fiziologiškai aktyvių naftochinonų reikšmingiausi yra K grupės vitaminai, dalyvaujantys kraujo krešėjimo faktorių ir kai kurių kitų baltymų potransliacinėje modifikacijoje: karboksilina N-gale esančias glutamo rūgšties liekanas, sudarydami γ -karboksigliutamata G_{1a} (krešėjimas vokiškai ir skandinavų kalbomis Koagulation, iš čia K). Grupei priklauso vitaminai K_1 (filochinonas, 2-metil-3-fetil-1,4-naftochinonas) ir K_2 (menachinonas, 2-metil-3-prenil-1,4-naftochinonas), kartais minimas ir vitaminas K_3 (menadionas, 2-metil-1,4-naftochinonas) (1 schema).



1 schema. K grupės vitaminų struktūra.

Apie 1930 m. nustatyta, kad vištoms, lesinamoms stokojančiu riebalų lesalu, išsivysto hemoragija – kraujosrūvos po oda, raumenyse ir vidaus organuose – dėl kraujo krešėjimo sutrikimo. 1934 m. danų biochemikas Henrik Dam nustatė, kad to priežastis – nežinomo junginio, esančio lapuose, trūkumas.

1935 m. šis junginys priskirtas riebaluose tirpiems vitaminams (lapas graikiškai – phyllon). 1946 m. iš pūdytos žuvies išskirtas kitas vitamino K tipas, ir tais pačiais metais amerikietis Edward Doisy nustatė abiejų junginių cheminę struktūrą ir sintetavo juos laboratorijoje (žiūr. [54]).

1.1.1. Filochinonas (vitaminas K₁)

Apie 90% gaunamo su maistu vitamino K yra filochinonas, esantis lapinėse daržovėse [55]. Augalų lapų lastelėse jis lokalizuojasi chloroplastų tilakoidų membranoje, fotosistemoje (PS) I, kuri yra ir cianobakterijų membranose. 1986 m. Tritonu X-100 išskyrus PS I daleles iš cianobakterijų *Anabaena variabilis* ir špinatų, filochinonas nustatytas jose chromatografiškai ir spektroskopiškai. Stechiometrija – dvi molekulės vienam elektrono donorui P700. Filochinonas susijęs su fotosistemos didžiąja subdalele, išskiriama SDS pagalba [56].

Fotosistema I yra daugiamolekulinis baltymų ir nebaltyminių kofaktorių kompleksas, pernešantis elektroną per membraną nuo redukuoto donoro (citochromas c_6 cianobakterijose arba plastocianinas aukštesniuose augaluose ir dumbliuose), esančio tilakoidų ertmės pusėje, iki akceptorius (flavodoksinas cianobakterijose arba feredoksinas aukštesniuose augaluose ir dumbliuose) stromos pusėje. Fotosistemos pirminis donoras P700 priima elektroną iš tirpaus donoro, yra sužadinas šviesa, ir perduoda elektroną pirminiam akceptoriumi A_0 , o iš jo antriniam akceptoriumi A_1 ir A_2 . Reakcijos centre yra 6 chlorofilai a ($eC-A_1$ ir $eC-B_1$ centre P700, $eC-A_2$ ir $eC-B_2$ jungia P700 su A_0 , $eC-A_3$ ir $eC-B_3$ centre A_0), dvi filochinono molekulės Q_K-A ir Q_K-B centre A_1 . Centrą A_2 sudaro trys geležies-sieros klasteriai $[4Fe-4S]$: F_X , F_A ir F_B . Elektrono pernaša tarp centrų P700 ir F_X vyksta dviem lygiagrečiomis šakomis [54].

Filochinonas identifikuotas su centru A_1 spektroskopiškai ir chromatografiškai [57]. Esama darbų, kurių autoriai manė tai paneigę: UV spinduliais suardžius vieną, ar net abi filochinono molekules, P700

fotooksidacija nepasikeitė [58,59]. Galbūt tai galima paaiškinti vėliau nustatytu faktu, kad filochinoną gali pakeisti plastochinonas [60]. Eksperimento sąlygomis filochinoną fotosistemoje gali pakeisti ir elektrono pernašą vykdyti benzo-, nafto- ir antrachinonai, turintys panašų oksidacijos-redukcijos potencialą [61]. Herbicidai *o*-fenantrolinas ir atrazinas veikia, išstumdami filochinoną iš jo surišimo centro [62]. Jūros diatominiai dumbliai *Chaetoceros gracilis* vietoje filochinono turi menachinoną-4 [63].

Filochinono molekulės reakcijos centre yra surištos baltyminių subdalelių PsaA ir PsaB „kišenėse“. Svarbiausią vaidmenį atlieka naftochinono grupės sąveika su evoliuciškai konservatyvia triptofano liekana per π -sanglaudą. Sąveika per papildomą azoto branduolį silpnesnė. Tai nustatyta A_1^- semichinono spektroskopiniais tyrimais. Vienas iš filochinono karbonilų formuoja vandenilinį ryšį su baltymo grandinės amidu [64]. Augaluose dalyvauja O4 atomas, o cianobakterijose – O1 [65]. Elektrono pernaša vyksta per likusį deguonies atomą. Pernašoje svarbų vaidmenį atlieka metionino liekanos baltymuose PsaA ir PsaB, kurių sieros atomai koordinuoja chlorofilą. Kryptingos mutagenazės metodais pakeitus metioniną kita amino rūgštimi (histidinu, leucinu ar serinu), žaliadumbliuose *Chlamydomonas reinhardtii* blokuojama elektrono pernaša į A_1 , ir susikaupia redukuotas pirminis akceptorius A_0^- [66]. Bandymai su filochinono pakeitimu kitais chinonais parodė, kad giminingumui svarbi ir fitilo šoninė grandinė [61].

Elektrono pernašos greitis atskiruose grandinės etapuose priklauso nuo lokalios dielektrinės skvarbos. Cianobakterijose *Synechocystis sp.* PCC 6803 pernašos tarp A_0 ir A_1 laiko konstanta yra 30 ps [67]. Eksperimentiškai nustatyta reakcijų $A_1^-/P700^+$ ir $F_X^-/P700^+$ standartinė laisvoji energija yra beveik vienoda [68]. Pernaša tarp A_1 ir F_X B šaka yra greitesnė ($\tau = 11$ ns prie 295 K), negu A ($\tau = 340$ ns) [69]. Kryptingos mutagenazės metodu blokavus elektrono pernašą į filochinoną A šaka (baltyme PsaA metioninas pakeistas histidinu), žaliadumblių *Chlamydomonas reinhardtii* fotoautotrofiniam augimui užteko B šakos [70]. Eksperimento sąlygomis kriogeninėse

temperatūrose (100, 200 K) elektrono pernaša vyko tik viena puse: dalyje centrų A, o dalyje – B [71].

Pažymėtina, kad visuose ištirtuose dviskilčių ir vienaskilčių augalų chloroplastuose be oksiduoto filochinono (FCh) rasta ir pilnai redukuoto (FChH₂). Senstančiuose ir prie tamsos adaptuotuose lapuose jo daugiau, negu jaunuose ir adaptuotuose prie šviesos. Gyvūnų ląstelėse redukuotas vitaminas K yra biologiškai aktyvi kofaktoriaus forma, o augalų chloroplastuose jis dalyvauja chinono/semichinono apykaitoje, ypač tamsoje, sudaro neaktyvaus filochinono atsargas ir reguliuoja fotosintezės efektyvumą [72].

Nustatyta, kad apie 80% augalų lapų ląstelėse esančio filochinono nėra susiję su fotosistema: mutantuose, nesintetinančiuose FCh, atkūrus 18% buvusio kiekio, atsistato 50-70% PS I aktyvumo. Filochinono yra ir citoplazminėje membranoje. Ekstrahavus FCh tirpikliais, suardžius UV spinduliais, ar paveikus antagonistais kumarinu ir varfarinu, membranos redokso savybės susilpnėja, o, įvedus vitaminą K iš išorės, sustiprėja. Galima manyti, kad filochinonas ir citoplazminėje membranoje atlieka elektrono nešiklio funkciją [54].

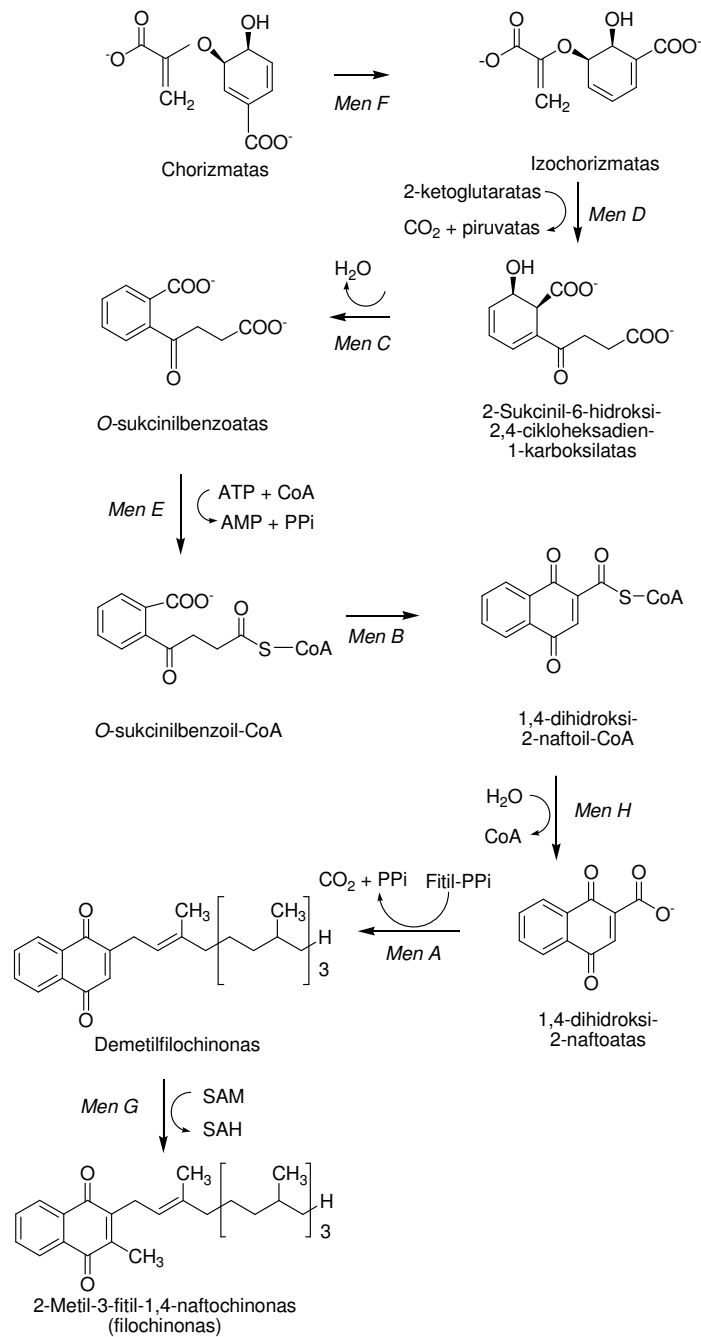
Prielaidą, kad filochinonas yra elektrono nešiklis ir citoplazminėje membranoje, patvirtina atrastos nuo NAD(P)H priklausomos chinonų reduktazės, lokalizuotos membranos vidinėje pusėje. Rasta ir FCh hidrochinoną oksiduojanti NADH oksidazė. Ji taip pat susijusi su citoplazmine membrana, atspari cianidui, bet inhibuojama augimo faktoriumi 2,4-dichlorofenoksiacto rūgštimi. Manoma, kad NADH oksidazė yra galinė elektrono transporto grandinės dalis, priimanti elektroną iš redukuoto filochinono ir redukuojanti ląstelės išorėje esantį molekulinį deguonį ir baltymų disulfidus. Taip augalinė ląstelė ginasi nuo agresyvių deguonies radikalų, galinčių oksiduoti lipidus ir karbonilinti baltymus. Patogenų antplūdžio metu ar veikiant kitiems stresoriams, ši sistema gali generuoti aktyvias deguonies formas [73].

Vitaminas K didina H⁺-ATPazės, esančios citoplazminėje membranoje, aktyvumą. Manoma, kad tai gali būti ir dėl tiesioginio poveikio – glutamo

rūgšties liekanų karboksilinimo, ir dėl netiesioginio poveikio per membranos reduktazinių savybių aktyvaciją [74]. Labiau yra tikėtinas netiesioginis poveikis, nes kitų darbų autoriai teigia, kad augalų ląstelėse nėra fermentų, ortologiškų gyvūnų ląstelių vitamino K ciklo, apie kurį bus kalbama vėliau, fermentams [72].

Cianobakterijose ir augaluose filochinonas sintetinamas iš chorizmato per aštuonias stadijas. Reakcijas katalizuoja šie fermentai: 1) izochorizmitsintazė, 2) 2-sukcinil-6-hidroksi-2,4-cikloheksadien-1-karboksilatsintazė, 3) *o*-sukcinilbenzoatsintazė, 4) *o*-sukcinilbenzoil-CoA sintetazė, 5) 1,4-dihidroksi-2-naftoil-CoA sintetazė, 6) tioesterazė, 7) 1,4-dihidroksi-2-naftoatfitiltransferazė, 8) demetilfilochinonmetiltransferazė (2 Schema) [54]. Cianobakterijų tyrimai parodė, kad jose alternatyvaus sintezės kelio nėra: gavus mutantus, kuriuose inaktyvuoti 2-sukcinil-6-hidroksi-2,4-cikloheksadien-1-karboksilatsintazės arba *o*-sukcinilbenzoil-CoA sintetazės genai, filochinonas juose nesusidaro. Elektronų nešiklio vietą fotosistemoje užima plastochinonas-9. Esant tik nedideliame apšvietimui ($40 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$) šie mutantai auga dvigubai lėčiau, negu laukinis tipas, . PS I/PS II santykis yra ne 3,9, o 2,7 arba 2,1 [75].

Filochinono biosintezė augaluose vyksta chloroplastuose. Tai derinasi su simbiozės hipoteze, pagal kurią chloroplastai atsiradę iš organizmų, panašių į cianobakterijas, įsiskverbusių į eukariotinę ląstelę arba jos absorbuotų [76]. Katalizuojančius fermentus koduojantys genai persikėlė į branduolio genomą. Augaluose *Arabidopsis thaliana*, plačiai naudojamuose genetikos tyrimuose, izochorizmitsintazės, 2-sukcinil-6-hidroksi-2,4-cikloheksadien-1-karboksilatsintazės, *o*-sukcinilbenzoatsintazės ir tioesterazės genai yra susilieję į klasterį *PHYLL*O, kuris transliuojamas ir transportuojamas į chloroplastus kaip vienas polipeptidas [54].



2 schema. Filochinono sintezė augaluose ir cianobakterijose.

Paminėtinas filochinono biosintezės ryšys su salicilo rūgšties biosinteze. Salicilo rūgštis yra augalų hormonas, susijęs su reakcija į biotinį ir abiotinį stresą, taip pat žydėjimo, termogenezės ir lapo žiotelių varstymosi reguliacija. *Arabidopsis thaliana* ji sintetinamas iš izochorizmato. Filochinono ir salicilo rūgšties biosintezė gali būti subtiliai reguliuojama per alternatyvų

izochorizmitsintazės geno splaisingą (egzonų pašalinimą). Galima ir abiejų sintezės kelių aktyvacija streso metu. Tabake *Nicotiana benthamiana* anksčiau buvusi nustatyta salicilo rūgšties sintezė iš benzoinės rūgšties ir gliukozilbenzoato, bet izochorizmitsintazės geno inaktyvacija viruso pagalba taip pat slopina salicilo rūgšties sintezę streso metu (veikiant patogenais arba UV spinduliais) [54,77]. Kito eksperimento metu į tabaką buvo perkelti bakterijų salicilo rūgšties sintezės genai: izochorizmitsintazės (ICS) iš *Escherichia coli* ir izochorizmatpiruvatiazės (IPL) iš *Pseudomonas fluorescens*. Įterpus ICS, chloroplastuose susikaupia daugiau filochinono negu laukiniame tipe, įterpus IPL, augimas ir filochinono kaupimasis slopinamas, o įterpus abu genus, augalai būna žemaūgiai dėl per didelio salicilo rūgšties kiekio arba chorizmato ar izochorizmato trūkumo [78].

Žinduolių organizme be pradžioje minėtų kraujo krešėjimo faktorių (ypač protrombino) vitaminas K reikalingas osteokalcino, palaikančio skeleto integralumą, ir matrikso Gla baltymo, slopinančio arterijų kalcifikaciją, potransliacinei modifikacijai [79]. Nustatytas neigiamas ryšys tarp filochinono koncentracijos japonių moterų kraujo plazmoje ir stuburo lūžių [80]. Didelės filochinono dozės naudojamos cistinės fibrozės [81] ir mitochondrinių ligų [82] gydymui. Esant ūmiam kepenų nepakankamumui (kepenyse sintetinama dalis kraujo krešėjimo faktorių) [83], bei neišnešiotiems ir nesveikiems naujagimiams [84] filochinonas leidžiamas į veną, nes įsisavinimas per virškinimo traktą gali būti nepakankamas.

Žmonės, valgantys daug vaisių ir daržovių, kurios yra pagrindinis filochinono šaltinis, paprastai vartoja ir mažiau riebalų, todėl filochinono kiekis maiste gali būti mitybos tinkamumo širdies-kraujagyslių ligų profilaktikai rodiklis [85,86]. Austrijoje nustatyta, kad filochinono kiekis parduodamuose kūdikių maisteliuose atitinka rekomenduojamas normas: vaisiuose ir grūdiniuose produktuose 10-20 µg/100 g, daržovėse 30-100 µg/100 g, špinatuose 700 µg/100 g [87]. Amerikos Rinkos Tyrimų Korporacija nustatė, kad filochinono su maistu mažiau normos gauna 18-44 metų amžiaus grupės žmonės [88]. Jungtinėje Karalystėje nustatyta, kad nepakankamai filochinono

gauna dirbantys fizinį darbą ir rūkantys Šiaurės Anglijos ir Škotijos gyventojai [89]. Daugiausiai filochinono gauna Kretos gyventojai, besilaikantys tradicinės Viduržemio jūros mitybos, į kurią įeina daug laukinių žalumynų, turinčių daugiau vitaminų ir antioksidantų, negu kultūriniai augalai [90].

Reikia paminėti ir neigiamą filochinono veikimo organizme pusę. Yra darbų, teigiančių, kad dideli filochinono kiekiai generuodami gleivinės ląstelėse agresyvius deguonies radikalus gali skatinti gaubtinės žarnos vėžio atsiradimą. Oksidacijos-redukcijos potencialas žarnos viduje palyginti žemas, ir filochinono molekulės joje yra redukuotos, tačiau po absorbcijos į gleivinę jos oksiduojamos ir gali dalyvauti redokso cikle. Susidarantys semichinono radikalai generuoja superoksido radikalus ir įjungia geležies (II) kompleksų medijuojamą Fenton reakciją žarnyno kamieninėse ląstelėse [91]. Dideli filochinono kiekiai organizme gali silpninti ir vaistų antikoagulantų (varfarino ir kumarinų) veikimą [92], bet nustatyta, kad maitinantis įprastai, su vaisiais ir riešutais jo negaunama per daug. Iš tirtų produktų daugiau filochinono yra tik žaliuose vaisiuose ir kriaušėse, kedro ir anakardžio riešutuose (53,9 ir 34,8 µg/100 g) [93].

Organizme filochinonas kaupiasi kepenyse, kituose organuose ir kūno skysčiuose jis sudaro tik 10% vitaminų K, 90% sudaro menachinonas [55,94]. Filochinono koncentracija žmogaus plazmoje yra tik 0,22-0,56 ng/ml [95]. Taip vitaminai K pasiskirsto dėl skirtingo lipofiliškumo: visi nunešami į kepenis su trigliceridų turtingais lipoproteinais, bet tik menachinonas išnešiojamas po organizmą su mažo ir didelio tankio lipoproteinais [96]. Be to, filochinonas verčiamas menachinonu, pakeičiant fitilo šoninę grandinę prenilu [55,94]. Žarnyno bakterijos, sintetinančios menachinoną, šiam virsmui nėra reikalingos. Eksperimento sąlygomis filochinonas virto menachinonu-4 ir žiurkėse, neturinčiose bakterijų [97]. Baltymų karboksilinimo reakcijose, kuriose vitaminas K atlieka kofaktoriaus vaidmenį, dalyvauja jo naftochinono grupė, todėl reakcijos mechanizmas bus detaliau aptartas skyrelyje apie menachinoną.

1.1.2. Menachinonas (vitaminas K₂)

Menachinonas (vitaminas K₂) skiriasi nuo filochinono (vitamino K₁) šonine grandine, kurioje fitilas pakeistas prenilu (žiūr. 1schema). Izopreno grupių, sudarančių prenilo grandinę, skaičius nėra pastovus, pavyzdžiui, jų gali būti 4, 6, 7, 8, 9, 10. Bakterijose menachinonas yra elektrono transporto grandinių citoplazminėje membranoje, vadinamų kvėpavimo grandinėmis, dalis – redukcinių ekvivalentų nešiklis. Katalizuodamos elektrono donorų oksidaciją ir akceptorijų redukciją, grandinės sukuria transmembraninį protono potencialą (Δp), teikiantį energiją ATP sintezei.

Anaerobinėse bakterijose *Wolinella succinogenes* elektrono transporto grandinės donoriai yra H₂ arba formiatas, esantys periplazmoje, o akceptorius – fumaratas citoplazminėje membranos pusėje, todėl procesas dar vadinamas fumaratiniu kvėpavimu. Suminės fermentinės reakcijos:



Visi trys grandinės baltymai: hidrogenazė, formiatdehidrogenazė ir fumaratreduktazė - yra sudaryti iš vieno hidrofobinio ir dviejų hidrofilinių subvienetų. Hidrofobinis subvienetas, lokalizuotas membranoje, yra diheminis citochromas b. Jis sąveikauja su oksiduotu ir redukuotu menachinonu. Vienas hidrofilinis subvienetas, esantis membranos išorėje, turi geležies-sieros centrą. Antras hidrofilinis subvienetas turi skirtingus kofaktorius: hidrogenazė – Ni, formiatdehidrogenazė – Mo, fumaratreduktazė – FAD. Nustatyta, kad Δp sukuriamas H₂ arba formiatu redukuojant menachinoną, o jo hidrochinono oksidacija fumaratu yra elektroneutrali, bet fumaratreduktazės kristalinės struktūros tyrimai rodo, kad proceso mechanizmas gali būti elektrogeninis. Tai rodo ertmė šalia subvieneto FrdC galinės hemo grupės, turinti svarbią glutamato liekaną E-66. Ją pakeitus glutaminu, sukuriamas mutantas,

nekatalizuojantis redukuoto 2,3-dimetil-1,4-naftochinono oksidacijos fumaratu [98].

Bakterijos *Wolinella succinogenes* gali gauti energijos augimui iš nitritų amonifikacijos ir denitrifikacijos ar N_2O redukcijos iki N_2 . Tai vadinama nitratinium kvėpavimu. Elektronų donorai tie patys – H_2 ir formiatas, o nešiklis – menachinonas-6, vienintelis chinonas ląstelėse, augančiose su nitratais. Chinolį oksiduojanti N_2O reduktazė yra baltyminių subvienetų kompleksas, kurį koduojantis *nos* genų klasteris turi net 12 atvirų skaitymo rėmelių. Subvienetas NosZ, turintis du daugiabranduolius vario centrus Cu_A ir Cu_Z ir monoheminio citochromo c domeną C-gale, redukuoja N_2O . Subvienetai NosG, NosH, NosC1 ir NosC2 priima elektroną iš menachinolio ir perduoda NosZ. Visi minėti baltymai turi poliferedoksininius geležies-sieros centrus, prijungtus per evoliuciškai konservatyvias cisteino grupes. Taip pat nėra aišku, ar menachinolio oksidacija N_2O yra elektrogeninis, ar elektroneutralus procesas [99].

Desulfovibrio genties bakterijoms, augančioms anaerobinėje aplinkoje, įskaitant žmogaus ir kitų gyvūnų virškinimo traktą, būdinga sulfatų redukcija (sulfatinis kvėpavimas). Jos reikšmingos pramonėje kaip sąlygojančios biokoroziją, medicinoje, nes sukelia žarnyno uždegimą, ir aplinkosaugoje, nes dalyvauja biologiniame aplinkos atkūrimo. Jose menachinonas, pernešdamas redukcinius ekvivalentus, jungia anglies metabolizmą su elektronu transporto grandine, susijusia su vandenilio metabolizmu [100].

Menachinono randama *Moorella thermoacetica* membranose, kai jos auginamos su CO_2 ir gliukoze kaip energijos šaltiniais. Šios bakterijos kondensuoja vienanglius CO_2 vienetus į dvianglį junginį acetatą Wood-Ljungdahl keliu ir gali būti priskirtos evoliuciškai seniausiems chemoautotrofams [101].

Aerobinės bakterijos turi mitochondrijų tipo kvėpavimo grandines – pagal simbiozės hipotezę eukariotinių ląstelių mitochondrijos ir yra kilusios iš patekusių į jas bakterijų [76]. Šiose bakterijose, pavyzdžiui, *Thermus thermophilus* ir *Rhodothermus marinus*, menachinoną-8 redukuoja

membraninė NADH-chinonoksidoreduktazė (NDH-1), vadinama kompleksu I, tirpi NDH-2 ir sukcinatmenachinonoksidoreduktazė, vadinama kompleksu II. Šis kompleksas katalizuoja priešingą fumaratiniam kvėpavimui reakciją ir jungia citrinų rūgšties ciklą su aerobine kvėpavimo grandine. *Th. thermophilus* NDH-1 yra 14 subvienetų baltymas, koduojamas operono tipo struktūros, o NDH-2 sudaro 2 subvienetai. *Rh. marinus* kompleksas II yra diheminis baltymas, nestimuliuojamas membranos potencialo. Eksperimentuose įjungtas į liposomas, jis yra aktyvus ir su 2,3-dimetil-1,4-naftochinonu. Menachinolį oksiduoja chinolcitchrom-c-oksireduktazė, vadinama kompleksu III. *Th. thermophilus* tai keturių subvienetų baltymas, į kurį įeina Rieske šeimos geležies-sieros baltymas, citochromai b ir c₁. Kitose bakterijose aprašytas šią funkciją atliekantis tik bc₁ kompleksas. Aerobinių grandinių galinės oksidazės vadinamos kompleksu IV, jį sudaro ba₃ ir caa₃ tipo citochromai [102,103].

Paminėtina, kad cianobakterijų, seniau vadintų melsvadumbliais, kvėpavimo grandinėse menachinono visai nėra. Tai taip pat derinasi su simbiozės hipoteze, pagal kurią cianobakterijos yra chloroplastų „protėviai“ [104].

Menachinonas atlieka elektrono nešiklio funkciją ir purpurinių bakterijų fotosistemoje. Šios bakterijos turi paprasčiausią fotosintetinį aparatą, lokalizuotą specialiose membraninėse struktūrose citoplazmoje. Elektrono donoras – tirpus c tipo citochromas arba geležies-sieros baltymas – redukuoja menachinoną, esantį centre Q_B. Redukuotas menachinonas difunduoja membranoje iki komplekso bc₁, kuris redukuoja vandenyje tirpius elektrono akceptorius ir sukuria Δp. Ketvirtasis kompleksas – F₀F₁ ATP sintetazė [105]. Menachinono randama ir žaliųjų sierabakterių chlorosomose (membraninės struktūros citoplazmoje – šviesą gaudančios antenos): maždaug 3 000 menachinono-7 molekulių vienoje chlorosomoje [106].

Menachinono biosintezės bakterijose etapai ir juos katalizuojantys fermentai yra homologiški anksčiau aprašytiems filochinono biosintezės fermentams. Juos koduojantys genai sutelkti į *Men* operoną [54].

Kaip minėta, menachinono molekulės gali skirtis savo šoninės grandinės ilgiu. Vienos genties ar rūšies bakterijose paprastai dominuoja vieno tipo menachinonas. Tai naudojama bakterijų tipui identifikuoti, kai tiriamas biologinis taršalų šalinimas gamtoje arba laboratoriniuose reaktoriuose [107]. Pavyzdžiui, tiriant fosforo šalinimą sustiprintu biologiniu metodu, bandymo eigoje kinta šalinimo greitis, reaktoriuje mažėja menachinono-8, ir daugėja menachinono-10. Tai rodo, kad fosforo šalinimą teigiamai veikia β -proteobakterijos, o neigiamai – α -proteobakterijos [108].

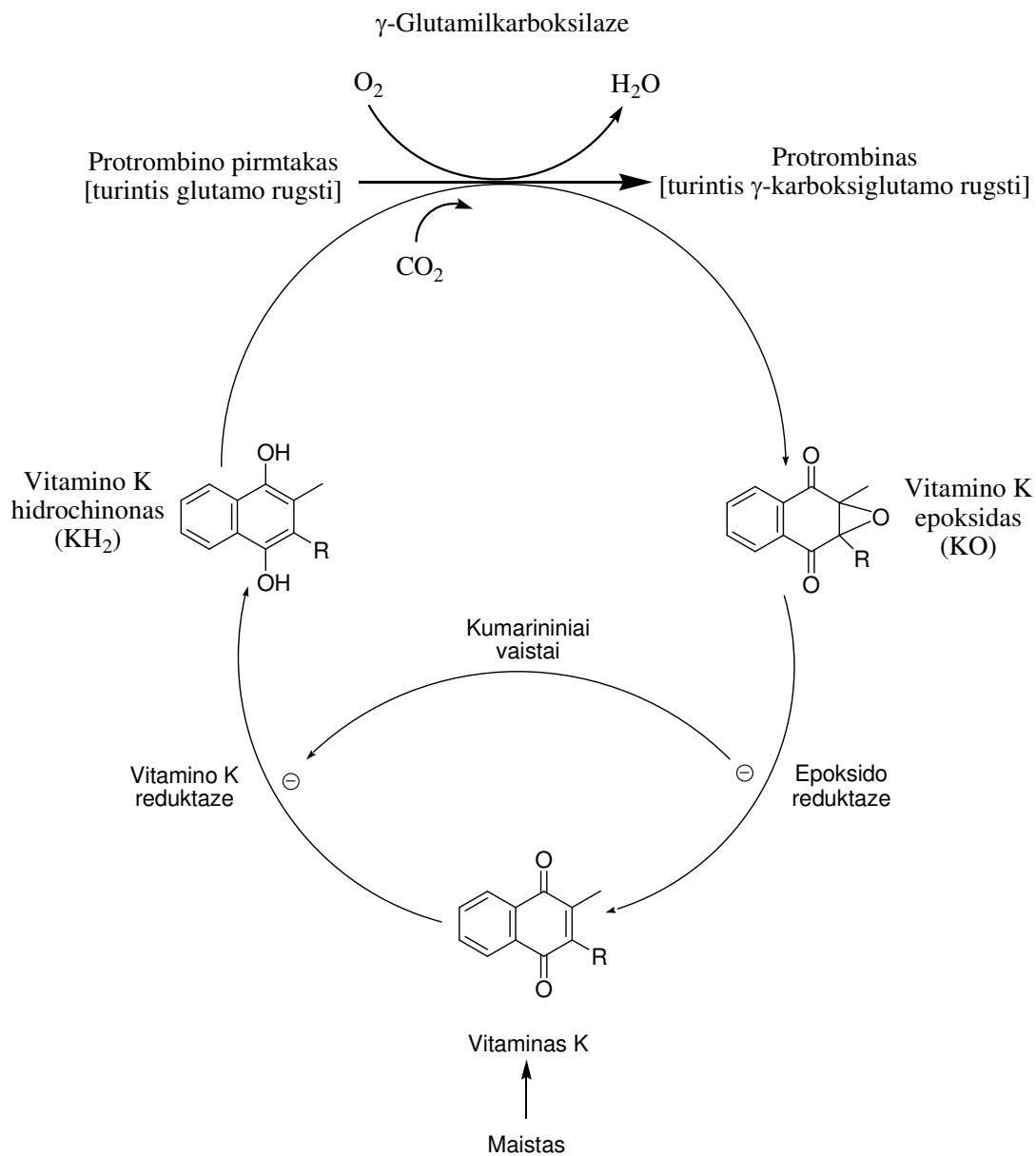
Gyvūnų ląstelėse vitaminas K (filochinonas ir menachinonas neatskiriami) yra baltymų potransliacinės modifikacijos fermentų, karboksilinančių glutamo rūgštį, kofaktorius. Vitamino K ciklo reakcijas katalizuoja trys fermentai. Vitamino K reduktazė redukuoja su maistu gautą vitaminą K iki hidrochinono. Veikiant γ -glutamilkarboksilazei, karboksiliniams reikiamų baltymų pirmtakai, reakcijoje dalyvauja anglies dvideginis ir molekulinis deguonis, susidaro vanduo, o vitamino K hidrochinonas paverčiamas epoksidu. Epoksido reduktazė grąžina vitaminą K į pradinę būseną (3 schema). Taip subrandinami šeši žmogaus baltymai, susiję su kraujo krešėjimu: protrombinas (faktorius II), faktoriai VII, IX, X, reguliaciniai plazmos baltymai C ir S. Krešėjimą mažinantys kumarininiai vaistai inhibuoja vitamino K ir epoksido reduktazes. Pažymėtina, kad natūralus benzochinono darinys ubichinonas (kofermentas Q10), pernešantis elektroną mitochondrijų kvėpavimo grandinėse, būdamas panašios struktūros į vitamino K hidrochinoną, taip pat inhibuoja vitamino K reduktazę ir gali būti naudojamas kaip kraujo krešėjimą mažinantis vaistas [109].

Menachinoną sintetina žarnyno bakterijos, bet ir su maistu gaunami dideli jo kiekiai mažina širdies vainikinių kraujagyslių kalcifikaciją. Menachinono gaunama su mėsa, kiaušiniiais ir pieno produktais. Ypatingą fiziologinę reikšmę turi menachinonas-4, tačiau menachinonas-7 yra stabilesnis ir ilgiau išsilaiko plazmoje [110]. Daug menachinono-4 randama chloroformu ekstrahuotoje kasos sulčių frakcijoje. Manoma, kad jį išskiria egzokrininės

ląstelės kartu su baltymais ir fosfolipidais, ir jis dalyvauja su virškinimu susijusių baltymų brendime [111].

Tarp įdomesnių Gla baltymų, turinčių γ -karboksiglutamata, paminėtini Australijos gyvačių nuodai. Jų baltymai jungiasi prie žmogaus kraujagyslių endotelio ląstelių ir aktyvuoja kraujo krešėjimo sistemą, taip formuodami nepageidautinus krešulius. Medžiojančio žuvis moliusko *Conus* nuodai, turintys daug nervinių ląstelių jonų kanalus veikiančių peptidų, gali užmušti ir žmogų [112].

Pradžioje minėtas menadionas (vitaminas K₃) yra sintetinis junginys [109]. Jo citotoksiškumas ištirtas su genetiškai modifikuotais pelių embrioniniais fibroblastais, ir nustatyta, kad ląstelių jautrumas šiam junginiui priklauso nuo NAD(P)H-chinonoksidoreduktazės. Sumažintas šio baltymo kiekis jautrumą didina, o padidintas – mažina [113]. Menadiono citotoksiškumą sąlygoja laisvųjų radikalų generacija ir DNR pažaidos. Paminėtina, kad jis inhibuoja fiziologiškai svarbią rūgštinę fosfatazę, dalyvaujančią ląstelių vėžinėje transformacijoje, todėl gali būti naudojamas ir kaip priešvėžinis vaistas, nes yra mažiau toksiškas už kitus chinoninės prigimties chemoterapinius agentus [114]. Literatūroje minimas galimas įdomus menadiono, kaip plataus spektro biocido, pritaikymas būtinam fitoplanktono ir bakterijų šalinimui iš laivų balastinio vandens [115].

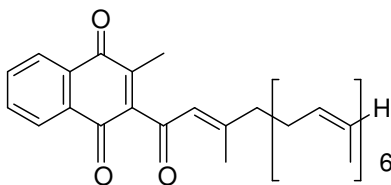


3 schema. Vitamino K ciklas gyvūnų ląstelėse.

1.1.3. Kiti naftochinonai

Šiame skyrelyje apžvelgsime kitus gamtinius junginius, turinčius panašią molekulinę struktūrą: tokį patį 1,4-naftochinono žiedą su pakaitalais tik prie C2 ir C3 atomų.

Junginys, savo struktūra artimiausias vitaminams K, yra 1'-oksomenachinonas-7 iš žaliųjų sierabakterių *Chlorobium tepidum* (4 schema). Jis lokalizuotas šių bakterijų



4 schema. Chlorobiumchinono struktūra.

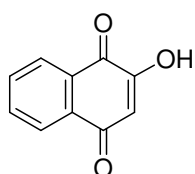
chlorosomose - membraninėse šviesą gaudančiose citoplazmos struktūrose - maždaug po 15 000 molekulių vienoje chlorosomoje [106]. Tai anaerobinės obligatinės fotoautotrofinės bakterijos, galinčios augti ties aerobinės aplinkos riba: vandenyje, dumble, nuosėdose. Šviesa sužadina jų chlorosomose esančias didžiąsias bakteriochlorofilo (BChl) c antenas, iš jų sužadavimo energija per mažąsias BChl a antenas perduodama į citoplazminėje membranoje esantį reakcijos centrą, kuris per citochromą c priima elektroną iš išorinio donoro ir per žemo potencialo geležies-sieros baltymus perduoda jį akceptoriumi – tirpiam feredoksinui. BChl a surištas su Fenna-Matthews-Olson (FMO) baltymu, esančiu tarp chlorosomos ir citoplazminės membranos. Bakterijų anaerobiškumas yra susijęs su žemu feredoksino oksidacijos-redukcijos potencialu. Nustatyta, kad O₂ slopina *C. tepidum* BChl c fluorescenciją ir citochromo c fotooksidaciją iki 3% lygio, buvusio anaerobinėmis sąlygomis. Taip ląstelė ginasi nuo fotosintezės metu galinčių susidaryti agresyvių

deguonies radikalų. Slopiklio vaidmenį galima atlieka chlorobiumchinonas, galintis sąveikauti su BChl c ir turintis tam tinkamų cheminių savybių. Žaliosios siūlinės bakterijos *Chloroflexus aurantiacus* neturi chlorobiumchinono, tik menachinoną-10, ir O₂ neslopina jų BChl c fluorescencijos (chlorobiumchinono redokso potencialas aukštesnis, negu menachinono) [116].

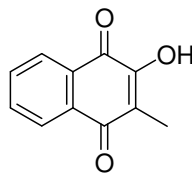
Chlorobiumchinono, kaip žaliųjų sierabakterių bakteriochlorofilo c sužadavimo slopiklio, vaidmuo aerobinėmis sąlygomis patvirtintas eksperimentiškai. Žaliųjų siūlinių bakterijų *Chloroflexus aurantiacus*, neturinčių chlorobiumchinono, BChl c fluorescencija ir blyksnio sužadinta citochromo c oksidacija buvo nuslopintos, įdėjus į terpę jo analogų, tirpių vandenyje nedidelėmis koncentracijomis, tačiau pakankamai hidrofobiškų kad galėtų koncentruotis hidrofobinėje aplinkoje. 5,4 μM BChl c fluorescencijai susilpninti 50%, esant terpėje sveikų bakterijų, užteko 0,6 μM šikonino, 0,9 μM 5-hidroksi-1,4-naftochinono arba 4 μM 2-acetil-3-metil-1,4-naftochinono. Pats chlorobiumchinonas ir filochinonas agreguoja vandenyje, ir jų reikalinga koncentracija buvo virš 200 μM. BChl a fluorescencijai nuslopinti iki tokio pat lygio reikėjo 25-100 kartų didesnių naftochinonų koncentracijų. Tai aiškinama jo sunkesniu pasiekimu dėl susirišimo su baltymu ir mažesne molekulių agregacija, negu BChl c, per kurią sklinda sužadimas [117].

Chlorobiumchinono surasta ir tarp parazitinių pirmuonių *Leishmania donovani* kvėpavimo chinonų. Jį suardžius artimaisiais UV spinduliais, membranos praranda savo elektrono transporto aktyvumą. Jis perneša elektroną tarp citoplazmoje esančio reduktoriaus ir deguonies, kaip ir α-lipoinė rūgštis. Sintezuotos chlorobiumchinono ir sfingoidinių bazių ar spermino Schiff bazės atstato prarastą α-lipoinės rūgšties aktyvumą apšvitintose ląstelėse. Chlorobiumchinono inaktyvacija sumažina deguonies paėmimą citoplazminėje membranoje. Šių pirmuonių genų analizė kelia įdomių klausimų apie jų evoliucinės kilmės bendrumą su augalais ir bakterijomis [118].

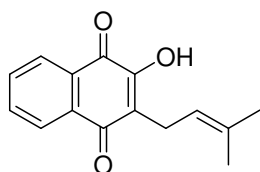
Grupė svarbių gamtinių 1,4-naftochinonų turi –OH grupę prie C2 atomo. Tai lavsonas, ftiokolis, lapacholis, niuboldiachinonas, streptokarbonas ir duniolis (5 schema).



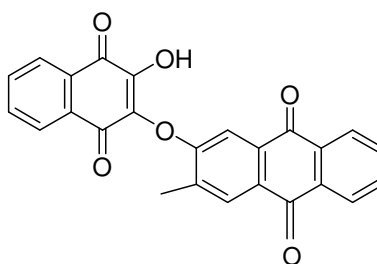
Lavsonas



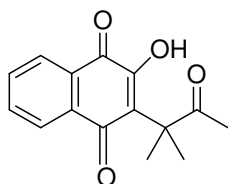
Ftiokolis



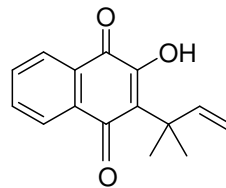
Lapacholis



Niuboldiachinonas



Streptokarbonas



Duniolis

5 schema. Biologiškai svarbių 2-hidroksi-1,4-naftochinonų struktūros.

Lavsonas yra nuo seno plačiai naudojamų plaukų dažų chna, gaunamų iš augalo *Lawsonia inermis* L., komponentas. Azijoje chna naudojama laikinų tatuiruočių piešimui ir nagų dažymui. Manoma, kad lavsonas gali būti kartais chna sukeltos hemolitinės anemijos priežastis. Palyginti neseniai jo citotoksiškumas ištirtas, naudojant *Escherichia coli* kamienus, ekspresuojančius žinduolių katalazės geną iš pelių, turinčių ir neturinčių

aktyvios katalazės. Taip pat naudoti Ames mutageniškumo testai ir H_2O_2 generavimo tyrimai. Nustatyta, kad lavsonas fosfatiniame buferyje nežymiai generuoja H_2O_2 , bet Ames testai mutageniškumo neparodė. *E. coli* mutantų augimas buvo slopinamas priklausomai nuo dozės. Nustatyta, kad juos nuo lavsono saugo antioksidantai, metalų chelatoriai ir nedidelės NADH-chinonreduktazės induktoriaus kapsaicino koncentracijos. *L. inermis* lapai nėra toksiški, bet kai kurie iš tirtų komercinių čna preparatų turėjo toksiškumą. Manoma, kad lavsono toksiškumas reiškiasi per O_2^- , H_2O_2 ir OH^- generaciją [119]. Lavsonas gali būti naudojamas kaip žaliava cheminėje sintezėje. Pavyzdžiui, Hooker kondensacijos būdu prie C3 atomo prijungiami aldehidai [120].

Ftiokolis priskiriamas vitamino K₃ šeimai, bet jo fotocheminiai dimerai pasižymi aktyvumu prieš vitaminą K. Kaip anksčiau minėta, menadionas inhibuoja rūgštinę fosfatazę, dalyvaujančią vėžinėje ląstelių transformacijoje. Manoma, kad menadionas tai atlieka kovalentiškai jungdamasis prie fosfatazės per C3 atomą. Šią fosfatazę inhibuoja ir ftiokolis, nors C3 pozicijoje turi $-CH_3$ grupę ir kovalentiškai jungtis negali. Galimas nekovalentinis prisijungimas per vandenilinį ryšį ir sanglaudos sąveiką tarp aromatinių grupių. Ftiokolio kristalų rentgenostruktūriniai tyrimai tai patvirtina [114].

Lapacholis yra vienas pagrindinių aktyviųjų junginių raudonojoje lapačo arbatoje, gaunamoje iš Amazonės miškų medžio *Tabebuia impetiginosa* vidinės žievės dalies ir šerdies. Ši arbata nuo seno naudojama vietinėje medicinoje kaip vaistas nuo bakterijų, grybelių ir pirmuonių sukeltamų infekcijų, skrandžio sutrikimų ir vėžio. Farmakologiniai tyrimai patvirtino lapacholio aktyvumą prieš bakterijas *Helicobacter pylori*, sukeliančias skrandžio opas, ir patogeninius pirmuonis tripanosomas. Jis slopina žmogaus keratinocitų augimą ir gali būti naudojamas kaip vaistas nuo žvynelinės. Duomenys apie lapacholio priešvėžinį aktyvumą prieštaringi. Klinikiniai tyrimai parodė ir tam tikrą lapacholio toksiškumą, manomai dėl vitamino K ciklo inhibicijos [121,122]. Antibakterinis lapacholio aktyvumas galimai

reiškiasi dėl oksidacinio fosforilinimo nutraukimo [123]. Iširta lapacholio pritaikymo parazitus pernešančių moliuskų naikinimui galimybė [124].

Niuboldiachinonas, turintis sujungtus naftochinono ir antrachinono žiedus, yra geltonas pigmentas iš Afrikos augalo *Newbouldia laevis*, vartojamo afrikiečių liaudies medicinoje nuo viduriavimo ir dizenterijos. Eksperimentiškai patvirtinta, kad jo aktyvumas prieš patogenines mieles *Candida gabrata* ir bakterijas *Enterobacter aerogenes* viršija antibiotikų nistatino ir gentamicino aktyvumą 13 ir 24 kartus, bet prieš gramteigiamas bakterijas efektyvus mažiau. Maliariją sukeliančio pirmuonio *Plasmodium falciparum* augimas *in vitro* slopinamas vidutiniškai, kaip ir lapacholiu [125].

Streptokarponas ir duniolis yra pigmentai iš raudonai žydinčio augalo *Streptocarpus dunnii*, augančio Afrikos pietrytinėje dalyje, naudojamo hibridinių gėlių išvedimui. Šios medžiagos pasižymi insekticidinėmis ir fungicidinėmis savybėmis, ir yra antioksidantai. Šių junginių savybėms yra svarbus ketvirtinis anglies atomas jų šoninėse grandinėse. Sukurta streptokarpono cheminės sintezės iš lavsono metodika [126].

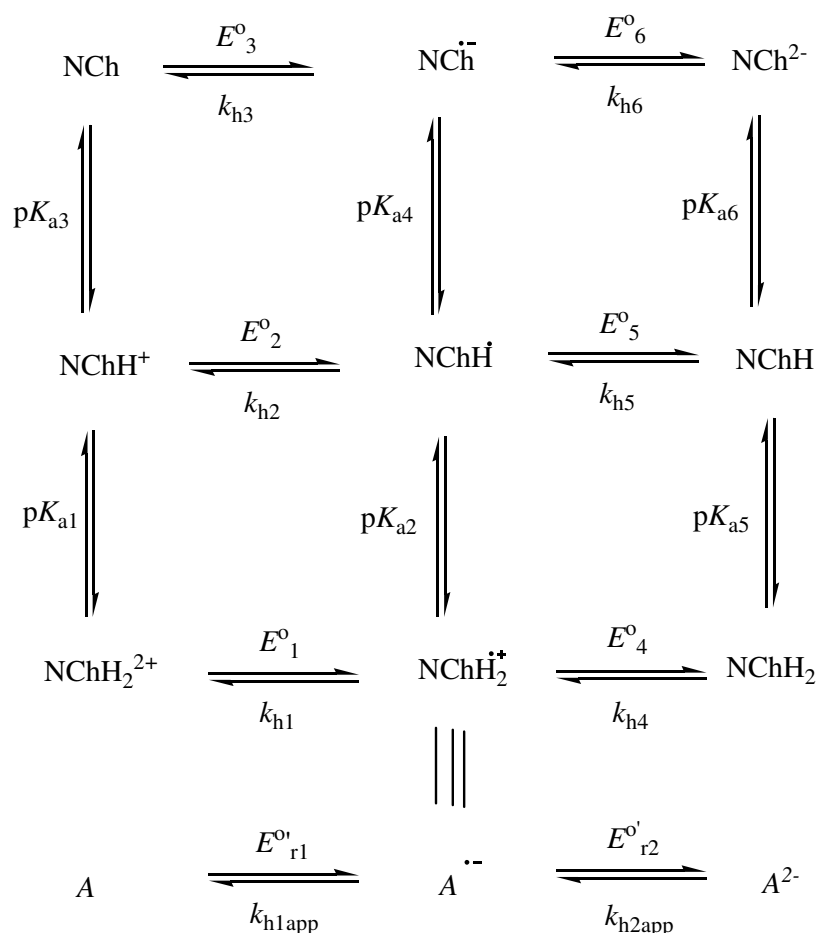
1.2. Naftochinonų redokso procesai

Filochinonui ir menachinonui dalyvaujant elektrono pernašoje fotosistemoje ir bakterijų kvėpavimo grandinėse, vyksta aktyviosios šių molekulių dalies – 1,4-naftochinono – redokso virsmai. Šie virsmai sąlygoja ir kitų naftochinono darinių toksiškumą: jų metu susidaro „aktyviojo deguonies“ formos, veikiančios kaip stiprūs oksidantai ir žalojančios ląstelės struktūras. Kitas toksiškumo mechanizmas – naftochinonų, kaip stiprių elektrofilų, vykdomas audinių komponentų arilinimas [113]. Tiriamų junginių redokso procesų svarba sąlygoja būtinybę gerai suprasti jų mechanizmus.

Sąveikoje su protolitiniais tirpikliais naftochinono (NCh) redokso virsmas eksperimento sąlygomis yra pusiau grįžtama tiesioginė dviprotonė ir dvielektronė reakcija:



Tokio tipo reakciją teoriškai ištyrė Laviron [127,128]. Padarius prielaidą, kad protonavimas yra pusiausvyras, o disproporcionacija ir dimerizacija nevyksta, sukurta devynianarė schema, apimanti visus galimus tarpinius produktus (6 schema).



6 schema. Naftochinonų redokso virsmai pagal [127,128].

Šiuo atveju reakcija vyksta kaip dvielektronis procesas, apibūdinamas dviejų heterogeninių greičio konstantų, priklausančių nuo pH ir individualių reakcijų redokso potencialų skirtumų. Kai nežinomos pK_a vertės, reakcijų seka, elementariųjų elektrono pernašos reakcijų redokso potencialų skirtumai ir pereinamieji potencialai, susiję su termodinamika, ir $2e^-$, 2H^+ reakcijos sistemos kininės charakteristikos, teisingai nustatyti dviejų monoelektroninių

žingsnių heterogenines greičio konstantas neįmanoma. Kaip alternatyva eksperimentiškai nustatoma bendra dvielektronės reakcijos heterogeninė greičio konstanta. Tam naudojamas Laviron sukurtas metodas [129] bus aprašytas vėliau, apžvelgiant kitų autorių atliktus panašius darbus ir šio darbo rezultatų aptarimo skyriuje.

Gyvoje ląstelėje naftochinonus redukuoja flavofermentai, geležies-sieros baltymai ir fotosintezės reakcijos centrai. Redukcija gali būti vienelektronė, mišri vieno ir dviejų elektronų ir dvielektronė. Flavofermentų vykdoma vienelektronė redukcija vyksta pagal „išorinės sferos elektrono pernašos“ modelį. Jos metu susidaro nestabilūs semichinonai, kurie fiziologiniame pH reaguoja su molekulinio deguonimi ir sukuria „aktyviojo deguonies“ formas. Dvielektronės redukcijos metu susidaro hidronaftochinonai. Geriausiai ištirtas NAD(P)H:chinonoksidoreduktazės veikimas. Neutraliame pH ši reakcija gali būti traktuojama kaip hidrido (H^-) ir protono (H^+) pernaša. Hidrido pernaša gali vykti vienu ir trimis žingsniais (e^- , H^+ , e^-). Greita dvielektronė redukcija gali apeiti vienelektronį procesą ir būti laikoma naftochinonų detoksikacija [113].

Fermentinės naftochinonų redukcijos ir oksidacijos greičiai priklauso nuo jų erdvinės struktūros, įtakojamos pakaitalų, prijungtų prie 1,4-naftochinono žiedų sistemos. Pavyzdžiui, metilo grupė, prijungta prie C2 atomo, du kartus pagreitina ir redukciją, ir oksidaciją, hidroksilo grupė toje pačioje padėtyje sulėtina redukciją apie 40 kartų ir pagreitina oksidaciją apie 10 kartų, amino grupė, prijungta ten pat, sulėtina redukciją 4 kartus ir pagreitina oksidaciją taip pat apie 10 kartų. Tai lemia skirtingą šių junginių toksiškumą *in vitro* ir *in vivo* [113].

Minėti tyrimai atlikti daugiausia tirpaluose. Šiame disertaciniame darbe mėginta ištirti naftochinono darinių, struktūra artimų natūraliam vitaminui K, redokso virsmus sistemoje, panašioje į biologinę membraną, per kurią gamtoje vyksta elektrono pernaša. Tai savitvarkiai (metil)1,4-naftochinono alkiltiolinių darinių monosluoksniai ant metalo paviršiaus. Monosluoksnių storį ir vidinę struktūrą lemia prie naftochinono prijungtų šoninių grandinių ilgiai ir jose

įterptos funkciškai aktyvios grupės (-NH-, -COO- ir -CONH-), apsprendžiančios skirtingą sąveiką tarp molekulių monosluoksnyje. Monosluoksnių struktūrai turi įtakos ir skirtinga tirpalų, iš kurių jie formuojami, koncentracija, nulemianti skirtingą junginių paviršinę koncentraciją ir konformaciją.

1.3. Monosluoksniai ant elektrodo paviršiaus

Tiriant elektrono pernašą biologinėse sistemose, dažnai naudojami chemiškai modifikuoti elektrodai. Tai elektroaktyvių (biomimetinių) medžiagų monosluoksniai ar storesnės plėvelės ant elektrai laidžių substratų. Tokios dangos keičia substratų elektrochemines savybes, pavyzdžiui, cianidai ant platinos didina vandenilio viršįtampį ir praplečia elektrodo diapazoną į neigiamą pusę, o alkaloidai ir baltymai ant gyvsidabrio jį mažina. Adsorbuoti sluoksniai gali pakeisti elektrono pernašos greitį fazių riboje ir pH elektrodo paviršiuje. Chemiškai modifikuoti elektrodai pritaikomi (bio)jutikliuose, elektrocheminėse celėse ir baterijose. Medžiagos, keičiančios spalvą oksidacijos-redukcijos reakcijų metu, pritaikomos „protinguose“ languose ir veidrodžiuose, vaizduokliuose. Modifikuojantys sluoksniai saugo substratus nuo korozijos ir cheminių atakų vartojimo metu. Elektrodai, modifikuoti įvairių medžiagų monosluoksniais, vartojami seniau, negu storesnės polimerinės plėvelės ir neorganiniai sluoksniai [130].

Monosluoksniai formuojami ant substratų, atsparių mechaniniam ir cheminiam poveikiui, kurie ir būdami svarūs vartojami kaip elektrodai: metalų, ypač aukso, anglies ir puslaidininkių, pavyzdžiui, SnO₂. Prieš monosluoksnių formavimą substratai poliruojami, valomi chemiškai ir elektrochemiškai. Kai reikalingas ypatingai lygus paviršius, naudojami monokristalinės struktūros metalai ir plonos metalų plėvelės, užgarintos ant specialiai paruošto stiklo, silicio ar žėručio. Šiurkštus metalinis elektrodas, turintis didesnę paviršiaus plotą, gaunamas jį elektrochemiškai ciklinant arba pritvirtinant nanodaleles. Ant paruošto paviršiaus monosluoksniai formuojami trimis mechanizmais:

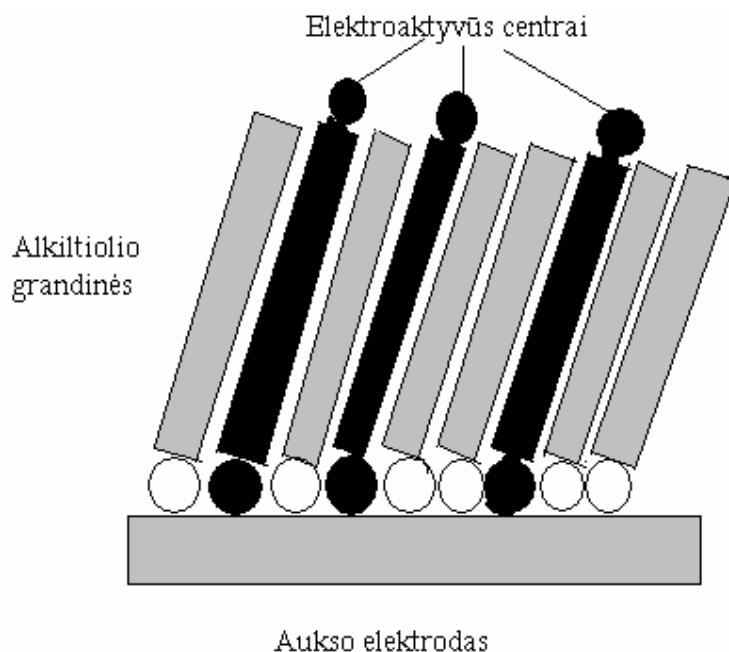
negrįžtama adsorbicija, kovalentiniu prijungimu ir savaiminiu susirinkimu [130].

Negrįžtama adsorbicija įvyksta tada, kai substrato paviršiaus aplinka medžiagoms energetiškai palankesnė, negu tirpalo. Pavyzdžiui, sieros turinčios medžiagos tvirtai laikosi ant metalų paviršiaus dėl stiprios metalo-sieros sąveikos. Gyvsidabrio elektrodą įmerkus į baltymų, turinčių cistino ar sieros, pavyzdžiui, jaučio serumo albumino, nedidelės koncentracijos ($< 1 \mu\text{M}$) tirpalą, ant elektrodo susiformuoja jų monosluoksnis. Ant metalo ir anglies paviršių stipriai adsorbuoja kai kurie jonai, pavyzdžiui, halidai, rodanidai, cianidai, ir dauguma organinių medžiagų, ypač turinčių aromatinius žiedus, dvigubas jungtis ir ilgas angliavandenilines grandines. Pavyzdžiui, 9,10-fenantrachinonas formuoja monosluoksnį, bazine plokštuma jungdamasis prie pirolizinio grafito elektrodo, įmerktu į jo tirpalą 1 M HClO_4 . Elektrocheminiai tyrimai parodė $37 \mu\text{C krūvi/cm}^2$ elektrodo paviršiaus [131]. Esant dvielektronei oksidacijos-redukcijos reakcijai, tai atitinka $1,9 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ arba $1,1 \times 10^{14}$ molekulių/cm² paviršinę koncentraciją. Metalų jonai paprastai adsorbuoja silpnai, bet juos galima stipriai prijungti per adsorbuotus anijonus, atliekančius ligando funkciją.

Norimą junginį galima stipriau pritvirtinti prie paviršiaus per kovalentinę ryšį tarp jo ir paviršinių grupių. Šiose procedūrose dažnai naudojami organosilanai ir kiti jungiantieji agentai. Paviršinės grupės dažniausiai formuojamos, veikiant substratą oksidacine reakcija. Po to paviršius veikiamas jungiamuoju agentu ir pageidaujama junginiu. Taip prie elektrodo pritvirtinami ferocenai, viologenai ir metalų (Ru, Os, Fe) bipyridinai. Jų buvimą ant substrato rodo elektrocheminis atsakas [132,133,134].

Ant substratų, pavyzdžiui, SnO_2 , paviršių gali būti pernešti paviršinio aktyvumo medžiagų monosluoksniai, susiformavę vandens-oro fazių riboje (Langmuir-Blodgett plėvelės) [135]. Monosluoksnį formuoja junginiai, turintys elektroaktyvią galvutę, pavyzdžiui, viologeno, ir ilgagrandžių angliavandenilių „uodegas“. Alternatyva Langmuir-Blodgett plėvelėms yra savitvarkiai monosluoksniai, savaime susiformuojantys ant metalo (dažniausiai aukso)

elektrodų, įmerktų į sieros organinių junginių (dažniausiai tolių), turinčių ilgagrandes alkilų grupes, tirpalus. Tolių galvutės tvirtai prisijungia prie aukso, o lateralinė sąveika tarp gretimų alkilo grandinių formuoja tvarkingą struktūrą. Išsitiesusios lygiagrečios grandinės pasvirusios tam tikru kampu paviršiaus statmens atžvilgiu (1 pav.). Savitvarkiai alkilsiloksano monosluoksniai gali būti suformuoti, veikiant paviršius, turinčius hidroksilo grupes, ilgagrاندžiais alkiltrichlorsilonais [130].



1 pav. Adsorbuotas alkantiolių monosluoksnis, turintis panašių molekulių su prijungtomis elektroaktyviomis grupėmis, laikomomis fiksuotu atstumu nuo elektrodo paviršiaus.

Siekiant ištirti elektrono pernašą, kurioje dalyvauja vitaminai K, monosluoksnių formavimui darbe buvo sintezuoti biomimetiniai (2-metil)-1,4-naftochinono dariniai, turintys skirtingo ilgio alkiltiolines grandines su įterptomis skirtingomis funkcinėmis grupėmis, prijungtomis prie žiedo C3 pozicijoje. Monosluoksnių redokso ir struktūrinės savybės tirtos tradiciniais elektrocheminiais ir paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos (PSRS)

spektroskopijos metodu. Žemiau kiek plačiau aptariamos PSRS metodo ypatybės ir teikiamos galimybės.

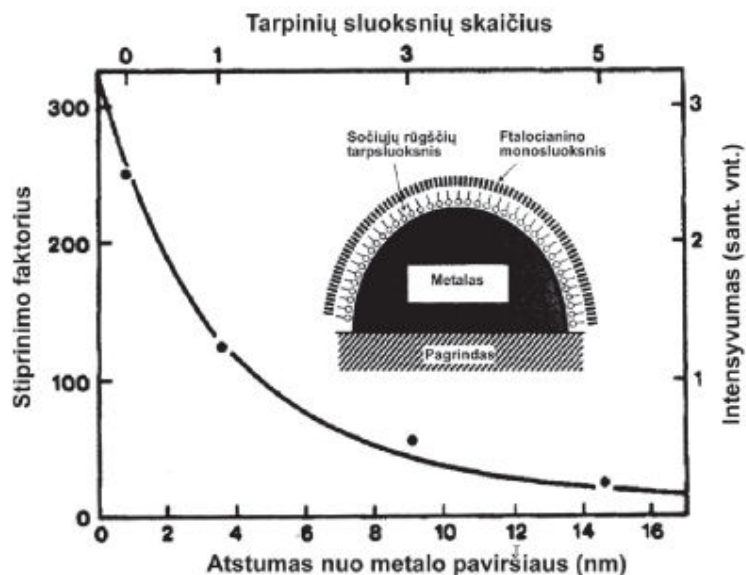
1.4. Savitvarkių monosluoksnių apibūdinimas paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos metodu [136]

Ramano spektroskopijoje tiriama medžiaga yra sužadinama fotonų srauto, ir detektuojamas atsispindėjęs srautas. Dalis fotonų, sąveikaudami su medžiagos elektronais, gauna arba netenka energijos kiekio, atitinkančio virpesių šuolio energiją $h\nu_{vib}$. Tai vadinama Ramano efektu. Sužadinančio ($h\nu_0$) ir atsispindėjusio [$h(\nu_0 - \nu_{vib})$] fotonų energijos skirtumai (cm^{-1}) sudaro molekulės virpesių spektrą. Įprastinėje Ramano spektroskopijoje tik maždaug vienas iš 10^8 fotonų virsta Ramano fonu, procesas įvyksta per 10^{-14} s, be to, molekulės virpesiai „matomi“ ne tiesiogiai, o per elektronų debesėlį, todėl Ramano sklaida laikyta neefektyviu tyrimo metodu. Požiūris pasikeitė, atradus Ramano rezonansą (RR), kai sužadinančio fotono energija pasiekia elektrono šuolio lygį, ir atsakas sustiprėja iki 10^6 kartų, ir paviršiaus sustiprintą Ramano sklaidą (PSRS). Medžiagų adsorbicija ant Ag, Au ir Cu paviršių sustiprina atsaką iki 10^6 , o ant pereinamųjų metalų – 10^2 - 10^4 kartų. Pavienės molekulės adsorbavus ant metalų nanodalelių, stiprinimas siekia 10^{14} kartų. Šį efektą sąlygoja du mechanizmai: elektromagnetinis ir cheminis. Elektromagnetinis mechanizmas – tai elektromagnetinio lauko sustiprėjimas prie metalo nelygumų (lokalizuotas paviršiaus rezonansas), o cheminis – tai rezonansinio tipo efektai dėl molekulės sąveikos su metalo paviršiumi (krūvio pernaša). Elektromagnetinio mechanizmo indėlis svarbesnis, cheminis sustiprina atsaką tik 10-100 kartų. Šiuolaikinė paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija puikiai tinka savitvarkių monosluoksnių, chemiškai adsorbuotų ant metalo paviršiaus, struktūros tyrimui. Pasiektas submonosluoksninis jautris: galima ištirti monosluoksnių vidinę struktūrą, nutolusią skirtingu atstumu nuo metalinio elektrodo paviršiaus.

Adsorbuotų ir tirpale esančių molekulių spektrų skirtumus paaiškina paviršiaus atrankos taisyklės. Lazerio apšviesta molekulė, esanti ant plokščio paviršiaus, yra veikiamą dviejų spindulių: krintančio ir atsispindinčio. Veikiant lokaliai elektros laukui, molekulė poliarizuojasi, ir indukuojamas dipolis, stiprinantis Ramano sklaidą. Ryšį tarp lazerio spindulių ir molekulės spinduliavimo elektros laukų apibūdina molekulės poliarizuojamumo tenzorius, kurį galima pavaizduoti 9 komponentų matrica:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}. \quad (5)$$

$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ ir $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$, todėl tik šeši tenzorius komponentai yra nepriklausomi. Adsorbuotos molekulės Ramano sklaidos intensyvumas tiesiogiai susijęs su tenzorius išvestine paviršiaus statmens atžvilgiu. Jos įvertinimui koordinatės x ir y pasirenkamos lygiagrečios paviršiui, o z – statmena, ir nustatoma adsorbuotos molekulės ir metalo atomų komplekso taškinė simetrijos grupė. Tai leidžia nustatyti, kurie virpesiai bus aktyviausi, formuojant Ramano sklaidą, ir apytikriai numatyti atskirų modų santykinį stiprinimą. Labiausiai stiprinami virpesiai, atitinkantys pilnai simetrinį statmeną komponentą α_{zz} , juos seka nepilnai simetriniai virpesiai, atitinkantys komponentus α_{zx} ir α_{zy} , o mažiausiai stiprinami virpesiai, vykstantys xy plokštumoje (α_{yx} , α_{xx} ir α_{yy}). Tokių pačių tirpale esančių molekulių simetrija aukštesnė, negu adsorbuotų ant paviršiaus. Elektromagnetinio mechanizmo sąlygojamam atsako stiprinimui molekulės adsorbcija nėra būtina, tačiau, tolstant nuo paviršiaus, stiprinimas sparčiai silpnėja. Stiprinimo faktoriaus formulėje šį silpnėjimą apibūdina narys $[r/(r+d)]^{12}$, kuriame r yra sferoidinės metalo nanodalelės spindulys, o d – atstumas iki paviršiaus. Šią teoriją patvirtino bandymai su ftalocianino dažų monosluoksniais, atskirtais nuo Ag nanodalelių skirtingo storio riebiųjų rūgščių sluoksniais (2 pav.).



2 pav. Apskaičiuoto pagal elektromagnetinio mechanizmo teoriją ir eksperimentiškai nustatyto PSRS atsako stiprinimo priklausomybė nuo atstumo tarp Ag sferoido paviršiaus ir ftalocianino monosluoksniu. Keičiamas riebiųjų rūgščių tarpinių sluoksnių skaičius. $\lambda_L = 514,5$ nm.

PSRS yra plačiai naudojama alkiltolių savitvariais monosluoksniais modifikuotų metalų paviršių tyrimuose. Alkiltolių molekulės sudaro trys dalys: paviršiaus aktyvi SH grupė, alkilo grandinė ir galinė funkcinė grupė (žiūr. 1pav.). Galima gauti informacijos apie visas šias dalis. Alkilų grandinių konformacija ir sąveika tarp jų analizuojama, naudojantis žymenimis, gautais iš temperatūrinių Ramano spektrų tyrimų. Pavyzdžiui, 1-oktadekantiolio [HS-(CH₂)₁₇-CH₃] kietoje būsenoje grandinės yra *trans* konformacijoje, kurią atspindi keturios Ramano modos: $\nu(\text{C-S})_T$ (744 cm⁻¹), $\nu(\text{C-C})_T$ (1061 cm⁻¹), $\nu(\text{C-C})_T$ (1103 cm⁻¹) ir $\nu(\text{C-C})_T$ (1129 cm⁻¹). Perėjus į skystą būseną, atsiranda *gauche* konformacija, kurią rodo smailės $\nu(\text{C-S})_G$ (655 cm⁻¹) ir $\nu(\text{C-C})_G$ (1078 cm⁻¹). Adsorbuoto ant paviršiaus oktadekantiolio spektruose vyrauja $\nu(\text{C-C})_T$ smailės, o $\nu(\text{C-C})_G$ neregistruojamos. Tai rodo grandinių konformaciją monosluoksniu viduje, artimą kietai būsenai. Grandinės dalyje S-C-C atsirandančius *gauche* defektus rodo $\nu(\text{C-S})_G$ smailė.

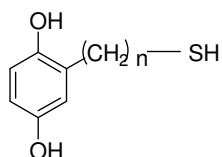
Alkiliolių cheminę adsorbciją ant metalų paviršių tiesiogiai rodo smailės ties 2570 cm^{-1} , kuri kietame būvyje rodo S-H jungties valentinius virpesius, išnykimas, ir smailės $250\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ srityje, rodančios Me-S virpesius, atsiradimas. Be to, $\nu(\text{C-S})_G$ ir $\nu(\text{C-S})_T$ modų bangos skaičius sumažėja $20\text{-}40\text{ cm}^{-1}$. Tai rodo C-S jungties elektroninio tankio ir virpesių dažnio sumažėjimą. Oktadekantioliui adsorbavusis ant Ag, šis sumažėjimas ryškesnis, negu ant Au. Tai lemia labiau joninė Ag-S jungtis. C-S jungties ir alkilų grandinių orientaciją paviršiaus atžvilgiu galima nustatyti, lyginant smailių $I_{\text{C-S}}/I_{\text{C-H}}$ ir $I_{\text{C-C}}/I_{\text{C-H}}$ santykinius intensyvumus. C-S jungtis ant Au beveik lygiagreti paviršiui, o ant Ag artimesnė statmenai.

Jei monosluoksnis suformuotas iš redokso aktyvių molekulių, PSRS galima panaudoti elektrono pernašos reakcijų tyrimui. Žinant atskirų reakcijoje dalyvaujančių ir susidarantių medžiagų spektrus, galima nustatyti formalųjį redokso potencialą. Tai atliekama, laipsniškai keičiant elektrodo potencialą, ir lyginant oksiduotų ir redukuotų medžiagų modų santykinius intensyvumus. Formalųjį potencialą atitinka taškas, kuriame jie lygūs. Be to, PSPR pagalba galima identifikuoti negrįžtamos reakcijos tarpinius produktus (radikalus).

Apibendrinant galime sakyti, kad pagrindiniai PSRS privalumai yra molekulinis specifiškumas, galimybė naudoti vandeninius tirpalus ir dirbti žemų dažnių srityje ($100\text{-}450\text{ cm}^{-1}$). Visi atsako stiprinimo aspektai, pavyzdžiui, nevienodas skirtingų medžiagų stiprinimas, dar nėra aiškūs ir reikalauja kvantinės chemijos skaičiavimų. Derindami PSRS su elektrocheminiais metodais, galime tyrinėti biochemijoje ir biofizikoje reikšmingų ar biomimetinių medžiagų monosluoksnius, adsorbuotus ant paviršių, jų struktūrą ir elektrono pernašos savybes. Paminėtinas PSRS derinimas su mikroskopiniais metodais ir pradami pavienių biologinių molekulių tyrimai.

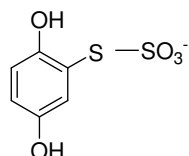
1.5. Chinonų alkiltolių savitvarkių monosluoksnių tyrimai

Šioje dalyje apžvelgsime literatūrą apie chinoninių junginių (hidro-, nafto- ir antrachinonų) alkiltolių savitvarkių monosluoksnių tyrimus. Daugiausia yra paskelbta darbų apie hidrochinonu besibaigiančius monosluoksnius (7 schema).

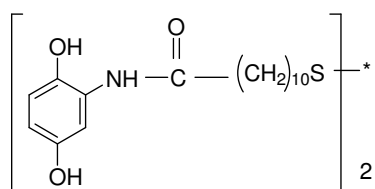


$$n = 0, 1, 4, 6, 8, 10, 11$$

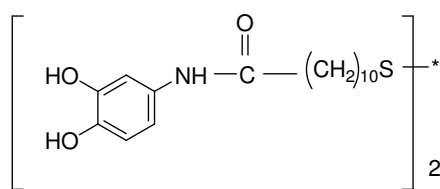
2-(*n*-merkaptalkil)hidrochinonas



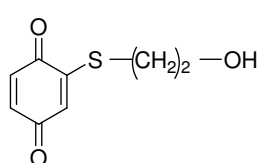
Hidrochinono tiosulfatas



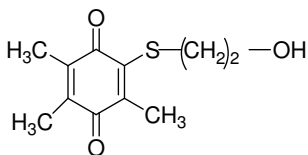
11,11'-Ditiobis[*N*-(2,5-dihidroksifenil) undekanamidas]
(Hidrochinono darinys)



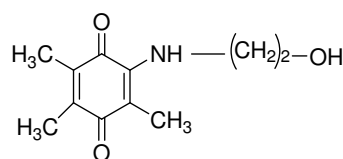
11,11'-Ditiobis[*N*-(3,4-dihidroksifenil) undekanamidas]
(Katecholio darinys)



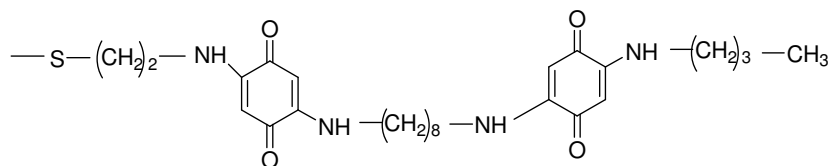
2-Etanoltio-1,4-benzochinonas



3,5,6-trimetil-2-etanoltio-1,4-benzochinonas



3,5,6-trimetil-2-etanolamino-1,4-benzochinonas



Bisdiaminobenzochinonu diada

7 schema. Chinoninių junginių, naudotų formuojant monosluoksnius, struktūros.

1996 m. publikuotas Ye ir bendradarbių straipsnis [43] apie 2-(11-merkaptoundecil)hidrochinono (7 schema) savitvarkių monosluoksnių tyrimus Fourier transformacijos infraraudonųjų spindulių atspindžio-sugerties spektroskopijos (FT-IRASS) metodu.

Preliminariniai ciklinės voltamperometrijos matavimai 0,1 M HClO₄ tirpale parodė hidrochinono oksidaciją į benzochinoną ir benzochinono redukciją į hidrochinoną. Atstumas tarp smailių (0,58 V pagal grįžtamąjį vandenilio elektrodą prie 100 mV/s) daug didesnis, negu trumpesnių junginių (<0,1 V merkaptohidrochinono, 2,5-dihidroksibenzilmerkaptano, 2,5-dihidroksi-4-metilbenzilmerkaptano, apie 0,3 V 2-(8-merkaptooktil)hidrochinono). Tai rodo lėtą oksidacijos-redukcijos reakciją. Iš ciklinės voltamperogramos apskaičiuota paviršinė koncentracija (apie $5,5 \times 10^{10}$ mol/cm²) atitinka vieną adsorbuotą junginio molekulę 3,7 aukso atomams.

FT-IRASS spektrai, užrašyti 3200-1100 cm⁻¹ dažnių srityje, kai elektrodo potencialas 1,0 V, ir visos galinės monosluoksniu grupės turi būti benzochinono formoje, turėjo aiškias smailes 1700-1100 cm⁻¹ srityje p-poliarizuotoje šviesoje, o esant s-poliarizacijai, smailių neregistruota. Tai rodo jų priklausomybę adsorbuotam monosluoksniui. Smailių neregistruota, kai potencialas žemesnis, negu 0,6 V, ir oksiduotų hidrochinono grupių nėra. Didinant potencialą, jų intensyvumas didėjo ir pasiekė įsotinimą ties 1,0 V, kai monosluoksniu pilnai oksiduotas. Trys aukštyn nukreiptos smailės ties 1508, 1456 ir 1206 cm⁻¹ turi atitikti hidrochinono formos sugertį. Remiantis senesniais darbais, smailės ties 1508 ir 1456 cm⁻¹ priskirtos benzeno žiedo, o ties 1206 cm⁻¹ – hidrochinono C-O jungties valentiniams virpesiams. Žemyn nukreiptos smailės ties 1660, 1600 ir 1303 cm⁻¹ atitinka oksiduotą formą. Labai intensyvi smailė ties 1660 cm⁻¹ yra priskirta chinono C=O jungčiai, ties 1600 cm⁻¹ – žiedo C=C, o ties platesnė smailė 1303 cm⁻¹ – C-C virpesiams.

Chinono oksidacijos-redukcijos reakciją sudaro mažiausiai du elementarūs žingsniai: elektrono pernaša ir protonavimas. Atstumo tarp ciklinės voltamperogramos smailių sumažėjimas beveik iki nulio šarminiame

tirpale rodo, kad rūgštiniame tirpale greitį limituojanti stadija yra monosluoksniu galinės chinono grupės protonavimas. Oksidacijos laipsnį prie skirtingų elektrodo potencialų gali rodyti IR smailės ties 1660 cm^{-1} , atitinkančios chinono C=O virpesius, santykinis intensyvumas, palyginus su intensyvumu prie 1,2 V. Elektrochemijos bandymuose nustatyta, kad oksidacija pasiekia 50% prie 0,81 V pagal grįžtamąjį vandenilio elektrodą. Užrašius FT-IRASS spektrą, praėjus penkioms minutėms nuo potencialo pakėlimo nuo 0 V, 50% oksidacija nustatyta prie 0,64 V. Skirtumas 0,17 V. Elektrochemiškai nustatyta, kad redukcija pasiekia 50% prie 0,21 V. Pagal IR spektrą, užrašytą po penkių minučių nuo potencialo sumažinimo nuo 1,2 V, redukcija pasiekia 50% prie 0,48 V. Skirtumas 0,27 V. Šie rezultatai rodo, kad redukcijos procesas lėtesnis, negu oksidacijos.

Kitaip, negu feroceno alkiltolių monosluoksniuose, aiškių smailių srityje tarp 3200 ir 2800 cm^{-1} , atitinkančių C-H valentinius virpesius, neužregistruota. Šių smailių intensyvumas sumažėja, kai galinės monosluoksniu feroceno grupės oksiduojamos iki fericino katijono ir pakinta alkilo grandinių orientacija. Skirtumai aiškinami oksiduotos chinono grupės neutralumu ir skirtingo dydžio asocijuotais jonais: prie feroceno grupės priartėja santykinai dideli anijonai, o prie chinono – tik protonai. CaF_2 langelį pakeitus ZnSe pusrutuliu, pastebėta plati žemyn nukreipta smailė ties 1100 cm^{-1} , priskiriama perchlorato jonui tirpale. Jos intensyvumas didėja, slenkant elektrodo potencialą į teigiamą pusę. Tai rodo jonų koncentracijos didėjimą prie elektrodo paviršiaus.

Elektrochemiškai ir spektroskopiškai ištirtas oksidacinis monosluoksniu swardymas. Praplėtus anodinį potencialo skleidimą nuo buvusių 1,1 iki 1,6 V, ciklinėje voltamperogramoje atsiranda anodinė srovė ir paviršiaus oksidų redukcijos smailė ties 1,15 V. Praplėtus skleidimą iki 1,8 V, chinonų redukcijos smailė pasislenka nuo 0,18 iki 0,65 V. Hidrochinono oksidacijos smailė ties 0,76 V prasiplečia. Atstumas tarp smailių sumažėja nuo buvusių 0,58 iki 0,15 V. Tai rodo dalinį monosluoksniu suirimą ir galimą lengvesnį protono priėjimą prie chinono grupės.

Kai elektrodo potencialas viršija 1,4 V, pasikeičia ir p-, ir s-polarizacijoje IRASS spektrai. Pasirodo naujos į viršų nukreiptos smailės ties 2850 ir 2920 cm^{-1} . Smailių, matytų p-polarizacijoje 1700-1100 cm^{-1} srityje, intensyvumas sumažėja, ir atsiranda naujos smailės s-polarizacijos spektre toje pačioje srityje. Nauja labai intensyvi žemyn nukreipta smailė ties 2342 cm^{-1} matoma abiejose polarizacijose, ties 1383 cm^{-1} – tik p-polarizacijoje. Smailės ties 2850 ir 2920 cm^{-1} , matomos abiejų polarizacijų spektruose, priskiriamos tirpale esančių nuirusių fragmentų C-H simetriniams ir asimetriniams valentiniais virpesiams. Smailių pasirodymas s-polarizacijos spektre 1700-1100 cm^{-1} dažnių srityje rodo nuirusių chinono grupių atsiradimą tirpale. Smailė ties 1383 cm^{-1} gali būti priskirta alkilsulfonrūgštis, RSO_3H , susidarant oksidaciškai nutrūkstam Au-S jungčiai, asimetriniams SO_2 virpesiams. Sulfonrūgštis, RSO_2H , susidarymo negalima nei patvirtinti, nei paneigti. Smailė ties 2342 cm^{-1} , matoma abiejų polarizacijų spektruose, priskiriama CO_2 , susidarant pilnai suyrant monosluoksniui, sugerčiai tirpale. Rezultatai rodo, kad pirminė monosluoksniu oksidacinio suirimo stadija yra Au-S jungties nutrūkimas, susidarant RSO_3H . Šios molekulės galimai pasilieka netoli elektrodo ir yra oksiduojamos iki CO_2 .

Tais pačiais 1996 metais publikuotas Sato ir bendradarbių darbas apie 2-merkaptohidrochinono (7 schema) monosluoksniu ant aukso elektrocheminius tyrimus [47]. Matavimai atlikti buferiniuose ir nebuferiniuose tirpaluose plačiame pH intervale (0 – 12,7). Nustatyta oksidacijos-redukcijos potencialo priklausomybė nuo pH (– 60 mV/pH vienetai) rodo 2 elektronų ir 2 protonų reakciją. Atlikti palyginamieji matavimai su laisvu hidrochinonu tirpale ir nemonifikuotu aukso elektrodu. Nustatyta, kad adsorbuoto merkaptohidrochinono redokso potencialas neigiamesnis, negu laisvo hidrochinono. Nebuferiniame neutraliame tirpale matytos dvi redokso bangos, rodančios sudėtingesnę reakciją. Jų atsiradimo priežastis bandyta išaiškinti detalesniais bandymais, įvertinančiais potencialo skleidimo greičio ir protonų koncentracijos įtaką. Pasiūlyta keletas galimų priežasčių. Taip pat ištirta merkaptohidrochinono koncentracijos modifikuojančiame tirpale ir adsorbcijos

laiko įtaka monosluoksnių redokso savybėms. Nustatyta, kad padidinus tirpalo koncentraciją ir prailginus mirkymo laiką, molekulių paviršinė koncentracija monosluoksnyje padidėja, ir redokso potencialas tampa neigiamesnis.

Autoriai Hong ir Park taip pat elektrochemiškai tyrinėjo hidrochinonu besibaigiančius savitvarkius monosluoksnius ant aukso [44,46]. 1999 m. darbe nustatyta elektrono pernašos kinetinių parametrų priklausomybė nuo monosluoksnių sudarančių 2-(n-merkaptotil)hidrochinonų (sutrumpintai $H_2C(CH_2)_nSH$, kur $n = 1, 4, 6, 8$ ir 10) (7 schema) grandinių ilgio [44]. Ciklinėse voltamperogramose akivaizdžiai matoma atstumo tarp oksidacijos ir redukcijos smailių priklausomybė nuo metileno grupių skaičiaus: nuo 20 mV, kai $n = 1$, iki 400 mV, kai $n = 10$). Monosluoksnių paviršinė koncentracija $(4,5-5,6) \times 10^{-10}$ mol/cm² taip pat nežymiai priklauso nuo grandinės ilgio. Ilgesnių molekulių monosluoksniams būdinga didesnė paviršinė koncentracija rodo tvarkingesnę monosluoksnių organizaciją.

Heterogeninės elektrono pernašos greičio konstanta nustatyta Laviron metodu, besiremiančiu $2e^-$ ir $2H^+$ reakcija, kurią galima pavaizduoti devynianare kvadratine schema (6 schema), kai protonavimas yra pusiausvyrinis, o disproporcionavimo ir dimerizacijos nėra. Kinetiniai parametrai nustatomi iš lygčių:

$$E_{pc} = E_c^{0'} - (RT/anF) \ln[anFv_c/RTk_{app}], \quad (6)$$

$$E_{pa} = E_a^{0'} - (RT/(1 - \alpha)nF) \ln[(1 - \alpha)nFv_a/RTk_{app}], \quad (7)$$

kur v_c ir v_a yra potencialo skleidimo greičiai, kiti pažymėjimai – tradiciniai elektro(fiziko)cheminiai. Eksperimentiškai nustatoma formalųjų redokso potencialų $E_c^{0'}$ ir $E_a^{0'}$ priklausomybė nuo $\ln(v)$, kurios neigiamos šakos pasvirimas RT/anF , o teigiamos $RT/(1 - \alpha)nF$. Nustatomos an ir $(1 - \alpha)n$ vertės. Ilgagrandžių junginių katodinis pernašos koeficientas an nežymiai mažesnis už vienetą. Tai galima paaiškinti nedideliu neigiamo formaliojo potencialo pokyčiu. Katodinio α ir anodinio $(1 - \alpha)$ pernašos koeficientų suma artima dviem, kas atitinka reakcijoje pernešamų elektronų skaičių. Įstačius

eksperimentines vertes į lygtis, gaunamos dvi menamos heterogeninės elektrono pernašos greičio konstantos k_{app} , ir apskaičiuojamas jų vidurkis.

Konstanta k_{app} eksponentiškai priklauso nuo atstumo tarp redokso centro ir elektrodo paviršiaus d :

$$k_{app}(\text{prie } d_2) = k_{app}(\text{prie } d_1) \exp [-\beta(d_2 - d_1)], \quad (8)$$

kur β yra elektrono tuneliavimo konstanta. Tai yra supaprastinta lygtis, išvesta, remiantis Marcus teorija. Gibbs energija ir reorganizacijos energija monosluoksniuose turi būti panašios. Konstantą β galima apskaičiuoti iš $\ln(k_{app})$ priklausomybės nuo d . Jei vietoje absoliutaus atstumo imamas metileno grupių skaičius alkilo grandinėje, nustatyta β vertė yra $0,99 \pm 0,06$ CH₂ vienetui. Ji artima vertėms, nustatytoms ankstesniuose bandymuose su elektriškai neaktyviais monosluoksniais ir tirpiomis redokso aktyviomis medžiagomis. Bandyme su naftochinono monosluoksniu gauta mažesnė vertė (0,42), nes naftochinono grupė buvo prijungta per amino grupę, salygojančią monosluoksniu defektus.

2001 m. Hong ir Park aprašyti nuodugesni hidrochinonu besibaigiančių savitvarkių monosluoksnių ant aukso elektrocheminiai tyrimai [46]. Ištirtas didesnis junginių skaičius (H₂Ch(CH₂)_nSH, kur n = 0, 1, 4, 6, 8, 10 ir 12) (7 schema). Monosluoksnių cheminis ir termodinaminis stabilumas patikrintas, juos 2 h elektrochemiškai ciklinant rūgščioje aplinkoje (0,1 M HClO₄). Grandinei ilgėjant, atstumas tarp katodinio ir anodinio potencialų didėja nuo 15 mV, kai n = 1, iki 630 mV, kai n = 12 (prie 100 mV/s). Katodinis potencialas slenka į neigiamą pusę labiau, negu anodinis į teigiamą, ir formalusis redokso potencialas tiesiškai mažėja po 16 mV CH₂ vienetui. Tai aiškinama didesniu benzochinono hidrofobiškumu, negu hidrochinono, ir sunkesne redukcija. Paviršinė koncentracija didėja nuo $3,22 \times 10^{-10}$, kai n = 1, iki $5,75 \times 10^{-10}$ mol/cm², kai n = 12. Struktūros tvarkingumo didėjimas grandinei ilgėjant patvirtintas, matuojant elektrinę talpą. Pliko aukso ji yra 101,7 μF/cm², trumpiausio junginio – 32,50 μF/cm², o ilgiausio – 4,75 μF/cm².

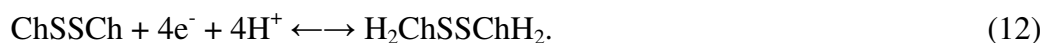
Grandinei ilgėjant, atvirkštinė diferencinė talpa tiesiškai didėja po 0,017 cm²/F, sankirta su ašimi (n = 0) ties 0,006 cm²/F. Pagal Helmholtz teoriją ploto vieneto atvirkštinė talpa lygi $C_d^{-1} = d/\epsilon\epsilon_0$, kur d yra dielektrinės terpės, skiriančios dvi lygiagrečias laidžias plokštes, storis, ϵ – terpės dielektrinė konstanta, o ϵ_0 – vakuumo skvarba. Jei vienai CH₂ grupei tenka 0,13 nm grandinės ilgio, tai hidrochinonu besibaigiančių monosluoksnių ϵ lygi 8,64. Ji daug didesnė, negu alkantiolių monosluoksnių (2,6), bet mažesnė, negu azobenzoną turinčių junginių (13). Minėtas konstantos didumas aiškinamas asimetriška azobenzono grupių π konjugacija. Hidrochinonams taip pat būdinga π konjugacija, bet jie hidrofobiškesni. Struktūros tvarkingumą rodo ir eksperimentas, kurio metu ilgiausiojo junginio monosluoksniš pilnai izoliavo elektrodą nuo tirpale esančio redokso aktyvaus 1 mM Ru(NH₃)₆³⁺.

Ištirta monosluoksnių elektrocheminių savybių priklausomybė nuo modifikuojančio tirpalo koncentracijos. Ją sumažinus nuo 1 mM iki 1 μ M, ciklinės voltamperogramos daug nepasikeitė. Toliau mažinant koncentraciją iki 0,01 μ M, elektrodo padengtumas eksponentiškai mažėja iki $2,6 \times 10^{-12}$ mol/cm² (0,5% buvusio). Atstumas tarp smailių neviršija eksperimento paklaidos (± 5 mV). Tai aiškinama lateralinės sąveikos tarp hidrochinono grupių pranykimu ir greitesniu pusiausvyros nusistovėjimu. Pagal tenkantį paviršiaus plotą molekulės gali būti ir plokščiai orientuotos.

Savybių priklausomybė nuo pH ištirta, naudojant Britton-Robinson buferį, kurio pH kinta nuo 1,3 iki 12,1, ir visuose tirpaluose yra po 0,1 M HClO₄. Terpės pH didėjant, formalusis redokso potencialas tiesiškai mažėja po 58,5 mV pH vienetui. Tai artima Nernst dviejų elektronų ir dviejų protonų proceso vertei (59 mV). ΔE_p , rūgštinėje aplinkoje buvo 100-200 mV, o šarminėje aplinkoje sumažėjo iki 5-20 mV (H₂Ch(CH₂)₄SH). Remiantis Laviron teorine analize, pasiūlyta proceso schema: e⁻, H⁺, e⁻, H⁺ žemuose, H⁺, e⁻, H⁺, e⁻ aukštuose ir e⁻, H⁺, H⁺, e⁻ arba H⁺, e⁻, e⁻, H⁺ vidutiniuose pH verčių intervaluose. Ištirta monosluoksnių elektrocheminė kinetika: nustatytos heterogeninės elektrono pernašos greičio konstantos ir elektrono tuneliavimo

konstanta. Savo verte ($1,04 \pm 0,06$ CH₂ vienetui) ji paklaidų ribose sutampa su pateikta tų pačių autorių ankstesniame straipsnyje.

Autorių Nann ir Urban 2001 m. straipsnis skirtas hidrochinono tiosulfato (7 schema) pritvirtinimui prie aukso anodinės oksidacijos metodu [137]. Ši technika reikalinga mikroprietaisų, turinčių skirtingų medžiagų monosluoksnius ant to paties paviršiaus, kūrimui. Medžiagos adsorbuoja norimoje paviršiaus vietoje, kur anodinis impulsas iš tiosulfatų padaro disulfidus. Elektrochemijos bandymais nustatyta ir kompiuterinio modeliavimo patvirtinta reakcijų vandeniniame hidrochinono tiosulfato tirpale su 0,1 M KCl seka yra tokia:



Pradžioje tiosulfatų oksidacija sukuria tioradikalus, kurie spontaniškai dimerizuojasi į disulfidus ir adsorbuojasi ant elektrodo paviršiaus. Gautas monosluoksnius ištirtas elektrochemiškai. Jo ciklinės voltamperogramos ir jų priklausomybė nuo tirpalo pH nesiskyrė nuo savitvarkio monosluoksniu, susiformavusio iš merkaptohidrochinono 5 mM etanolinio tirpalo per naktį. Monosluoksnį iš tiosulfatų galima pilnai suformuoti per 40 sekundžių (20 impulsų, kurių dydis 600 mV pagal Ag/AgCl, ilgis 200 ms, dažnis 200 mHz). Tokiu pat metodu suformuotas monosluoksnius iš 1,4-naftochinono tiosulfato. Nustatyta, kad skylių plotas jame mažesnis, negu hidrochinono monosluoksnyje.

2005 m. publikuotas Larsen ir Gothelf straipsnis apie mišrių merkaptooktilhidrochinono (7 Schema) ir alkiltolių monosluoksnių ant aukso elektrocheminius tyrimus [138]. Tokiuose monosluoksniuose susilpnėja lateralinė stūmos sąveika tarp redokso aktyvių grupių ir sustiprėja didinančios sluoksniu stabilumą van der Waals traukos jėgos tarp alkilo grandinių. Šiame

darbe ištirta komponentų santykio, alkiltolių grandinių ilgio, bendros modifikacinio tirpalo koncentracijos ir inkubacijos laiko įtaka. Matavimai atlikti 0,1 M H₂SO₄ tirpale. Hidrochinono adsorbiciją ant elektrodo rodė ciklinės voltamperometrijos smailių srovės stiprio tiesinė priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio.

Patvirtinta, kad, didinant heksiltolio dalį tirpale (1:0, 1:1 ir 1:4), smailių plotis ties puse maksimalaus aukčio (ΔE_{SPPM}) mažėja (205, 164 ir 152 mV prie 1,0 V/s), kas rodo stūmos silpnėjimą, bet teorinė vertė (45,3 mV) vis tiek viršijama. Gryno hidrochinono paviršinė koncentracija ($5,60 \times 10^{-10}$ mol/cm²) tiesiškai mažėjo kartu su jo dalimi modifikaciniame tirpale, kai buvo skiedžiama heksiltoliu, kurio grandinė trumpesnė, negu merkaptooktilhidrochinono. Kai skiedžiama dodeciltoliu, ir hidrochinono grupės „neišsikiša“ virš monosluoksniu paviršiaus, jų santykinis elektroaktyvumas mažesnis už dalį tirpale, ir priklausomybė artimesnė eksponentinei. Jei sakysime, kad visos hidrochinono grupės monosluoksnyje yra elektroaktyvios, tai reiškia didesnę adsorbavusį dodeciltolio kiekį. Bandyme su dar ilgesniu oktadeciltoliu šis efektas dar ryškesnis. Nė viename monosluoksnyje hidrochinono aktyvumas neviršijo 10% maksimalaus, bet čia būtina atsižvelgti į galimą jo neprieinamumą H₃O⁺ priešjoniams.

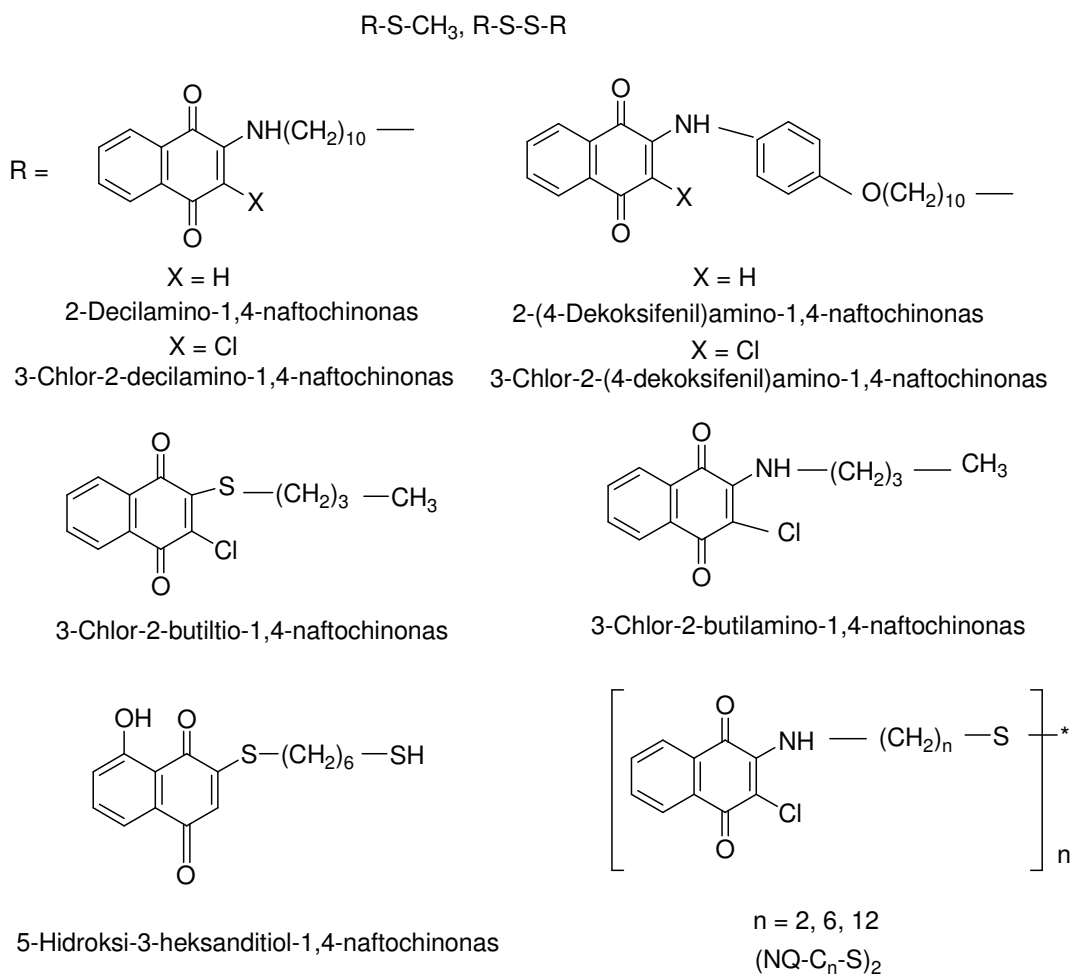
Bandymuose su merkaptooktilhidrochinono ir heksiltolio mišriu monosluoksniu (1:4) padidinus bendrą modifikuojančio tirpalo koncentraciją iki 25 mM, ciklinių voltamperogramų smailės ir atstumas tarp jų (ΔE_p) padidėjo. Tai gali rodyti glaudžiau susipakavusį monosluoksnį ir kelių sluoksnių formavimąsi. Monosluoksniai iš 0,25 ir 2,5 mM tirpalų beveik nesiskyrė. Pailginus inkubacijos laiką nuo 1 iki 7 dienų, smailės tapo siauresnės ir išnyko katodinė priešsmailė. Tai taip pat rodo tvarkingesnę monosluoksnį. Palygintas gryno hidrochinono ir mišraus monosluoksniu atsparumas anodiniam ardymui. Anodinis potencialas pakeltas nuo 0,85 iki 1,50 mV, kai susidaro aukso oksidai. Palygintos ciklinės voltamperogramos prieš tai ir po to rodė didesnę mišraus monosluoksniu stabilumą.

Nakano ir bendradarbių 2008 m. publikuotame darbe ištirtas merkaptoundekanamido darinio, besibaigiančio 1,4-hidrochinonu, monosluoksnis ant aukso ir palygintas su merkaptoundekanamido, besibaigiančio katecholiu, (7 schema) monosluoksniu [139]. Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatyta jo anodinės smailės srovės stiprio tiesinė priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio, rodanti medžiagos adsorbciją ant paviršiaus. Formalusis redokso potencialas (246 mV pagal Ag/AgCl prie pH 3) 33 mV aukštesnis, negu 2-merkaptohidrochinono, chemisorbuoto ant aukso (213 mV), bet daug žemesnis, negu tirpale esančio hidrochinono (325 mV). Hidrochinono tiolio paviršinė koncentracija ($1,1 \times 10^{-10}$ mol/cm²) mažesnė, negu katecholio tiolio ($2,0 \times 10^{-10}$). Šie dydžiai panašūs į anksčiau nustatytus kitų giminingų junginių ir rodo galimą monosluoksniu susiformavimą.

1,4-Hidrochinono merkaptoundekanamido monosluoksniu formalusis redokso potencialas tiesiškai priklausė nuo pH intervale tarp 1 ir 11, kuriame buvo atlikti matavimai. Pasvirimas (-58 mV pH vienetui) būdingas dviejų elektronų ir dviejų protonų reakcijai. Pažymėtinas anodinės smailės suskilimas į dvi ekstremaliai šarmiškoje aplinkoje, rodantis reakcijos vyksmą stadijomis. Skaičiuojant E^0 priklausomybę nuo pH, imta pirmoji didesnė smailė. Heterogeninė elektrono pernašos greičio konstanta apskaičiuota anksčiau aprašytu Laviron metodu. Jos dydis ($0,21 \pm 0,05$ s⁻¹) būdingas elektrono pernašai tuneliavimo būdu. 1,4-Hidrochinono darinio monosluoksnis, priešingai negu katecholio, nekatalizavo NADH oksidacijos. Tai paaiškinta elektronų pasiskirstymo molekulinėse orbitalėse skaičiavimais. Hidrochinono antroji aukščiausiaji molekulinė orbitalė (HOMO-1, Highest occupied molecular orbital) lokalizuota greta amido grupės, o katecholio – ant fenolio hidroksilo grupių. Hidrochinono molekulinės orbitalės lokalizacija monosluoksniu viduje apsunkina sąveiką tarp orbitalių tarpinio produkto susidarymo metu.

Literatūros apie naftochinono darinių savitvarkius monosluoksnius nėra daug. 1999 m. duomenimis Panetta su bendradarbiais sintetavo keturias poras

naftochinono metilsulfidų ir disulfidų: (1) 2-decilamino-1,4-naftochinono, (2) 3-chlor-2-decilamino-1,4-naftochinono, (3) 2-(4-dekoksifenil)amino-1,4-naftochinono, (4) 3-chlor-2-(4-dekoksifenil)amino-1,4-naftochinono (8 schema) [51].



8 schema. Literatūroje aprašytų naftochinono darinių, formuojančių savitvarkius monosluoksniu, struktūros.

Suformuoti jų monosluoksniai ant aukso paviršiaus (plėvelė ant mikroskopo stiklelio) ir ištirti ciklinės voltamperometrijos metodu. Įvertinti keturi parametrai: paviršinė koncentracija Γ , E^0 , ΔE_p ir ΔE_{SPPM} , kai potencialo sklaidimo greitis 100 mV/s. Nustatyta, kad monosluoksnių, suformuotų iš

disulfidų, paviršinė koncentracija 2-3 kartus didesnė, negu tokią pačią grandinę turinčių metilsulfidų, o formalusis potencialas 9-23 mV žemesnis dėl lengvesnės oksidacijos. Tai rodo skirtingus sluoksnio formavimosi mechanizmus. Junginių su alifatiniais tilteliais, turinčių chloro pakaitalą, monosluoksniuose elektrono pernašos greitis mažesnis, o stūmos sąveika tarp molekulių stipresnė, negu neturinčių chloro. Junginiai, turintys fenilamino grupę, taip pat buvo redoksoaktyvūs. Metilsulfidų monosluoksniai stabilizavosi po 15-20 ciklų, o paviršinė koncentracija sumažėjo 10%, disulfidų – po 5-10 ciklų, o paviršinė koncentracija sumažėjo mažiau, negu 5%.

2008 m. publikuotas March ir bendradarbių straipsnis apie 5-hidroksi-3-heksanditiol-1,4-naftochinono (8 schema) savitvarkio monosluoksnio ant aukso elektrocheminius tyrimus [140]. Nustatyta monosluoksnio paviršinė koncentracija ($2,2 \times 10^{-10}$ mol/cm²) ir elektrinė talpa (17 μF/cm²) artimos anksčiau nustatytiems kitų giminingų junginių parametrams, o skirtumai atitinka molekulių dydžių skirtumus. Elektrono pernašos per monosluoksnį greitis, įvertintas pagal tirpale esančio Fe(CN)₆³⁻ oksidacijos-redukcijos ciklinę voltamperogramą, sigmoidiškai priklauso nuo pH: šarmiškame pH atstumas tarp smaيليų didesnis, negu rūgštiškame, persilenkimo taškas arti 8,4±0,3. Su švairiu aukso elektrodu jis mažesnis ir nepriklauso nuo pH. Nustatyta pK_a vertė artima laisvo 1-naftolio (9). Monosluoksnio ciklinės voltamperogramos turi po vieną anodinę ir katodinę smailę prie visų pH. Formalusis potencialas tiesiškai priklauso nuo pH, bet tiesės pasvirimas (-49 mV pH vienetui) neatitinka įprastinių mechanizmų (-60 mV 2H⁺, 2e⁻, -30 mV 1H⁺, 2e⁻).

Heterogeninės elektrono pernašos greičio konstanta k_{app} nustatyta Laviron metodu prie skirtingų pH. Kai pH < 7, ji turi pastovią 8 ± 2 s⁻¹ vertę, o pernašos koeficientai svyruoja tarp 0,5 ir 0,6 (manoma, kad n = 2). Kai pH viršija 7, k_{app} pradeda didėti, katodinis pernašos koeficientas (α) artėja link vieneto, o anodinis (1 - α) – link nulio. Toks elgesys, neatitinkantis Laviron modelio, aiškinamas 5-hidroksigrupės deprotonizacija, kai pH > 7. Tai sąlygoja vidumolekulinių ir tarpmolekulinių vandenilinių ryšių tarp šios grupės

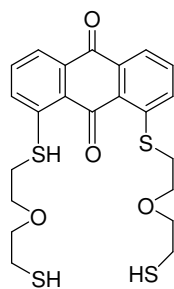
deguonies ir rūgštinių protonų susidarymą ir monosluoksniu struktūros pokyčius.

Dar 1992 m. duomenimis Katz su bendradarbiais bandė panaudoti benzo- ir naftochinonų tiodarinius kaip pagrindą sudėtingų molekulių sistemų konstravimui ant elektrodo paviršiaus [53]. 2-Chlor-3-butiltio-1,4-naftochinonas (8 schema), 2-etanoltio-1,4-benzochinonas ir 2,3,6-trimetil-5-etanoltio-1,4-benzochinonas (7 schema) tvirtai adsorbavosi ant aukso. Pagal ciklines voltamperogramas Laviron metodu nustatyta heterogeninės elektrono pernašos greičio konstanta visų junginių monosluoksnių buvo $1-4 \text{ s}^{-1}$ ribose, paviršinė koncentracija $(1-3) \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$. Ištirta elektrodo padengtumo priklausomybė nuo modifikacinio tirpalo koncentracijos ir mirkymo laiko. Maksimumui pasiekti užteko 1 mM chinono darinio tirpale mirkyti 3 min. Nemetilintų chinonų monosluoksniai buvę labai stabilūs: atlaikė tūkstančius elektrocheminių ciklų, ilgą laikymą vandenyje arba etanolyje kambario temperatūroje, kelių mėnesių laikymą ore kambario temperatūroje. Virinant etanolyje, paviršinė koncentracija sumažėjo 40% per 50 min. Mažiau stabilus buvo tik metilinto benzochinono darinio sluoksniu, greičiausiai dėl sterinio formavimosi trukdymo. Nafto- ir benzochinono aminodariniai, vietoj sieros turintys amino grupę (7, 8 schemas), ant metalo tvirtai neadsorbavo. Juos buvo galima nuplauti etanoliu ar pašalinti elektrochemiškai ciklinant.

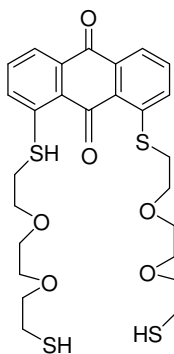
Nemetilinto benzochinono tiodariny, adsorbuotas ant aukso paviršiaus, buvęs chemiškai modifikuotas, prijungiant įvairius pirminius ir antrinius alkil- ir arilaminus. Tai paslinko jo formalųjį redokso potencialą į neigiamą pusę. Poslinkio dydis charakteringas prijungtoms skirtingoms grupėms. Kambario temperatūroje reakcija su metilaminu ir dimetilaminu pilnai įvyko per 10 min., su amoniaku – per 45 min., tik cikloheksilaminui ir anilinui prijungti reikėjo virš 24 h, ir dalis chinono sluoksniu buvo prarasta. Virinant metilaminas ir dimetilaminas buvę prijungti per 10 s, amoniakas – per 10 min., anilinas – per 30 min., bet dalis elektroaktyvaus sluoksniu prarasta. Pavykę tą patį sluoksniu modifikuoti ir metilaminu, ir dimetilaminu. Ant amalgama dengto platinos elektrodo buvęs adsorbuotas porfirinas su kovalentiškai prijungtomis dvejomis

anksčiau minėto metilinto benzochinono tiodarinio molekulėmis. Šio sluoksnio ciklinei voltamperogramai būdingos aiškios atskiros oksidacijos ir redukcijos smailių poros, priklausančios porfirinui ir benzochinonui. Ir chinonams, ir porfirinams būdinga $2e^-$, $2H^+$ reakcija, todėl teigiamiesnių chinono smailių plotas daugiau negu dvigubai didesnis, negu neigiamiesnių porfirino. Dalis porfirino galėjo būti prarasta arba elektrochemiškai neaktyvi, arba jo redokso reakcija sudėtingesnė.

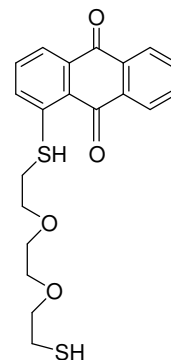
Antrachinono tiolinių darinių savitvarkių monosluoksnių tyrimai taip pat nėra tokie gausūs, kaip hidrochinono. 1993 m. publikuotas Zhang ir bendradarbių straipsnis apie antrachinono tiolių ir 1-alkantiolių mišrių monosluoksnių tyrimus ciklinės voltamperometrijos metodu [49]. Naudoti junginiai: (1) 1,8-bis(1,7-ditia-4-oksseptil)antracen-9,10-dionas, (2) 1,8-bis(4,7-dioksa-1,10-ditiadecil)antracen-9,10-dionas, (3) 1-(4,7-dioksa-1,10-ditiadecil)antracen-9,10-dionas (9 Schema), 1-dekantiolis, 1-dodekantiolis, 1-heksadekantiolis ir 1-oktadekantiolis. Matavimai atlikti šarminėje aplinkoje (pH=13). Grynų antraceno darinių monosluoksnių ciklinių voltamperogramų anodinė banga smailesnė, negu katodinė. Katodinės smailės srovės stipris tiesiškai proporcingas potencialo skleidimo greičiui. Paviršinės koncentracijos $2,7 \times 10^{-10}$, $2,5 \times 10^{-10}$ ir $2,9 \times 10^{-10}$ mol/cm². Nemaži atstumai tarp smailių (80, 60 ir 80 mV prie 100 mV/s) rodo lėtą oksidacijos-redukcijos procesą. Smailių plotai ir atstumai tarp jų sumažėja, atskiedus antracenus elektroneaktyviais alkantioliais. Tai rodo pagerėjusį proceso grįžtamumą.



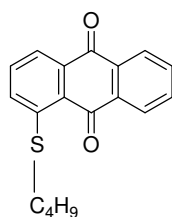
1,8-Bis(1,7-ditia-4-oksaheptil)
antracen-9,10-dionas



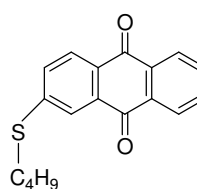
1,8-Bis(4,7-dioksa-1,10-ditiadecil)
antracen-9,10-dionas



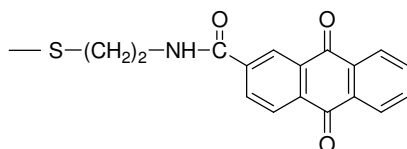
1-(4,7-dioksa-1,10-ditiadecil)
antracen-9,10-dionas



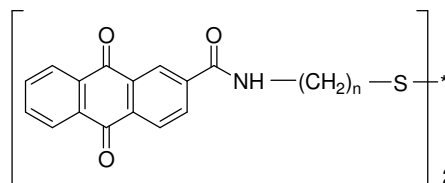
1-Antrachinonilbutilsulfidas



2-Antrachinonilbutilsulfidas



Antrachinono 2-karboksirugstis,
pritvirtinta per cistamina



$n = 2, 6, 12$
(AQ-C_n-S)₂

9 schema. Antrachinono darinių, naudotų formuojant savitvarkius monosluoksnius, struktūros.

Mišrių monosluoksnių ciklinėse voltamperogramose atstumas tarp smailių mažėja, didėjant tiolio-skiediklio grandinės ilgiui. Tai aiškinama ilgesnio junginio didesniu hidrofobiškumu ir efektyvesniu skiedimu. Atstumas tarp smailių taip pat mažėja, didėjant neaktyvaus tiolio ir antraceno darinio moliniam santykiui modifikaciniame tirpale. Tiriant mišrų oktadekantiolio ir (2) junginio (9 sch.) monosluoksnį (santykis modifikaciniame tirpale 4:1), nustatyta elektrono pernašos proceso asimetrija (α nelygi 0,5): kai potencialo sklaidimo greitis viršija 1 V/s, katodinės smailės potencialas slenka greičiau,

negu anodinės. Padidinus praskiedimą iki 0,94 ir 0,06 mM, asimetrija sumažėja. Laviron metodu nustatyta heterogeninė greičio konstanta 7 s^{-1} . Elektroaktyvaus antraceno tiolio paviršinė koncentracija koreliuoja su jo moline dalimi modifikaciniame tirpale. Įdomiausias šio darbo faktas – sėkminga antraceno darinio konkurencija su elektroneaktyviu tioliu, formuojantis monosluoksniui. Ant aukso paviršiaus antraceni užima didesnę molinę dalį, negu modifikaciniame tirpale. Tai prieštarauja kitų autorių mišrių monosluoksnių tyrimų duomenims. Šis faktas aiškinamas sąveika tarp plokščių antrachinono grupių. Formuojant monosluoksnius iš mišinių su skirtingo ilgio alkantioliais tuo pačiu moliniu santykiu, elektroaktyvių grupių paviršinė koncentracija mažėja, didėjant skiediklio grandinės ilgiui. Antraceno darinys, turintis vieną jungiamąją grandinę (3; junginio pavadinimas tekste aukščiau), mišinyje su tuo pačiu tioliu sudaro mažesnę paviršinę koncentraciją, negu turintis dvi grandines (2; junginio pavadinimas tekste aukščiau). Visa tai rodo ne kinetinę, o termodinaminę monosluoksniu formavimosi kontrolę. Iširtas mišraus monosluoksniu gebėjimas izoliuoti elektrodo paviršių nuo tirpale esančių redokso aktyvių grupių ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$). Jis mažesnis, negu gryno alkantiolio monosluoksniu, bet didesnis už tokį, koks būtų, jei antraceno tiolių vietoje būtų skylės. Tai rodo pakankamą susipakavimo organizacijos laipsnį.

1999 m. publikuotame Nishiyama ir bendradarbių straipsnyje rašoma apie antrachinono darinių savitvarčių monosluoksnių ant aukso ir sidabro tyrimus ciklinės voltamperometrijos ir paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos (PSRS) metodais [141]. Palyginti 1-antrachinonilbutilsulfidas (1-AChS) ir 2-antrachinonilbutilsulfidas (2-AChS) (9 schema). Abiejų junginių monosluoksnių ant aukso ciklinės voltamperogramos turėjo tokią pačią formą ir beveik vienodus formaliuosius redokso potencialus (-0,48 ir -0,47 V pagal Ag/AgCl prie pH=7), smailių srovės stipriai tiesiškai proporcingi potencialo sklaidimo greičiui, bet 1-AChS paviršinė koncentracija beveik dvigubai mažesnė, negu 2-AChS ($2,8 \times 10^{-10}$ ir $4,6 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$). Šio fakto priežastys bus apžvelgtos vėliau. Formaliojo potencialo priklausomybė nuo pH intervale

tarp 5 ir 9 tiesinė, abiejų junginių tiesių pasvirimas artimas -60 mV pH vienetai, kas rodo $2e^-$ ir $2H^+$ reakciją.

Ant sidabro abiejų junginių monosluoksnių paviršinės koncentracijos artimos ($3,6 \times 10^{-10}$ ir $2,7 \times 10^{-10}$ mol/cm²). Abiejų junginių formaliojo redokso potencialo priklausomybės nuo pH tiesės pasvirimas artimas -30 mV pH vienetai, kas rodo $2e^-$ ir $1H^+$ reakciją. Tai gali būti sąlygojama vienos antrachinono C=O grupės sąveikos su sidabro paviršiumi: viena redukuota C-O⁻ grupė lieka neprotonuota. Abiejų junginių monosluoksnių ant sidabro stabilumas palygintas su butantiolio stabilumu redukcinės desorbcijos 0,5 M KOH tirpale metodu. Butantiolio desorbcijos smailės potencialas -1,13 V, o antraceno tiolių – neigiamesnis už -1,3 V, kur prasideda vandenilio išsiskyrimas. Tai rodo stipresnę adsorbciją. Ant aukso antrachinonų redokso bangos ciklinimo metu laipsniškai mažėja, bet aiški redukcinės desorbcijos smailė taip pat nematoma. Sąveika su sidabru stipresnė, negu su auksu.

Mažo bangos skaičiaus PSRS spektrų analizė patvirtino elektrocheminės reakcijos ant sidabro mechanizmą. Palyginti švaraus ir modifikuoto 2-AChS arba butilsulfidu sidabro elektrodo spektrai. Visuose trijuose matyta juosta ties 263 cm^{-1} , atitinkanti Ag-Cl virpesius, nes matavimai atlikti vandeniniame KCl tirpale. Silpna juosta ties 154 cm^{-1} , priskiriama Ag-S virpesiams, matyta tik butilsulfido ir 2-AChS spektruose. Juosta ties 272 cm^{-1} , priskiriama Ag-O virpesiams, matyta tik 2-AChS spektre. Tai patvirtina dviejų elektronų ir vieno protono reakciją. Atlikus panašų eksperimentą su aukso elektrodu, Au-S ir Au-O juostos neišsiskyrė dėl mažo S/N santykio.

PSRS spektrų priklausomybės nuo potencialo tyrimai ant aukso elektrodo atlikti taip pat tik su 2-AChS monosluoksniu, nes 1-AChS spektrai nebuvo pakankamai intensyvūs. Tai derinasi su skirtinga junginių paviršine koncentracija ir rodo skirtingą molekulių orientaciją paviršiaus atžvilgiu. Prie 0 V oksiduoto 2-AChS spektre matoma ryški C=O virpesių juosta ties 1674 cm^{-1} ir juosta ties 1080 cm^{-1} , atitinkanti aromatinio žiedo „kvėpavimą“. Žiedo ir C=O juostų intensyvumų santykis (2,0) monosluoksnyje didesnis, negu junginio miltelių spektre (0,29), kas patvirtina antrachinono plokštumos

orientaciją, statmeną elektrodo paviršiaus atžvilgiu. Prie -0,7 V redukuoto 2-AChS spektre išnyksta C=O juosta ties 1674 cm^{-1} , ir atsiranda OH deformacijos moda ties 1428 cm^{-1} . Aromatinio „kvėpavimo“ moda išlieka ties 1080 cm^{-1} . Oksiduoto ir redukuoto junginio šių modų intensyvumo santykis (1,3) rodo nepakitusią santykinai statmeną žiedų orientaciją.

Ant sidabro paviršiaus registruotas ir 1-AChS spektras. Prie 0 V oksiduotame monosluoksnyje stebimos juostos ties 1657 , 1584 ir 473 cm^{-1} , atitinkančios C=O, žiedo ir C-S virpesius. Prie -0,6 V redukuotame monosluoksnyje išnyksta juosta ties 1657 cm^{-1} , ir atsiranda OH deformacijos moda ties 1420 cm^{-1} . Oksiduoto ir redukuoto junginio žiedo C=C virpesių juostų intensyvumo santykis (0,8) nerodo žymių orientacijos paviršiaus atžvilgiu pokyčių. 1-AChS ir 2-AChS miltelių FT-Ramano spektrai gana panašūs, nes jie skiriasi tik butilsulfido grupės pozicija prie antrachinono žiedo. Abiejų junginių C=O virpesių juosta ties 1650 cm^{-1} daug stipresnė, negu aromatinio žiedo „kvėpavimo“ ties 1078 cm^{-1} . 2-AChS monosluoksniu PSRS spektras aiškiai skiriasi nuo 1-AChS. Kaip ir tikėtasi, oksiduoto 2-AChS spektre prie 0 V matoma stipri C=O virpesių juosta ties 1666 cm^{-1} ir aromatinio žiedo „kvėpavimo“ moda ties 1075 cm^{-1} , daug stipresnė, negu miltelių spektre. Aromatinio žiedo C=C ir C=O virpesių juostų intensyvumų santykis monosluoksniu spektre (1,3) daug didesnis, negu miltelių (0,27). Tai taip pat rodo oksiduoto žiedo orientaciją, santykinai statmeną paviršiaus atžvilgiu. Prie -0,6 V redukuoto junginio spektre išnyksta C=O juosta ties 1666 cm^{-1} , ir susilpnėja visos juostos, rodžiusios oksiduotos formos statmeną žiedo plokštumos orientaciją. Tai rodo struktūrinius pokyčius monosluoksnyje redukcijos metu. Apibendrinant teigiama, kad 1-AChS monosluoksnyje ant sidabro molekulių orientacija paviršiaus atžvilgiu redokso reakcijos metu nekinta, išlieka toks pat pasvirimo kampas; 2-AChS monosluoksnyje oksiduota forma yra statmena paviršiui, o redukuota – pasvirusi. Tai aiškinama elektromagnetiniu ir krūvio pernašos mechanizmais: redukuotas 2-AChS prie -0,6 V turi neigiamą krūvį, o sidabro elektrodas – teigiamą, 1-AChS išlieka

pasviręs ir oksiduotoje formoje, nes jį stabilizuoja kitoje padėtyje esantis sulfidas.

1997 m. publikuotame Katz ir Willner darbe rašoma apie benzo- ir antrachinono panaudojimą sudėtinių mišrių monosluoksnių konstravime ant aukso elektrodo [142]. Pirmiausia švarus aukso paviršius padengiamas tioliu-pagrindu, vėliau prie jo kovalentiškai prijungiamos redokso aktyvios grupės, ir monosluoksnis sutvirtinamas papildomai prijungtais ilgagrاندžiais alkantioliais, užimančiais vietą tarp redokso aktyvių grupių. Grupių paviršinę koncentraciją, formalųjį redokso potencialą ir heterogeninę elektrono pernašos greičio konstantą galima nustatyti ciklinės voltamperometrijos metodu, bet, esant kelioms skirtingoms redokso aktyvioms grupėms ant to paties paviršiaus, jų bangos gali persidengti. Tada monosluoksniui apibūdinti naudojamas chronoamperometrijos metodas.

Viename bandyme elektrodas modifikuotas bisdiaminobenzochinono diadomis. Komplexo formavimas ant elektrodo vyko šia tvarka: cistaminas – benzochinonas – 1,8-diaminooktanai – antras benzochinonas – butilaminas. Vėliau monosluoksnis sutvirtintas oktadekantioliu. Prijungus pirmą benzochinoną, ciklinė voltamperograma rodė monoaminochinono bangą ($E^0 = -0,17$ V pagal SKE prie pH=7,0), po diaminooktano prijungimo matyta diaminochinono banga ($E^0 = -0,53$ V), po antro benzochinono prijungimo – mono- ir diaminochinonų diados voltamperograma su dviem bangomis (formalieji potencialai lygūs anksčiau nurodytiems), prijungus butilaminą, voltamperograma su persidengiančiomis bangomis rodė bisamino-bisochinono diadą ($E^0 = -0,53$ V) (7 schema). Prijungus oktadekantiolį, ši banga nežymiai sumažėjo. Abiejų benzochinonų paviršinės koncentracijos nustatytos iš ciklinės voltamperogramos su dviem bangomis ($\Gamma_{Q1} = 6,5 \times 10^{-11}$ mol/cm², $\Gamma_{Q2} = 6,5 \times 10^{-11}$ mol/cm²). Heterogeninės elektrono pernašos greičio konstantos nustatytos chronoamperometriškai iš formulės:

$$I_F(t) = kQ \exp(-kt), \quad (13)$$

kur Q – bendras perneštas krūvis. Dviejų komponentų sistemai

$$I_F(t) = k_1 Q_1 \exp(-k_1 t) + k_2 Q_2 \exp(-k_2 t). \quad (14)$$

Nustatytos konstantos, priklausančios nuo atstumo iki elektrodo, $k_1 = 25,3 \text{ s}^{-1}$ ir $k_2 = 1,05 \text{ s}^{-1}$. Dviejų narių prieš eksponentiniai faktoriai $A_1 = 63 \text{ } \mu\text{A}$, $A_2 = 2,5 \text{ } \mu\text{A}$. Apskaičiuoti Q atitinka paviršines koncentracijas Γ , nustatytas ciklinės voltamperometrijos metodu.

Kitame tyrimų etape cistaminu padengtas aukso elektrodas buvo veikiamas *N*-metil-*N'*-(8-oktano rūgšties)-4,4'-bipiridino ($\text{H}_2\text{OC-V}^{2+}\text{-CH}_3$) ir 2-karboksiantrachinono mišiniu (1:1) ir sutvirtintas tetradekantioliu (C_{14}SH) (9 Schema). Bipiridino formalusis redokso potencialas nepriklauso nuo pH, o antrachinono priklauso, todėl, keičiant pH, galima gauti ciklines voltamperogramas su atskiromis arba persidengiančiomis bangomis. Prie pH=5,3 stebima bipiridino banga su $E^0 = -0,59 \text{ V}$ pagal SKE ir antrachinono bangą su $E^0 = -0,38 \text{ V}$. Didinant pH, antrachinono potencialas slenka į neigiamą pusę, ir prie pH=8,8 stebima viena banga. Iš atskirų bangų nustatytos grupių paviršinės koncentracijos $\Gamma_{V^{2+}} = 1,44 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ ir $\Gamma_Q = 0,46 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$. Kinetiškai išskaidžius persidengiančias Faradėjines sroves, nustatytos heterogeninės konstantos $k_1 = 503 \text{ s}^{-1}$ ir $k_2 = 62 \text{ s}^{-1}$. Prieš eksponentiniai faktoriai $A_1 = 1400 \text{ } \mu\text{A}$, $A_2 = 110 \text{ } \mu\text{A}$. Matavimai atlikti ir prie pH=5,3, kur bangos ryškiai skiriasi, ir greitis komponentas priskirtas bipiridinui, o lėtasis – antrachinonui.

2008 m. publikuotame Nagata ir bendradarbių straipsnyje apie elektrono pernašos tyrimus chinonų savitvarkiuose monosluoksniuose ant aukso elektrodo palyginti naftochinono ir antrachinono dariniai [143]. Monosluoksniai formuoti iš dialkildisulfidų, turinčių skirtingą grandinės ilgį (C_n , kur $n = 2, 6, 12$) su chinonų grupėmis galuose. Chlorintas C3 padėtyje 1,4-naftochinonas prijungtas per amino (8 schema), o antrachinonas – per amido grupę (9 schema). Monosluoksnių susiformavimas patvirtintas infraraudonųjų spindulių atspindžio-sugerties spektroskopija (IRASS). Elektrono pernaša

tyrinėta ciklinės voltamperometrijos metodu. Nustatytas formalusis redokso potencialas prie pH=7,0 ir potencialo skleidimo greičio 0,1 V/s naftochinonų buvo tarp -0,48 ir -0,47 V pagal Ag/AgCl, o antrachinonų – tarp -0,55 ir -0,53 V pagal Ag/AgCl. Nustatytos paviršinės koncentracijos parodė, kad naftochino monosluoksniai turėjo defektyvesnę struktūrą (1,8, 1,5 ir $1,3 \times 10^{-10}$ mol/cm², kai n = 2, 6 ir 12), negu antrachinono (2,6, 3,3 ir $3,9 \times 10^{-10}$ mol/cm², kai n = 2, 6 ir 12). Tai aiškinama vandenilinių ryšių sąveika tarp amido grupių.

Abiejų junginių monosluoksnių formaliojo redokso potencialo priklausomybė nuo pH intervale tarp 3 ir 11 atitiko $2e^-$ ir $2H^+$ reakciją (-59 mV pH vienetui), o kai pH viršijo 11, priklausomybė atitiko $2e^-$ ir $1H^+$ reakciją (-30 mV pH vienetui). Laviron metodu nustatytos visų junginių monosluoksnių heterogeninės elektrono pernašos greičio konstantos ir apskaičiuoti tuneliavimo koeficientai β . Naftochinonų koeficientas yra 0,12, o antrachinonų – 0,73 vienai metileno grupei. Toks mažas naftochinono monosluoksnių tuneliavimo koeficientas aiškinamas atstumo sumažėjimu dėl molekulių pasvirimo.

1.6. Apžvelgtų darbų apibendrinimas ir disertacinio darbo aktualumo įvertinimas

Apžvelgti 1,4-naftochinono alkiltiolinių darinių monosluoksnių tyrimai nėra išsamūs, be to, naudoti junginiai savo struktūra esmingai skiriasi nuo gamtinių naftochinonų. Prie žiedo C2 atomo, kur vitaminai K turi prijungtą metilo grupę, jie neturi jokio pakaitalo arba turi chloro atomą, o alkilinė grandinė prijungta prie C3 per sieros atomą arba amino grupę, sąlygojančią monosluoksnių defektus. Lyginant su anksčiau atliktais tyrimais:

1. Šiame darbe sintezuotas didelis rinkinys 1,4-naftochinono darinių, savo struktūra panašesnių į vitaminus K, kurie tarpusavyje skyrėsi alkiltiolinių grandinių ilgiais ir jose įterptomis funkcinėmis grupėmis, sąlygojančiomis skirtingo tipo tarpmolekulines sąveikas monosluoksniuose.

2. Disertaciniame darbe atlikti išsamesni naujų junginių savitvarkių monosluoksnių struktūriniai-funkciniai tyrimai.
 3. Suformuoti ir ištirti mišrūs 1,4-naftochinono darinių ir skirtingų alkiltolių, neturinčių redokso aktyvumo, monosluoksniai. Tokie biomimetinių 2D-struktūrų tyrimai anksčiau buvo atlikti tik su hidrochinono ir antrachinono dariniais.
 4. Detaliau ištirti darbe sintezuotų 1,4-naftochinono darinių sumažintos paviršinės koncentracijos monosluoksniai.
 5. Palygintos monosluoksnių susidarymo ir jų struktūrinės funkcinės savybės ant aukso ir sidabro paviršių, kas iki šiol buvo atlikta tik su antrachinonų junginiais, be to, šiame darbe panaudoti bimetaliniai elektrodai (sidabras, padengtas plonu aukso sluoksniu).
 6. Visų gryną ir mišrių monosluoksnių struktūra 1,4-naftochinono oksiduotoje ir redukuotoje būsenoje ištirta paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos metodu, kuris iki šiol naudotas tik antrachinono tiolinių monosluoksnių tyrimuose.
- 1,4-Naftochinonų biologinė svarba ir aukščiau išvardinti disertacinio darbo naujumo elementai apsprendžia darbo aktualumą.

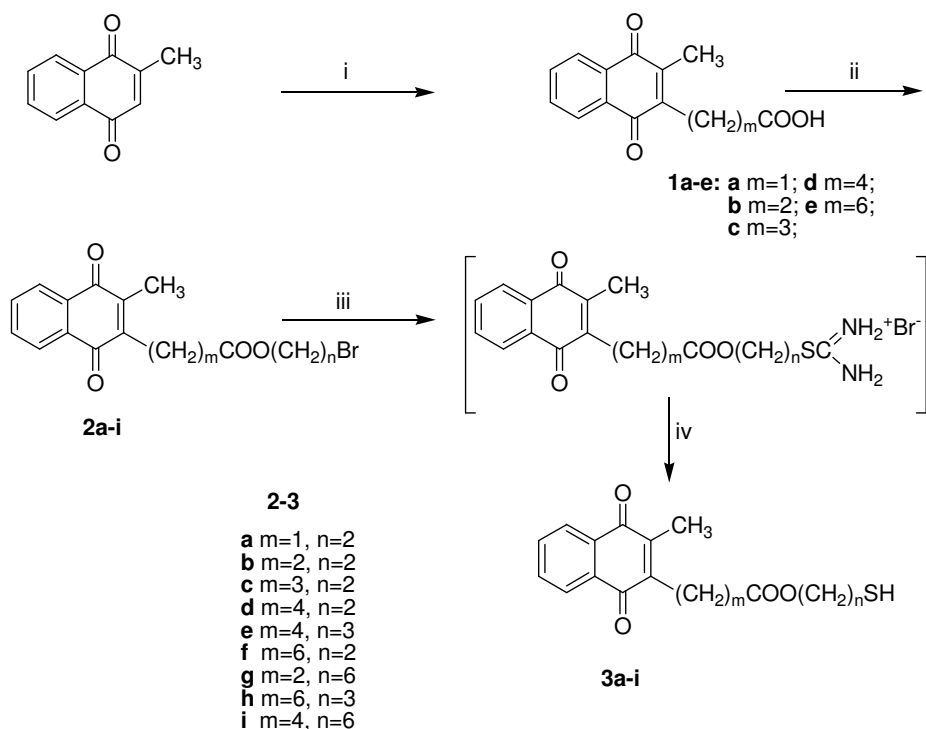
2. MEDŽIAGOS IR METODAI

2.1. Cheminės medžiagos

Visuose bandymuose naudotas vanduo, valytas Milli-Q PF Plus sistema (JAV, 18,2 MΩcm), kitos cheminės medžiagos – analiziškai grynos. Deaglomeruotas 0,05 μm aliuminio oksidas kompanijos Struers A/S (Danija), NaH₂PO₄×2H₂O, NaCl, KCl, NaClO₄×H₂O, 95% 1-heptantiolis, 97% 1-dodekantiolis, 95% 11-merkaptoundekanoinė rūgštis – iš Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Šveicarija, Vokietija), 95% H₂SO₄ ir NaOH – iš P.P.H. „Standard“ (Lenkija), citrinos rūgštis – iš „Stanchem“ (Lenkija), Na₂HPO₄×12H₂O ir Na₂B₄O₇×10H₂O – iš „Reachim“ (Ukraina), 96,3% rektifikuotas maistinis etanolis – iš AB „Vilniaus degtinė“ (Lietuva), 20% formaldehidus – iš AB „Santariškių vaistinė“ (Lietuva). Na₃Au(SO₃)₂ (81 mM) ir Na₂SO₃ (0,4 M) tirpalai gauti iš Chemijos instituto (Lietuva). Savitvarkius monosluoksnius (SM) formuojantys (metil)naftochinono merkaptodariniai sintezuoti Biochemijos instituto Bioelektrochemijos ir biospektroskopijos skyriuje dr. Marytės Kažemėkaitės (**3a-i**, **10a-e** ir **13a,b**) ir dr. Nijolės Dirvianskytės (**5a-c**).

2.2. 2-Metil-1,4-naftochinono darinių, turinčių ω-merkaptalkilalkanoatų grupes (**3a-i**), sintezė

2-Metil-1,4-naftochinono (2-MeNCh) darinių gavimo strategija rėmėsi tiesiogine chinono žiedo funkcionalizacija per radikalų pakaitų reakcijas, naudojant dikarboksirūgštis. Sintezės stadijos pavaizduotos 10 schemeje. Tokio tipo sintezė yra sudėtinga, nes literatūroje apie ją nėra daug duomenų [144-146]. Karboksirūgštys, kurių m lygus 4 arba 5, su prijungtu 2-MeNCh gautos per NCh reakciją su diacilperoksidais ir esterio grupės hidrolizę [146]. Šis metodas nėra įprastas, nes diacilperoksidai nėra komerciškai prieinami.



10 schema. 2-Metil-1,4-naftochinono darinių, turinčių ω -

merkptoalkilalkanoatų grupės, sintezės reagentai ir sąlygos: (i)

$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, 0,75 h, (6-30%); (ii)

$\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, benzenas, 6 h, (40-64%); (iii) tiokarbamidas

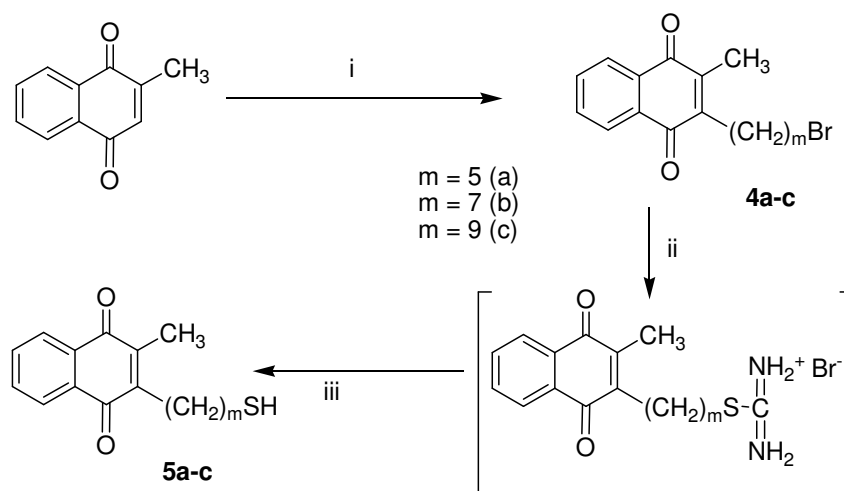
bevandeniame acetone, 70-75%; (iv) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$, 2,5 h, (38-55%).

Patrauklesnis laisvaradikalis alkilinis, kai gaunamos karboksirūgštys, kurių $m=8$ [145]. Be to, reakcijose su trumpomis dikarboksirūgštimis radikalai gali rekombinuoti ar ciklizuotis, sukurdami šalutinius produktus [144]. Priešingai, negu minėtame pranešime, 1,4-MeNCh karboksirūgštys **1a-e** sėkmingai gautos, naudojant nedidelį dikarboksirūgšties perteklių ir padidintus AgNO_3 (2 kartus) ir amonio persulfato (1,6 karto) kiekius reakcijos mišinyje. Siekiant išvengti nuosėdų formavimosi ir gauti patenkinančią produkto išeigą, parinktas optimalus persulfato pridėjimo greitis ir $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ santykis. Dariniai **1a-e** išskirti iš reakcijos mišinio, transformuojant juos į druskas kalio karbonatu ir ekstrahuojant šalutinius produktus metileno chloridu. Vėliau rūgštys esterifikuotos ω -bromalkanoliais, ir gauti atitinkami esteriai **2a-i**. Galiausiai ω -

merkaptodariniai **3a-i** gauti per izotiuonio druskas. Junginių struktūra patvirtinta spektrine ir elementine analize.

2.3. 2-Metil-1,4-naftochinono darinių, turinčių ω -merkптоalkilų grupes (**5a-c**), sintezė

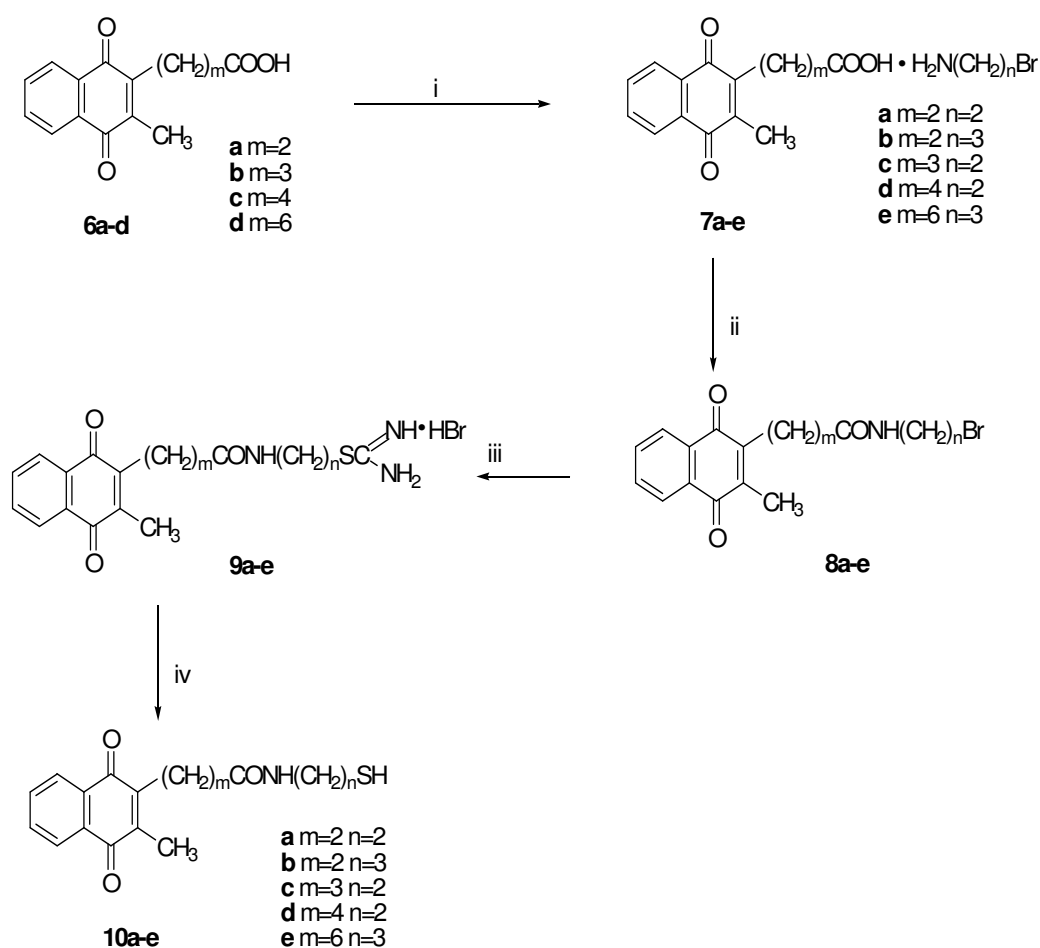
Sintezės kelias pavaizduotas 11 schemoje. Bromidai **4a-c** sintezuoti NCh tiesioginio laisvaradikaliao alkilinimo metodu, aprašytu Jacobsen ir Torsell [144]. 2-MeNCh reagavo su ω -bromalkanų rūgštimis, turinčiomis 5, 7 arba 9 metileno grupes, acetonitrilo ir vandens mišinyje esant amonio persulfato ir sidabro nitrato. Tada bromidai reakcija su tiokarbamidu transformuoti į izotiuonio druskas, o jos hidrolizuotos į 2-metil-3-(ω -merkптоalkil)-naftochinonus **5a-c**, naudojant anksčiau sukurtą procedūrą, aprašytą 3.2. skyriuje. Naujų junginių struktūra patvirtinta spektrine ir elementine analize.



11 schema. 2-Metil-1,4-naftochinono darinių, turinčių ω -merkптоalkilų grupes, sintezės reagentai: (i) $\text{Br}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, AgNO_3 ; (ii) $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$; (iii) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

2.4. 2-Metil-1,4-naftochinono darinių, turinčių ω -merkptoalkilalkanamidų grupes (10a-e), sintezė

2-MeNCh, turintys 3-N-(ω -merkptoalkil)alkanamidų grupes, sintezuoti analogiškai anksčiau minėtiems 3- ω -merkptoalkilalkanoatams, tik vietoje esterifikacijos naudota amidacija. Karboksigrupės suaktyvinimui naudotas N,N'-dicikloheksilkarbodiimidis (DCC). Nestabilių aminorunginių stabilizacijai naudotas druskų sudarymas tarp reaguojančių junginių. Reakcijos stadijos pateiktos 12 schemeje.



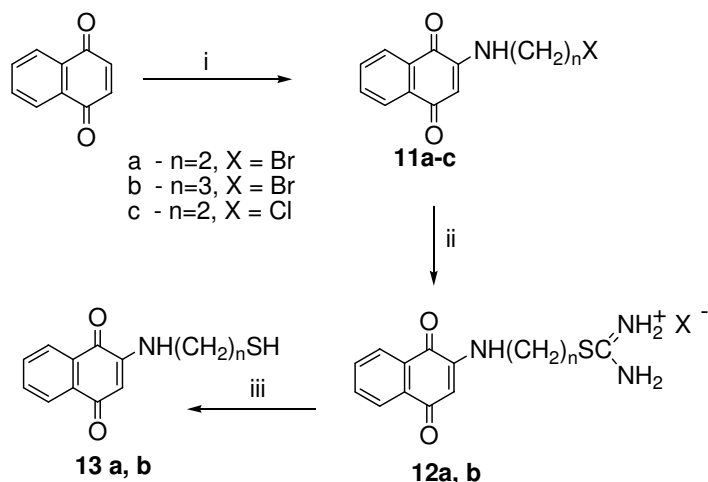
12 schema. 2-Metil-1,4-naftochinono darinių, turinčių ω -merkptoalkilalkanamidų grupes, sintezės reagentai: (i) $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n = 2, 3$), Et_3N , CH_3CN ; (ii) DCC, CH_2Cl_2 ; (iii) $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, acetonas; (iv) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$.

Pradiniai 2-metil-3-karboksialkil-1,4-naftochinonai (**6a-d**) gauti 2-MeNCh laisvaradikaliu alkiliniu atitinkamomis dikarboksilinėmis rūgštimis Jacobsen-Torsell metodu [144]. Vėliau šie junginiai paversti jų bromalkilaminų druskomis **7a-e**, pridėdant trietilamino į CH₃CN tirpalą, turintį ekvimolinius ω-bromalkilamino hidrobromido ir 2-metil-3-karboksialkil-1,4-naftochinono **6a-d** kiekius. Neilgai trukus po pridėjimo gera išėiga susidaro geltonos nuosėdos, ir druskos išskiriamos iš reakcijos mišinio filtracijos būdu ir naudojamos be tolesnio valymo. Kondensacijos reakcija tarp druskos komponentų, kurios metu formuojasi amidinė jungtis, sėkmingai atlikta, naudojant surišantį reagentą DCC kambario temperatūroje. Druskos **7a-e** ištirpintos metileno chloride, sumaišytos su DCC tirpalu (30% perteklius), ir kondensacija vyko 48 h. Gauti N-(ω-bromalkil)alkanamidai (**8a-e**) išskirti standartiniais metodais. Kitas žingsnis – jų transformacija į izotiuonio druskas **9a-e** ir skaidymas vandens/chloroformo heterogeninėje fazėje, turinčioje Na₂S₂O₅, gaunant 2-MeNCh darinius su galine merkaptogrupe **10a-e**.

2.5. 1,4-Naftochinono darinių, turinčių ω-merkaptalkilaminų grupes (**13a,b**), sintezė

Darbe sintezuoti junginiai, turintys trumpas merkaptalkilų grandines, prijungtas prie NCh žiedo per azoto atomą: su 2-merkaptoetilamino ir 3-merkaptopropilamino grupėmis (13 schema).

Naujų NCh darinių gavimo strategija rėmėsi tiesiogine chinono žiedo funkcionalizacija alkilaminais su pakeistomis galinėmis grupėmis. Dažniausiai naudojami halodariniai [147]. Dėl galimos vidumolekulinės reagento reakcijos, NCh žiedo atakos skirtingose pozicijose, tolesnės ciklizacijos ir t.t. gali susidaryti sudėtingas produktų mišinys.



13 schema. 1,4-Naftochinono darinių, turinčių ω -merkptoalkilaminų grupes, sintezės reagentai: (i) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, CH_3CN , (ii) $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (iii) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

Aminams jungiantis prie dvigubos NCh žiedo jungties, naftalen-1,4-diolis gali būti oksiduotas kitos NCh molekulės [148]. Produkto išeiga paprastai nebūna didelė, ir valymo procedūra reikalauja daug darbo. Junginiai **11a-c** gauti per 1,4- naftochinono reakciją su brom- ir chloralkilaminiais acetonitrile (13 schema). Izotiuronio chlorido formavimasis iš junginio **11c** vyko lėtai, todėl šis junginys tolesnėje sintezėje nebuvo naudotas. Izotiuronio druskos **12a,b** gautos, virinant **11a,b** etanolyje su tiokarbamido pertekliumi. Merkptodariniai **13a,b** gauti gera išeiga, skaldant argono atmosferoje izotiuronio druskas heterogeniniame vandens/chloroformo mišinyje, turinčiame $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Įprastinė skaldymo vandeniniu natrio peroksidu procedūra negalėjo būti naudota dėl NCh žiedo nestabilumo. Sintezuotų junginių struktūra patvirtinta ^1H ir ^{13}C MBR, IR ir FT-Ramano spektroskopiniais duomenimis.

2.6. Elektrocheminiai tyrimo metodai

Elektrocheminiai tyrimai atlikti kompiuterizuota potenciostatine sistema EG&G Versastat (Princeton Applied Research, JAV) įprastinėje trijų elektrodų celėje. Polikristalinis diskinis aukso elektrodas (stypelis tefloniniame apvalkale, geometrinis paviršiaus plotas apie 1 cm^2) naudotas kaip darbinis, sotus natrio kalomelio elektrodas (SNKE, $E = 239 \text{ mV}$ standartinio vandenilio elektrodo atžvilgiu) – kaip palyginamasis, platinos viela – kaip pagalbinis. Prieš matavimą deguonis pašalintas, pučiant į tirpalą argoną apie 20 min. Matavimai su naftochinonais atlikti $0,1 \text{ M HClO}_4$, $0,01 \text{ M}$ citratiname (pH intervale 3-7) arba boratiniame (pH intervale 7-11) buferiuose su $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ priedu argono atmosferoje 25°C temperatūroje.

Au elektrodas ciklinės voltamperometrijos (CV) matavimams ruoštas, poliruojant jį sudrėkintu $0,05 \mu\text{m}$ aliuminio oksidu (Struers A/S, Danija) iki veidrodinio lygumo. Oksido dalelės nuvalytos ultragarsu Milli-Q vandenyje ($2 \times 10 \text{ min.}$). Po to elektrodas valytas elektrochemiškai, skleidžiant E $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ tirpale tarp $0,4$ ir $1,6 \text{ V}$ SNKE atžvilgiu 100 mV/s E skleidimo greičiu 12 min. (30 ciklų). Realus elektrodo paviršiaus plotas apskaičiuotas, integruojant aukso oksidų redukcijos smailę [149].

Reikiamo junginio monosluoksniu formavimui ant Au paviršiaus paruoštas elektrodas nuplautas Milli-Q vandeniu, 95% etanoliu ir mirkytas atitinkamo junginio tirpale 95% etanolyje kambario temperatūroje tamsioje vietoje apie 20 h. Modifikuojančio tirpalo koncentracija 1 mM ir mažesnė (nurodyta prie atskirų bandymų rezultatų). Po inkubacijos elektrodas nuplautas etanoliu ir vandeniu ir įmerkta į elektrolito tirpalą elektrocheminėje celėje.

Pateikti elektrochemijos matavimų rezultatai atitinka mažiausiai trijų nepriklausomų bandymų vidurkius, o paklaidos – 95% pasitikėjimo intervalą. Lentelėse, kur paklaidos nėra pateiktos, jos neviršija šių ribų: formaliojo redokso potencialo E^0 , atstumo tarp oksidacijos ir redukcijos smailių ΔE – 10 mV , junginio paviršinės koncentracijos Γ – 20% , kitų parametru – 10% .

2.7. Spektroskopiniai tyrimo metodai

Naujai sintezuotų junginių magnetinio branduolių rezonanso (MBR) spektrai užrašyti spektrometru Variant Unity Inova 300 MHz dažniu CDCl_3 tirpale Vilniaus Universiteto Chemijos fakultete. Infraraudonųjų (IR) spindulių spektrai užrašyti ant KBr langelių Perkin-Elmer FT-IR System Spectrum GX spektrometru.

Ramano spektroskopijos matavimai atlikti Perkin-Elmer Model Spectrum GX FT-Raman spektrometru su InGaAs detektoriumi kambario temperatūroje. Sužadinimui naudotas oru aušinamas diodinis Nd-YAG lazeris, spinduliuojantis 1064 nm ilgio bangas. Lazerio galia ties pavyzdžiu 300 mW, spindulys sukoncentruotas į maždaug 1 mm^2 plotą. Fourier transformacijos paviršiumi sustiprintos Ramano spektroskopijos (FT-PSRS) matavimai atlikti spektroelektrocheminėje gardelėje su darbinium Au, palyginamuoju Ag/AgCl ir pagalbinium Pt vielos elektrodu, deaeruojuose tirpaluose Ar atmosferoje.

Darbinis diskinis Au elektrodas (toks pat, kaip ir elektrochemijos matavimuose) po 2.6 skyriuje aprašyto paruošimo elektrochemiškai šiuurkštintas, skleidžiant E 0,1 M KCl tirpale tarp $-0,30$ ir $1,35$ V Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu 300 mV/s greičiu 9 min. (50 ciklų), panašiai kaip [150]. Kai kuriuose bandymuose naudotas šiuurkštintas Ag elektrodas, dengtas Au sluoksniu. Poliruotas aliuminio oksidu ir nuvalytas ultragarsu Ag elektrodas šiuurkštintas, skleidžiant E 0,1 M KCl tarp $-0,3$ ir $0,3$ V Ag/AgCl atžvilgiu 10 mV/s greičiu 20 min. (10 ciklų). Au sluoksnis suformuotas, laikant elektrodą įmerkta specialiaame tirpale šaldytuve (apie 5°C) 4 h. Tirpalas paruoštas, sumaišius $100 \mu\text{l}$ šalto $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ (0,081 M) ir Na_2SO_3 (0,4 M) koncentrato, $100 \mu\text{l}$ Na_2SO_3 tirpalo (0,87 M), $100 \mu\text{l}$ formaldehido (18-20%) ir $700 \mu\text{l}$ šalto vandens prieš pat įmerkiant elektrodą. Galutinė auksavimo tirpalo koncentracija: $8,1 \text{ mM}$ $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$, $0,127 \text{ M}$ Na_2SO_3 ir apie $0,63 \text{ M}$ formaldehido. Padengtas auksu elektrodas nuplautas vandeniu. Merkaptojunginių monosluoksniai formuoti ant SPRS elektrodo kaip ir aukščiau aprašytų elektrocheminių tyrimu metu.

Spektroelektrocheminę celę sudarė stiklinis cilindras su plokščiu kvarciniu langeliu dugne. Darbinis elektrodas patalpintas maždaug 2 mm nuo langelio. Siekiant sumažinti foto- ir termoeftus, gardelė su elektrodu tiesiškai judėjo lazerio spindulio atžvilgiu maždaug 15-25 mm/s greičiu [151]. Spektrų skiriamoji geba 4 cm^{-1} , duomenys fiksuoti, didinant bangos skaičių, kas 1 cm^{-1} . Siekiant padidinti signalų ir triukšmų santykį, sudėta 200 interferogramų. Integruotų intensyvumų nustatymui persidengiančios juostos skaitmeniškai išskaidytos į mišraus Lorentz–Gauss tipo komponentus.

Spektroskopijos tyrimus atlikti ir duomenis interpretuoti padėjo habil. dr. Gediminas Niaura ir dr. Zita Talaikytė (Biochemijos instituto Bioelektrochemijos ir biospektroskopijos skyrius).

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. 2-Metil-1,4-naftochinono ω -merkaptalkilalkanoatų (3a-i, 10 schema) savitvarkių monosluoksnių tyrimai

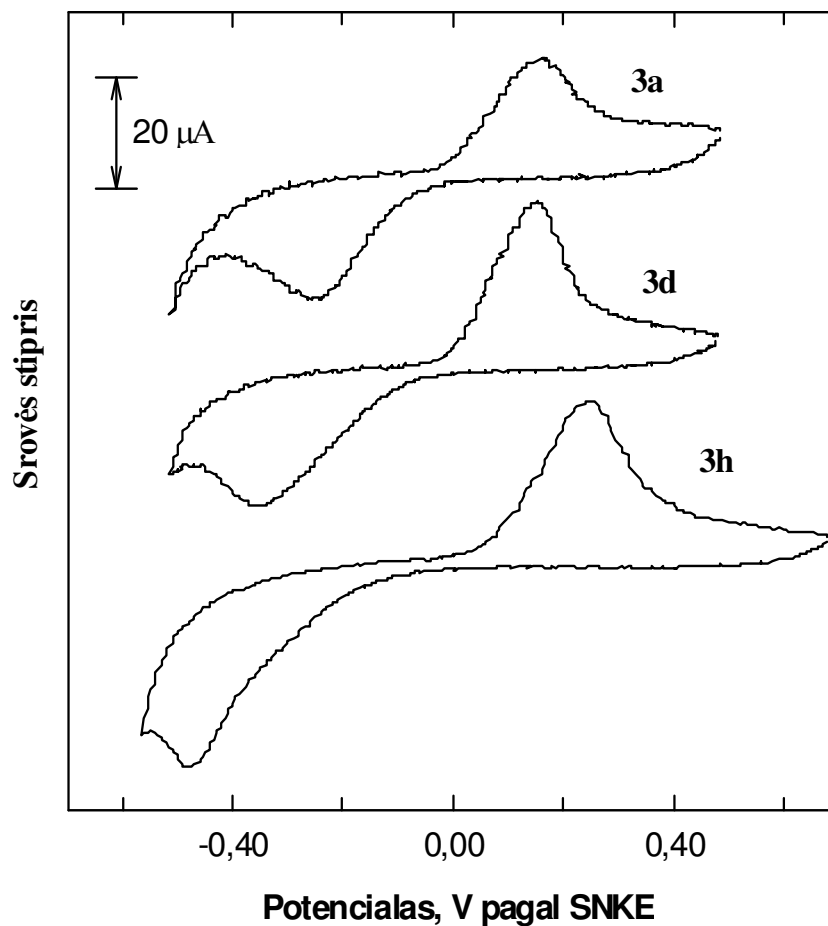
3.1.1. Elektrocheminiai tyrimai

2-Metil-1,4-naftochinono (2-MeNCh) junginių **3a-i** savitvarkių monosluoksnių (SM) tyrimai pradėti registruojant ciklines voltamperogramas (CV) ant Au elektrodo paviršiaus.

Kaip matyti iš 3 pav., gautos CV kreivės su aiškiai išreikštomis redokso bangomis. Iš CV kreivių gauti parametrai pateikti 1 lentelėje. Laikant galinės 2-MeNCh grupės elektrocheminius virsmus dvielektroniais, apskaičiuota redokso aktyvių 2-MeNCh grupių paviršinė koncentracija monosluoksnyje (Γ) beveik nepriklauso nuo junginio šoninės grandinės ilgio ir yra maždaug 1,5 karto mažesnė už tikėtiną vertę $3,4 \times 10^{-10}$ mol/cm², jei molekulės būtų glaudžiai supakuotos ir viena vertikaliai orientuota 2-MeNCh grupė užimtų 0,49 nm² (apskaičiuota, naudojantis MOPAC programa). Šis rezultatas rodo, kad netgi trumpiausią šoninę grandinę (penkių atomų) turinčio junginio **3a** monosluoksnis yra pakankamai kompaktiškas.

Formalusis redokso potencialas, $E^0 = (E_p^c + E_p^a)/2$, kur E_p^c ir E_p^a yra katodinės ir anodinės smailių potencialai, didėjant bendram šoninės grandinės atomų skaičiui ($m + n + 2$), slenkasi į neigiamą pusę po 15 mV grandinės atomui (4a pav.). Esant tam pačiam E skleidimo greičiui, atstumas tarp E_p^c ir E_p^a (ΔE_p) didėja, didėjant ($m + n$), o tai rodo elektrocheminio grįžtamumo mažėjimą ir redokso proceso lėtėjimą. Pažymėtina, kad, didėjant grandinės ilgiui, E_p^a slenka link teigiamų verčių daug lėčiau, negu E_p^c link neigiamų, tai reiškia, kad SM redokso aktyvių grupių oksidacija vyksta lengviau, negu redukcija. Šis reiškinys jau pastebėtas ir aprašytas hidrochinonu besibaigiančiuose monosluoksniuose, ir aiškinamas dviejų redokso aktyvių formų solvatacijos skirtumais [44-46]. Įdomu, kad esterio grupės padėtis turi

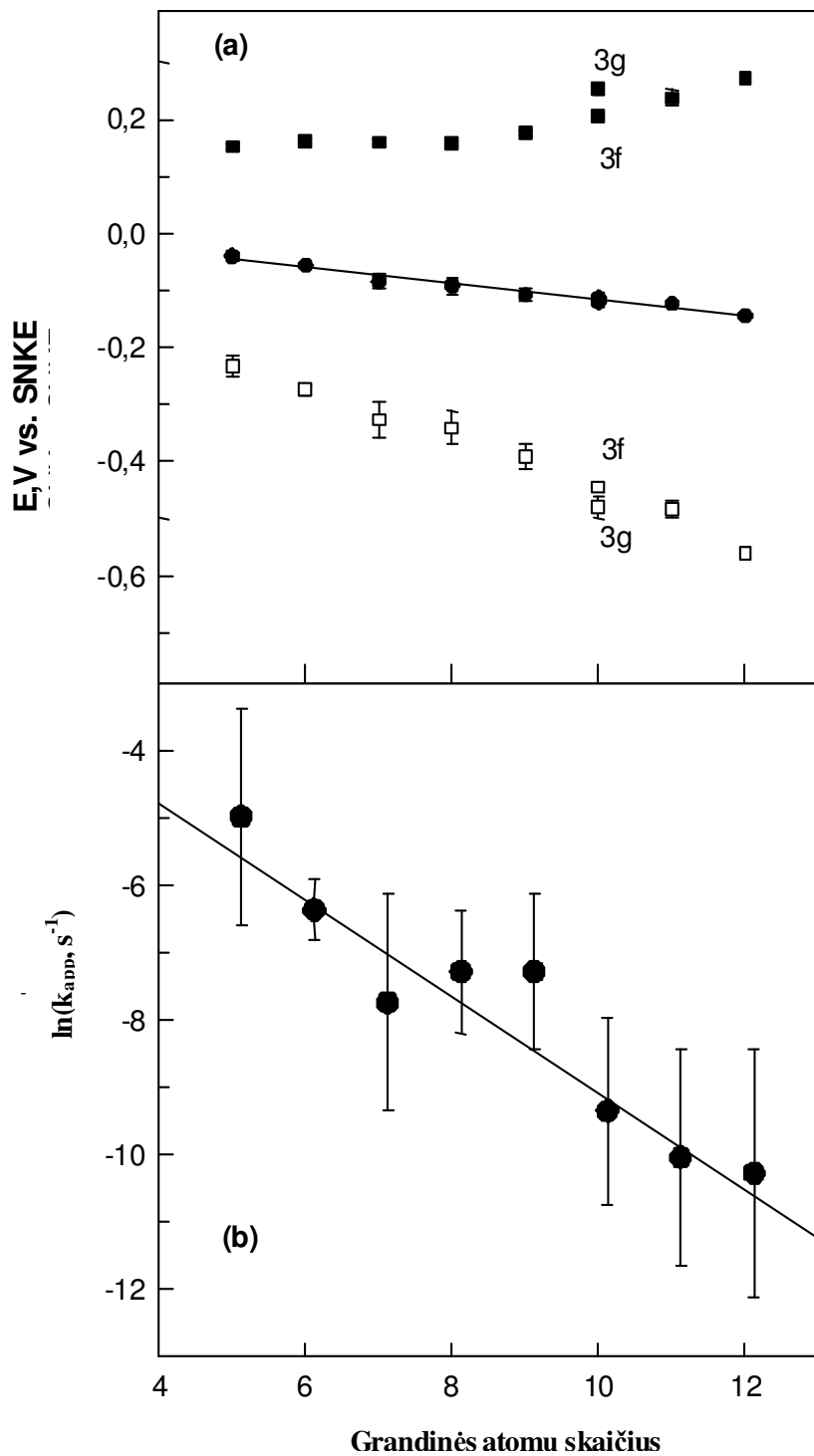
įtakos ΔE_p ir heterogeninei elektrono pernašos greičio konstantai (k_{app}), bet neveikia E^0 (**3f** ir **3g** duomenys 1 lentelėje ir 4a pav.).



3 pav. Aukso elektrodo, modifikuoto junginiais **3a**, **3d** ir **3h** ciklinės voltamperogramos ant 1 cm^2 geometrinio ploto Au elektrodo. Matavimai atlikti anaerobiniame $0,1 \text{ M HClO}_4$ tirpale 25°C temperatūroje. Potencialo skleidimo greitis $0,1 \text{ V/s}$.

1 lentelė. Junginių **3a-i** suformuotų SM elektrocheminiai parametrai (vidurkiai su 95% pasitikėjimo intervalu, sąlygos kaip 3 pav.).

Junginys	$\Gamma(10^{-10},$ mol/cm ²)	E^0 (mV pagal SNKE)	$-\ln[k_{app} (s^{-1})]$	αn	$(1-\alpha)n$
3a	2,0 ± 0,5	-40 ± 7	4,6 ± 1,1	0,73 ± 0,21	1,16 ± 0,20
3b	2,1 ± 0,3	-56 ± 4	6,4 ± 0,5	0,78 ± 0,06	1,19 ± 0,25
3c	2,3 ± 0,3	-84 ± 12	7,8 ± 1,6	0,94 ± 0,46	1,12 ± 0,10
3d	2,4 ± 0,3	-92 ± 14	7,4 ± 0,9	0,80 ± 0,20	1,21 ± 0,17
3e	2,3 ± 0,2	-108 ± 11	7,4 ± 1,1	0,65 ± 0,07	1,22 ± 0,26
3f	2,3 ± 0,1	-120 ± 3	9,4 ± 1,4	0,72 ± 0,11	1,36 ± 0,24
3g	2,5 ± 0,3	-114 ± 7	12,2 ± 2,3	0,92 ± 0,12	1,06 ± 0,13
3h	2,6 ± 0,2	-123 ± 4	10,4 ± 2,5	0,70 ± 0,16	1,17 ± 0,14
3i	2,3 ± 0,3	-145 ± 6	10,4 ± 1,4	0,61 ± 0,12	0,89 ± 0,09



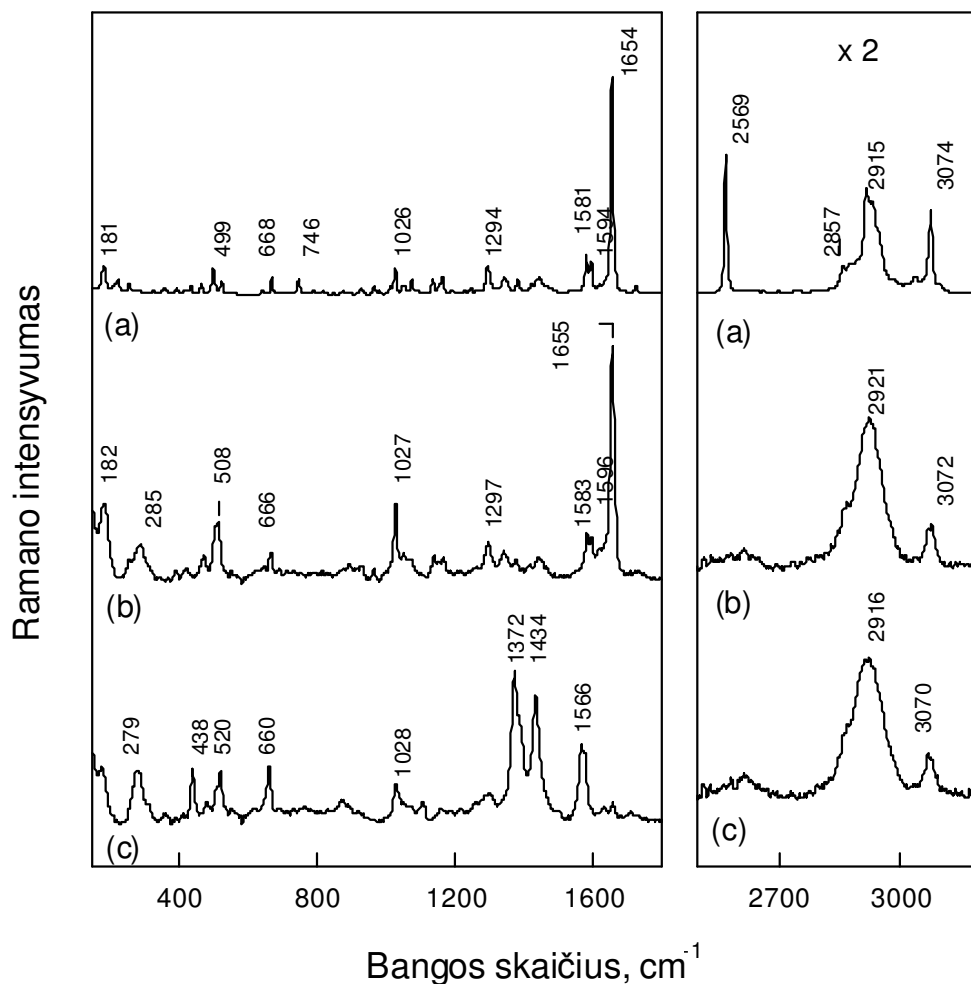
4 pav. Potencialų E_p^a , E_p^c ir $E^{0'}$ (V pagal SNKE) (a) ir $\ln[k_{app}(s^{-1})]$ (b) priklausomybė nuo $(m + n + 2)$ $MeNCh(CH_2)_mCOO(CH_2)_nSH$ monosluoksnyje ant aukso. Sąlygos kaip 3 pav.

Elektrocheminės pernašos koeficientai αn ir $(1 - \alpha)n$, rodantys tikėtiną perneštų elektronų skaičių n , atitinkamai susiję su redukcijos ir oksidacijos procesais, ir k_{app} vertės bendrai dvielektronei reakcijai (1 lentelė) buvo nustatytos Laviron metodu iš E_p priklausomybės nuo $\ln(E)$ skleidimo greičio [129]. Daugeliu atvejų suma $[\alpha n + (1 - \alpha)n]$ artima 2, išskyrus ilgiausiąjį tirtą junginį **3i**. Šiam monosluoksniui ji artima 1,5. Anodiniai pernašos koeficientai linkę būti didesni už α . Šis efektas gali būti susijęs su nežymiais tirpiklio reorganizacijos energijos skirtumais prie oksiduotų ir redukuotų centrų. Bendras k_{app} mažėjimas, didėjant atstumui tarp redokso aktyvios grupės ir elektrodo, rodo elektrono pernašos greičio priklausomybę nuo grandinės ilgio, tikėtiną kompaktiškam ir tvarkingam SM [20]. Eksponentinis k_{app} mažėjimas, didėjant grandinės tarp sieros ir 2-MeNCh atomų skaičiui, parodytas 4b pav. Iš $\ln(k_{app})$ priklausomybės nuo atstumo (grandinės atomų skaičiaus) tiesės pasvirimo galima apskaičiuoti tuneliavimo per SM eksponentinio mažėjimo faktorių (β), darant prielaidą, kad visų tirtų SM laisvoji ir reorganizacijos energijos yra panašios (8 lygtis; [46]). Apskaičiuota vertė $\beta = 0,89 \pm 0,16$ grandinės atomui 2-MeNCh monosluoksniuose pakankamai gerai sutampa su β , anksčiau nustatyta kompaktiškuose SM, besibaigiančiuose hidrochinonu ($1,04 \pm 0,06$) [46] arba pentaamino(piridino)ruteniu ($1,06 \pm 0,04$) [152]. Daug mažesnė β vertė (0,42) nustatyta 2,3-dichloro-NCh monosluoksniuose, pritvirtintuose prie aukso paviršiaus per aminoalkantiolių SM [50]. Tokią žemą β vertę gali lemti monosluoksnių defektai ir netvarkingumas [46].

3.1.2. Spektroskopiniai tyrimai

Kai kurios naujų SM struktūrinės savybės ir redokso virsmų charakteristikos nustatytos Fourier transformacijos paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos (FT-PSRS) spektroskopijos metodu. 5 paveiksle palyginti gryno kieto junginio **3e** FT-Ramano ir šio junginio suformuoto SM ant aukso FT-PSRS spektrai. Dvi spektrinės savybės nedviprasmiškai demonstruoja SM formavimąsi per sieros atomo jungimąsi prie aukso. Intensyvi S-H valentinių

virpesių juosta ties 2569 cm^{-1} , matoma gryno **3e** spektre (5a pav.), išnyksta formuojantis monosluoksniui (5b,c pav.). Taip pat PSRS spektre atsiranda nauja plati žemo dažnio moda ties $279\text{-}285\text{ cm}^{-1}$. Ši juosta, jau seniau priskirta $\nu(\text{Au-S})$ valentiniams virpesiams [153,154], tiesiogiai rodo Au-S jungties formavimąsi, susidarant junginio **3e** monosluoksniui ant paviršiaus. Intensityvi smailė netoli 1654 cm^{-1} (5a pav.) pagrindinai priskiriama C=O grupių NCh žiede simetriškiems valentiniams virpesiams. Šių virpesių dažnis jautrus C=O sąveikai su aplinkos molekulėmis [155,156]. Kaip matome 5b pav., SM formavimasis C=O juostos padėties žymiai nepaveikia, taigi grupė tiesiogiai su paviršiumi nesąveikauja. Junginio **3e** FT-PSRS spektras tiesiogiai patvirtina pilną NCh grupės redukciją, *E* sumažinus iki $-0,5\text{ V}$. Išnyksta intensityvi $\nu(\text{C=O})$ smailė, ir atsiranda trys ryškios juostos ties 1372 , 1434 ir 1566 cm^{-1} , būdingos naftaleno žiedo virpesiams. Šios savybės rodo galinės 2-MeNCh grupės vartimą 2-metil-1,4-dihidroksinaftalenu dėl redukcijos proceso. FT-PSRS metodas taip pat panaudotas naujų SM stabilumo ir vientisumo po tam tikro elektrodo poliarizacijos periodo įvertinimui. Nustatyta, kad $\nu(\text{C=O})$ juostos ties 1655 cm^{-1} integruotas intensityvumas per 6 val. poliarizacijos (3 val. prie $-0,6$ ir 3 val. prie $0,5\text{ V}$) pakito tik apie 1%. Kitų juostų santykiniai intensityvumai ir dažniai po poliarizacijos eksperimentų taip pat išliko praktiškai nepakitę. Šie faktai rodo išskirtinį naujų SM stabilumą.



5 pav. Kieto junginio **3e** FT-Ramano spektro (a) ir **3e** suformuoto SM ant aukso FT-PSRS spektrų prie 0,6 (b) ir -0,5 (c) pagal SNKE. Sužadinimo bangos ilgis 1064 nm. Lazerio galia ties pavyzdžiu 200 mW (a) arba 300 mW (b, c).

3.2. 2-Metil-1,4-naftochinono ω -merkptoalkilų (5a-c; 11 schema) savitvarkių monosluoksnių tyrimai

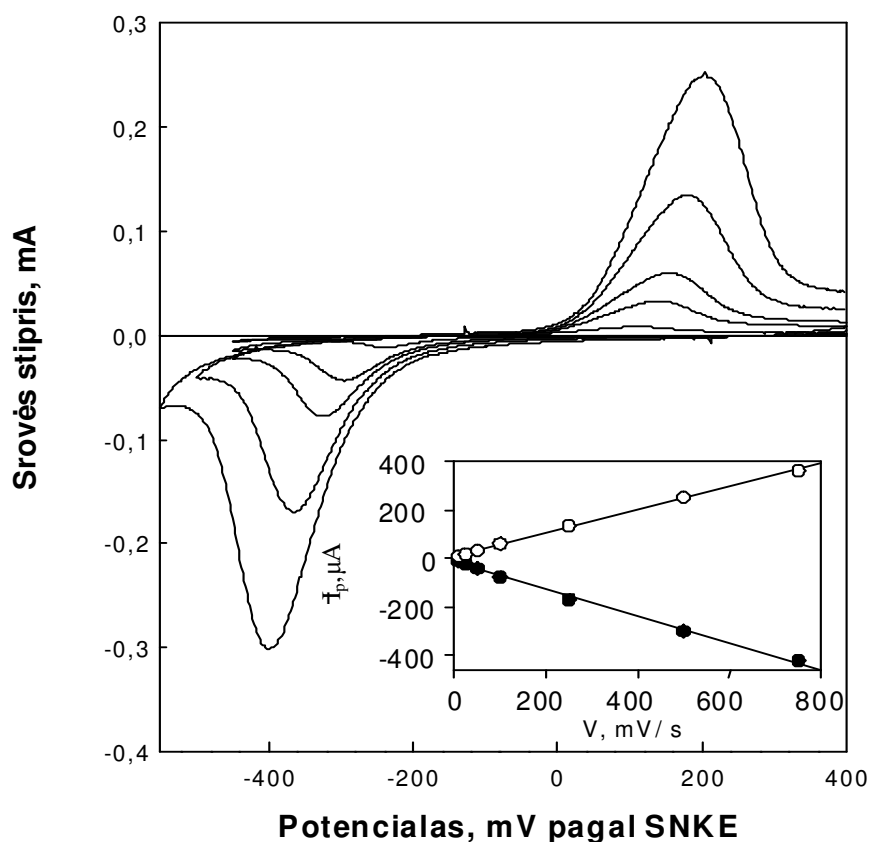
Tiriant ankstesniuose skyreliuose aprašytų merkptoalkilalkanoatų monosluoksnių struktūrą, reikia turėti omenyje jų grandinėse įterptų esterio grupių dipoliškumą ir sąveikos tarp dipolių įtaką SM savybėms. Palyginimui buvo sintezuoti 2-MeNCh merkptojunginiai, turintys paprastas angliavandenilines grandines, besiskiriančius metileno grupių skaičiumi ($m =$

5, 7, 9). Jų struktūra ir redokso virsmai detaliau ištirta elektrochemiškai ir spektroskopiškai.

3.2.1. Elektrocheminiai tyrimai

3.2.1.1. Gryni monosluoksniai, suformuoti iš 1 mM modifikacinių tirpalų

6 paveiksle pateikta junginio **5b** SM ant Au elektrodo, gauto iš 1 mM etanolinio tirpalo, CV 0,1 M HClO₄ tirpale, rodanti 2-MeNCh grupės oksidaciją ir redukciją. Katodinių ir anodinių bangų srovės stipris tiesiškai priklauso nuo E skleidimo greičio, kas būdinga medžiagoms, adsorbuotoms ant elektrodo paviršiaus. Atsakas išlieka stabilus per ne trumpesnę, negu 6 val. E ciklinimą. Su junginiais **5a** ir **5c** gauti analogiški rezultatai. Tikintis dviejų protonų pernašos 2-MeNCh redokso virsmo metu [50], ištyrėme monosluoksnių elektrocheminių savybių priklausomybę nuo tirpalo pH. Naudoti 0,01 M citratiniai (pH 3–7) ir boratiniai (pH 7–11) buferiai su 0,1 M Na₂SO₄. Gautos formaliojo redokso potencialo E^0 priklausomybės nuo pH tiesės pasvirimas (-58 ± 1 pH vienetui) atitinka teorinę vertę, būdingą $2e^-$, $2H^+$ reakcijai [130]. Didžiausias dėmesys skirtas junginių elektrocheminiam elgesiui rūgštiniuose tirpaluose. Pagrindinės junginių **5a-c** monosluoksnių ant Au, gautų iš 1 mM modifikacinių tirpalų, savybės pateiktos 2 lentelėje. Ilgėjant alkilo grandinei, E^0 slenka link neigiamesnių potencialo verčių maždaug po 7 mV vienai CH₂ grupei. Šis dydis du kartus mažesnis, negu 2-MeNCh



6 pav. Junginio **5b** savitvarkio monosluoksniu ant 1 cm^2 Au elektrodo paviršiaus, suformuoto iš 1 mM etanolinio tirpalo, ciklinės voltamperogramos, esant įvairiems potencialo skleidimo greičiams (v), užrašytos 0,1 M HClO_4 ($\text{pH}=1,34$), 25°C temperatūroje. Įdėkle smailių srovės stiprio I_p priklausomybė nuo v .

darinių, turinčių ω -merkaptotilalkanoatų grupes, kur jis yra 15 mV. Šis dviejų monosluoksnių skirtumas rodo alkilo grandinių struktūrinės organizacijos įtaką galinių grupių redokso savybėms. Iš kitos pusės, junginio su trumpiausia alkilo grandine (**5a**) E^0 yra neigiamesnis (-79 mV), negu analogiško ilgio junginio su esterio grupe, 2-MeNCh- $\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ (-40 mV). Tai galima aiškinti esterinio tiltelio sąlygotos neigiamos indukcijos

išnykimu. Kai 2-MeNCh galvutė atskirta nuo COO grupės 3-4 CH₂ vienetais, indukcijos poveikis taip pat susilpnėja.

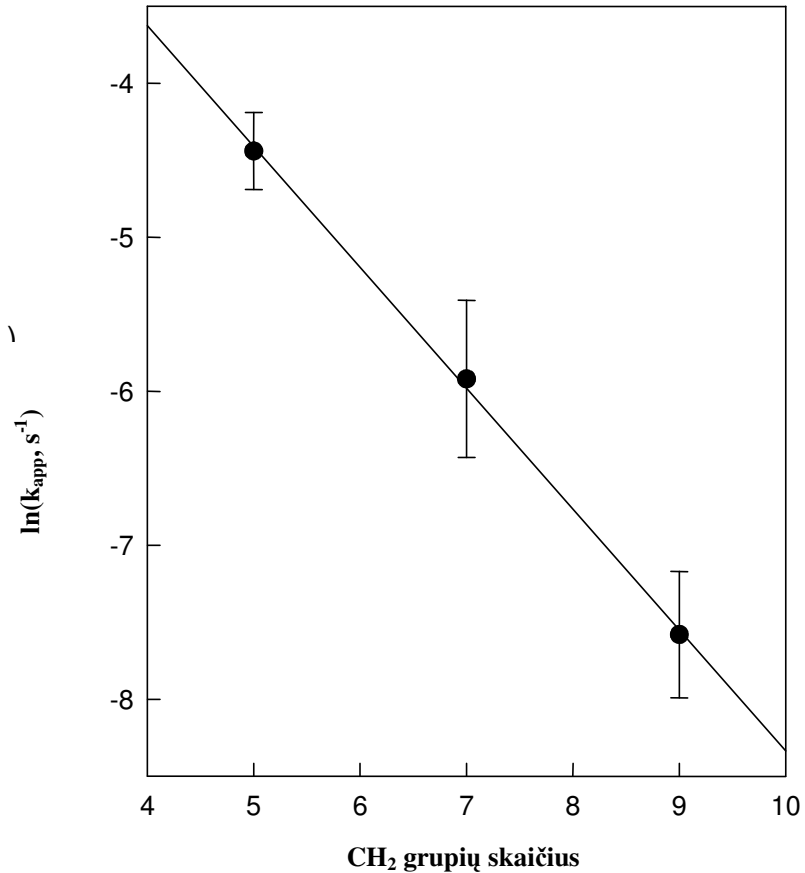
Elektrodams, modifikuotiems junginių **5a-c** monosluoksniais, būdinga lėta elektrono pernašos kinetika. Atstumas tarp smailių, $\Delta E_p = E_p^a - E_p^c$, yra tarp 362 ir 610 mV, kai E skleidimo greitis 0,1 V/s, ir didėja, ilgėjant alkilo grandinei, maždaug po 60 mV vienai CH₂ grupei, o tai rodo redokso proceso lėtėjimą. Šis procesas kiekybiškai įvertintas anksčiau aprašytu Laviron metodu [129]. Nustatyta heterogeninės elektrono pernašos greičio konstanta, k_{app} , ir katodinės ir anodinės pernašos koeficientai, padauginți iš perneštų elektronų skaičiaus, αn ir $(1 - \alpha)n$. Konstantos k_{app} mažėjimas, didėjant atstumui tarp redokso grupės ir elektrodo paviršiaus, patvirtina elektrono pernašos greičio priklausomybę nuo alkilo grandinės ilgio [20]. Parametro $\ln(k_{app})$ vertė tiesiškai mažėja, didėjant CH₂ grupių skaičiui (7 pav.). Elektrono tuneliavimo per SM eksponentinio silpnėjimo faktorius β , gautas iš šios priklausomybės, lygus $0,79 \pm 0,05$. Tai panašu į anksčiau nustatytą 2-MeNCh darinių, turinčių alkilalkanoatų grupes, vertę ($0,89 \pm 0,16$), bet mažiau, negu kompaktiškų SM, besibaigiančių hidrochinonu ($1,04 \pm 0,06$) [46] ar ferocenu ($1,06$) [157]. Palyginti maža β vertė ($0,42$) gauta 2,3-dichlor-NCh besibaigiantiems monosluoksniams, pritvirtintiems prie Au paviršiaus per aminoalkantiolinę jungtį [46]. Prie šio klausimo bus grįžta žemiau, spektroskopinėje dalyje, kur monosluoksnių struktūra bus ištirta detaliau.

2 lentelė. SM, gautų modifikuojant Au elektrodą 1 mM etanoliniais junginių **5a-c** tirpalais, elektrocheminių savybių priklausomybė nuo grandinės ilgio (0,1 M HClO₄, potencialo skleidimo greitis 0,1 V/s).

Parametras	CH ₂ grupių skaičius		
	m = 5 (5a)	m = 7 (5b)	m = 9 (5c)
$E^{0'}$, mV pagal SNKE	-79	-92	-107
ΔE_p , mV	362	482	610
ΔE_{SPPM} , mV	138	144	157
$k_{app} \times 10^3$, s ⁻¹	11,9	2,70	0,53
αn	0,58	0,55	0,58
$(1-\alpha)n$	1,14	1,12	1,15
n	1,77	1,67	1,72
$\Gamma \times 10^{10}$, mol cm ⁻²	2,50	2,81	2,34

Katodinis pernašos koeficientas α mažesnis už anodinį $(1-\alpha)$ du kartus (2 lentelė). Tai gali būti susiję su skirtinga tirpiklio reorganizacijos energija oksiduotoms ir redukuotoms grupėms. Suma $[\alpha n + (1 - \alpha)n]$, rodanti perneštų elektronų skaičių, yra artima 2, kas sutampa su $E^{0'}$ priklausomybe nuo pH.

Elektroaktyvių grupių paviršinė koncentracija, Γ , nustatyta integruojant anodinės srovės smailę, maždaug 1,5 karto mažesnė už apskaičiuotą, jei 2-MeNCh grupės būtų orientuotos vertikaliai ($\Gamma_{apsk.} = 3,4 \times 10^{-10}$ mol/cm²), kaip ir anksčiau tirtų alkilalkanoatų, ir beveik nepriklauso nuo alkilo grandinės ilgio. Svarbus parametras, apibūdinantis sąveiką tarp paviršinių redokso centrų, yra CV redokso smailės plotis (nustatomas kaip plotis ties puse maksimumo, ΔE_{SPPM}) [130]. Eksperimentinė ΔE_{SPPM} vertė (2 lentelė) yra žymiai didesnė, negu tikėtina idealiam 2e⁻ paviršinių redokso centrų procesui (45,3 mV, 25°C temperatūroje), ir didėja kartu su CH₂ grupių skaičiumi alkilo grandinėje. Tai rodo stiprėjančią stūmos sąveiką tarp molekulių.

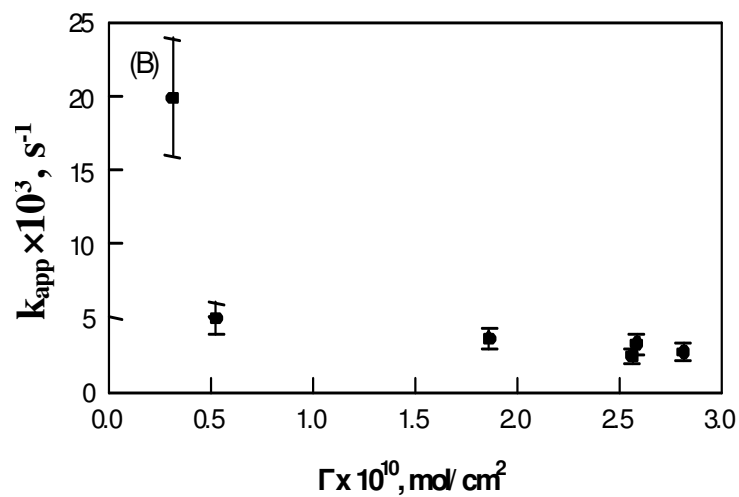
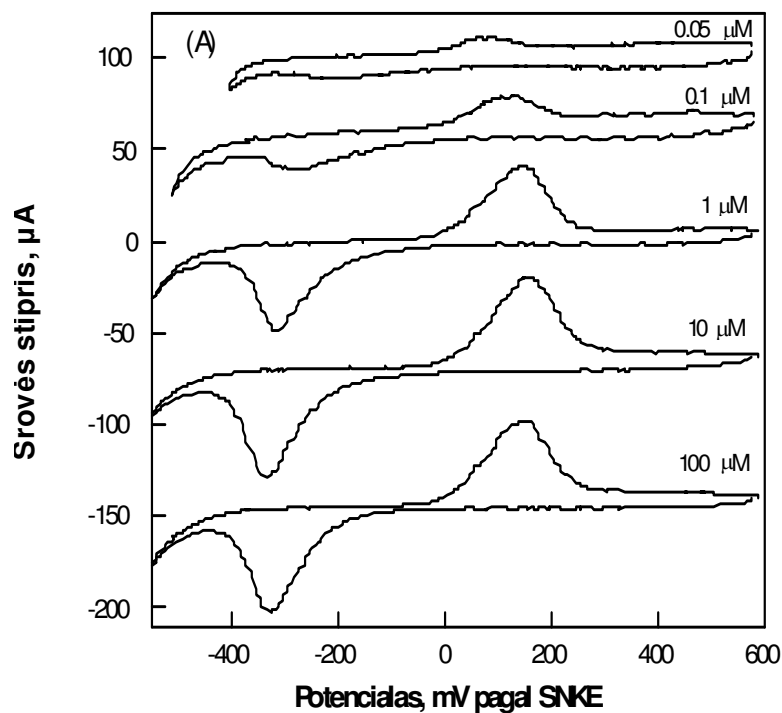


7 pav. Heterogeninės elektronų pernašos greičio konstantos, k_{app} , natūrinio logaritmo priklausomybė nuo CH_2 grupių skaičiaus $\text{MeNCh}(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ šoninėje alkilo grandinėje.

3.2.1.2. Junginio koncentracijos modifikaciniame tirpale įtaka SM elektrocheminėms savybėms

Be kitų faktorių redokso aktyvių monosluoksnių struktūra priklauso nuo elektroaktyvių tiolių koncentracijos modifikaciniame tirpale [46,47]. 8a paveiksle palygintos 2-MeNCh besibaigiančių monosluoksnių, susiformavusių iš **5b** etanolinių tirpalų, kurių koncentracija nuo 0,05 iki 100 μM , CV kreivės. Elektrocheminiai parametrai, gauti iš kreivių, pateikti 3 lentelėje. Junginio **5b**

koncentracijai mažėjant nuo 1000 iki 10 μM , parametrai žymiai nekinta. Tačiau koncentracijai sumažėjus maždaug iki 1 μM , pradeda mažėti Γ ir ΔE_p , $E^{0'}$ pasislenka link teigiamesnių verčių, o k_{app} vertė žymiai padidėja. Panaši elektrocheminių parametrų priklausomybė nuo modifikacinio tirpalo praskiedimo anksčiau pastebėta hidrochinonu besibaigiančiuose SM [46,47]. Teigiamas $E^{0'}$ poslinkis, esant mažesnėms tirpalo koncentracijoms, gali būti susijęs su SM oksiduotos formos destabilizacija (pavyzdžiui, dėl susilpnėjusios sanglaudos sąveikos tarp 2-MeNCh žiedų) ar redukuotos formos stabilizacija (pavyzdžiui, dėl sustiprėjusios vandenilinių ryšių sąveikos mažesnės paviršinės koncentracijos monosluoksnyje). Sąveikos tarp 2-MeNCh grupių susilpnėjimą patvirtina voltamperometrinių bangų pločio verčių analizė. Modifikacinio tirpalo koncentracijai mažėjant nuo 10 iki 0,05 μM , ΔE_{SPPM} sumažėja nuo 138 iki 122 mV, o tai rodo stūmos sąveikos tarp redokso centrų susilpnėjimą. 8b paveikslas rodo greičio konstantos priklausomybę nuo junginio paviršinės koncentracijos. Staigus k_{app} padidėjimas, esant nepilnam padengtumui, rodo labai netvarkingą paviršinio sluoksnio struktūrą ir vidutinio atstumo tarp redokso centrų ir paviršiaus sumažėjimą (kaip ir junginių su trumpesnėmis jungiančiomis grandinėmis), o kai kurios 2-MeNCh grupės gali netgi tiesiogiai sąveikauti su elektrodo paviršiumi. NCh žiedų tendencija adsorbuotis ant metalo paviršių yra gerai žinoma [158,159].



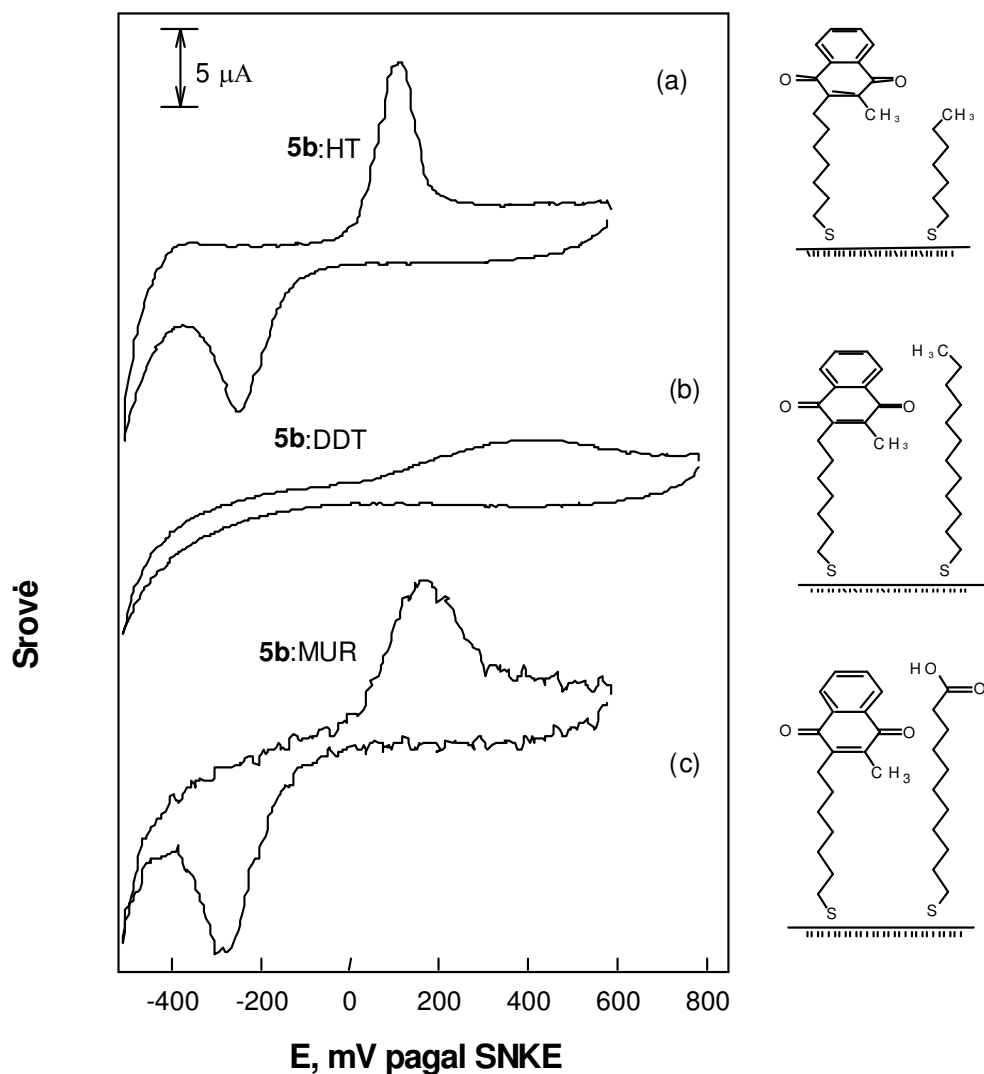
8 pav. Junginio **5b** monosluoksnių, susiformavusių per 18 val. ant 1 cm^2 Au elektrodo iš įvairios koncentracijos etanolinių tirpalų, ciklinės voltamperogramos $0,1 \text{ M HClO}_4$, 25°C temperatūroje, potencialo skleidimo greitis $0,1 \text{ V/s}$ (a), heterogeninės elektrono pernašos greičio konstantos, k_{app} , priklausomybė nuo paviršinės koncentracijos Γ (b).

3 lentelė. Junginio **5b** SM elektrocheminių savybių priklausomybė nuo modifikuojančio tirpalo koncentracijos (0,1 M HClO₄, potencialo skleidimo greitis 0,1 V/s).

Parametras	Modifikuojančio tirpalo koncentracija, μM					
	1000	100	10	1	0,1	0,05
E^0 , mV pagal SNKE	-92	-88	-90	-87	-79	-61
ΔE_p , mV	482	482	486	453	406	289
ΔE_{SPPM} , mV	144	138	138	136	133	122
$k_{app} \times 10^3$, s ⁻¹	2,7	3,2	2,4	3,6	4,1	19,8
αn	0,55	0,57	0,57	0,57	0,66	0,69
$(1-\alpha)n$	1,12	1,03	1,15	1,07	1,17	1,17
n	1,67	1,60	1,72	1,64	1,83	1,86
$\Gamma \times 10^{10}$, mol/cm ²	2,81	2,58	2,56	1,86	0,52	0,31

3.2.1.3. Mišrių monosluoksnių redokso savybės

Siekiant detaliau iširti lateralinės sąveikos tarp 2-MeNCh grupių įtaką jų elektrocheminėms savybėms, formuoti mišrūs monosluoksniai iš junginio **5b** ir įvairių tiolių, neturinčių redokso aktyvumo (9 pav.). Lateralinės sąveikos tarp galinių NCh grupių minimizavimas, formuojant mišrų monosluoksnį su paprastais 1-alkantioliais, buvo pademonstruotas anksčiau [74]. Mišrūs tioliai funkcionalizuotų antrachinonų ir 1-alkantiolių SM pasižymėjo pagerintu redokso proceso grįžtamumu [49]. Mišrių hidrochinonu besibaigiančių SM tyrimai atskleidė alkantiolio-skiediklio grandinės ilgio lemiamą poveikį hidrochinono galvučių grupių elektrocheminiam atsakui [138]. Šiame



9 pav. Junginio **5b** monosluoksnių, suformuotų ant Au elektrodo iš **5b**:heptantiolio (HT) (a), **5b**:dodekantiolio (DDT) (b) ir **5b**:merkaptoundekanoinės rūgšties (MUR) (c) etanolinių tirpalų molių santykiu 1:3, ciklinės voltamperogramos, užrašytos 0,1 M HClO₄, 25°C temperatūroje, potencialo skleidimo greitis 0,1 V/s. Parodyta mišrius monosluoksnius sudarančių junginių cheminė struktūra.

darbe suformuoti mišrius monosluoksnius iš junginio **5b** ir n-heptantiolio (HT) (9a pav.), dodekantiolio (DDT) (9b pav.) ar merkaptoundekanoinės rūgšties (MUR) (9c pav.) skirtingomis proporcijomis, kad bendra modifikuojančio tirpalo koncentracija būtų 1 mM. Mišrių monosluoksnių elektrocheminiai

parametrai apibendrinti 4 lentelėje. Skiediklio prigimtis lemiamai veikia 2-MeNCh grupių elektrocheminį atsaką monosluoksnyje.

Monosluoksnyje su HT matomos aiškiai apibrėžtos anodinės ir katodinės bangos (9a pav.). Praskiedus junginį **5b** heptantioliu (koncentracijų santykis modifikaciniame tirpale 1:3, 4 lentelė), anodinės smailės plotis sumažėja nuo 144 iki 105 mV, kas rodo homogeniškesnį redokso centrų pasiskirstymą ir stūmos sąveikos tarp 2-MeNCh grupių susilpnėjimą. Tuo pat metu elektrono pernašos greičio konstanta padidėja apie 3,2 karto. Tai gali būti susiję su ypatinga monosluoksnių struktūra, leidžiančia elektrocheminės transformacijos metu protonams lengviau pasiekti redokso centrus. Redukuotos formos, 2-metil-1,4-dihidroksinaftaleno (2-MeNChH₂), stabilizacija, manomai per vandenilio jungčių sąveiką, matoma iš aiškaus $E^{0'}$ teigiamo poslinkio (4 lentelė).

4 lentelė. Mišrių SM, gautų iš **5b** ir skiediklio, elektrocheminių savybių priklausomybė nuo skiediklio prigimties (potencialo skleidimo greitis 0,1 V/s).

Parametras	Modifikacinio tirpalo sudėtis				
	5b ^a	5b +HT ^b	5b +HT ^c	5b +HT ^d	5b +MUR ^e
		1:1	1:3	1:7	1:3
$E^{0'}$, mV pagal SNKE	-92	-82	-65	-62	-62
ΔE_p , mV	482	412	365	382	441
ΔE_{SPPM} , mV	144	133	105	100	186
$k_{app} \times 10^3$, s ⁻¹	2,7	3,4	8,6	6,8	3,2
αn	0,55	0,72	0,71	0,72	0,73
$(1-\alpha)n$	1,12	1,09	1,00	1,00	0,85
n	1,67	1,81	1,71	1,72	1,58
$\Gamma \times 10^{10}$, mol/cm ²	2,81	1,24	0,51	0,16	0,64

^a1 mM., ^b0,5 mM + 0,5 mM., ^c0,25 mM + 0,75 mM., ^d0,125 mM + 0,875 mM., ^e0,25 mM + 0,75 mM.

Elektroaktyvių grupių paviršinė koncentracija 1:3-monosluoksnyje sumažėja maždaug 5,5 karto, o 1:7-monosluoksnyje net 17,6 karto. Aiškiai mažesnė junginio **5b** dalis monosluoksnyje, negu modifikaciniame tirpale rodo, kad HT molekulės efektyviai pakeičia **5b** ant paviršiaus.

Priešingai HT monosluoksniams, maišymas su ilgesnės alkilo grandinės DDT sąlygoja elektrocheminio aktyvumo sumažinimą (9b pav.), nors FT-PSRS duomenys (žiūr. žemiau) rodo 2-MeNCh buvimą SM. Šiuos rezultatus galima paaiškinti, darant prielaidą, kad 2-MeNCh galvučių C=O grupės lokalizuotos DDT sluoksnyje ir tampa neprieinamos protonams. Protonų difuzijos blokas SM pastebėtas ir azobenzono darinių atveju [160].

Svarbus gautas rezultatas, kad mišrus monosluoksnis, susiformavęs iš 1:3-modifikacinio tirpalo su skiedikliu, turinčiu tokio pat ilgio alkilo grandinę, kaip ir DDT, bet su grupe COOH gale vietoj CH₃ (MUR) pasižymėjo aiškiais voltamperometrinėmis bangomis (9c pav.). Šis faktas iliustruoja ne tik skiediklio alkilo grandinės ilgio, bet ir galinės grupės prigimties svarbą. Labiausiai tikėtina, kad 2-MeNCh grupės redokso transformacijos metu protonų šaltinis yra per vandenilį prijungtos vandens molekulės. Kita vertus, protonai iš COOH grupės taip pat gali dalyvauti elektrocheminiame procese. Pažymėtina, kad MUR turinčiame SM ΔE_{SPPM} vertė žymiai padidėja, lyginant su mišriu **5b**:HT ar net grynu **5b** monosluoksniais (4 lentelė). Ši bangos praplatėjimo efektą greičiausiai sąlygoja vandenilio jungčių tarp COOH (arba H₂O) ir redokso aktyvių grupių heterogeniškumas.

3.2.2. Spektroskopiniai tyrimai

Siekdami geriau suprasti 2-MeNCh grupe besibaigiančių tiolių **5a-c** struktūrinę organizaciją ant paviršiaus, tyrimuose taip pat panaudota virpesių spektroskopijos technika FT-PSRS [161-163]. Monosluoksnių struktūrinės savybės iširtos, lyginant virpesių juostas kietų naftochinono darinių FT-Ramano spektruose ir SM FT-PSRS spektrus.

3.2.2.1. Monosluoksniai, gauti iš 1 mM etanolinių tirpalų (didelis paviršiaus padengtumas 2-MeNCh grupėmis)

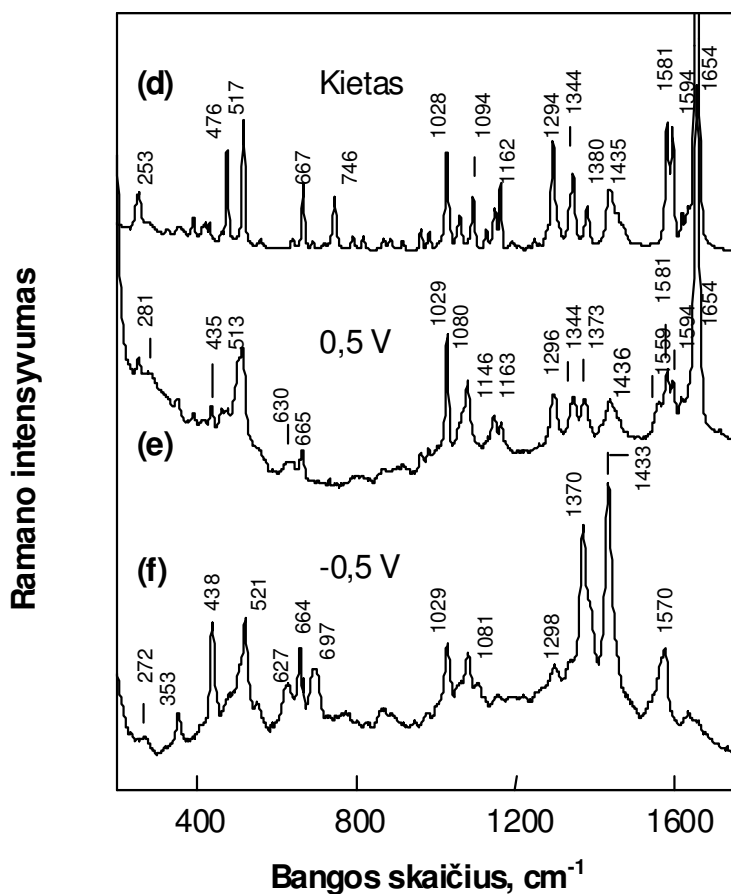
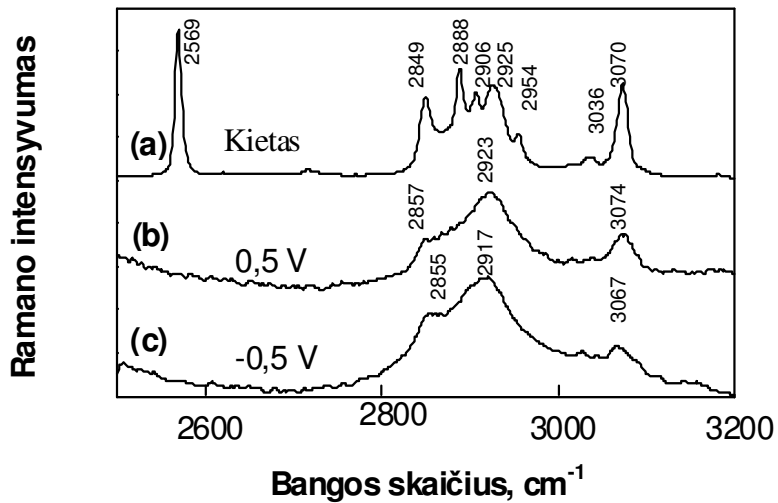
10 paveiksle palygintas kieto junginio **5b** FT-Ramano spektras ir jo SM, suformuoto iš 1 mM etanolinio tirpalo ant Au FT-PSRS spektrai prie elektrodo potencialų 0,5 ir -0,5 V SNKE atžvilgiu. Juostų priskyrimas struktūroms, paremtas ankstesniais eksperimentiniais ir teoriniais naftochinono darinių [155,164-166] ir alkilo grandinę turinčių molekulių [167-169] tyrimais, pateiktas 5 lentelėje. Ištirtus junginius sudaro trys pagrindiniai struktūriniai elementai (11 schema): (i) galinė SH grupė, (ii) galinė 2-MeNCh grupė ir (iii) jungianti alkilo grandinė.

Pirmiausia aptarsime virpesių modas, charakterizuojančias galinio sieros atomo virpesius. Aiški ir intensyvi kieto **5b** juosta ties 2569 cm^{-1} , susijusi su S-H valentiniais virpesiais, paviršiaus spektruose pilnai išnyksta (10a-c pav.), kas rodo S-H jungties skilimą, formuojantis monosluoksniui. Smailė ties 746 cm^{-1} kieto **5b** spektre (10d pav.) gali būti priskirta *trans* konformerų C-S valentiniams virpesiams [167,168]. Ji išnyksta adsorbcijos metu, ir paviršiaus spektre pasirodo plati juosta maždaug ties 630 cm^{-1} , būdinga *gauche* konformerams [167,168] (10e,f pav.), kas rodo netvarką alkilo grandinėse prie paviršiaus. Au-S jungties formavimąsi tiesiogiai įrodo žemų dažnių spektro dalies ties $250\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ analizė (10e,f pav.). Paviršiaus spektre pasirodo nauja juosta ties $272\text{-}281\text{ cm}^{-1}$, kurios nėra kieto junginio spektre. Šią juostą priskiriame Au-S valentiniams virpesiams, nes jiems priskiriamos PSRS juostos ties panašiais dažniais: 275 [153], 260 [170] ir $279\text{-}285\text{ cm}^{-1}$ (žiūr. 4.1.2 skyrių). Taigi, spektroskopiniai duomenys patvirtina junginio **5b** chemisorbciją ant Au paviršiaus per S atomą.

Ryškesniausia ir būdingiausia 2-MeNCh grupės spektrinė savybė yra aiški juosta kieto junginio **5b** FT-Ramano spektre ties 1654 cm^{-1} (10d pav.). Ši smailė atitinka C=O simetriškų valentinių virpesių plokštumoje modą, susijusią su C=C virpesiais [155,164-166]. Žymime šią modą $\nu_s(\text{C=O})_{\text{Ch}}$, kur Ch atspindi virpesių lokalizaciją chinoidiniame žiede. Grupės C=O deformaciniai judesiai

plokštumoje, $\delta(\text{CCO})_{\text{Ch}}$, lokalizuoti ties 476 cm^{-1} , o atitinkama išėjimo iš plokštumos moda matoma ties 253 cm^{-1} (10d pav.). Būdingi kieto **5b** aromatinio (benzenoidinio) žiedo virpesiai yra netoli $1594, 1581, 1028$ ir 667 cm^{-1} (10d pav.), o benzenoidinė C-H valentinė moda, $\nu(\text{C-H})_{\text{B}}$, aiškiai matoma ties 3070 cm^{-1} (10a pav.). Pažymėtina, kad 1028 cm^{-1} juosta atitinka benzenoido žiedo kvėpavimo modą, $\nu(\text{žiedo kvėpavimo})_{\text{B}}$ [166].

Iš 10 pav. matosi, kad junginio **5b** adsorbcija ant Au paviršiaus indukuoja nežymius aptartų C=O valentinių ir žiedo virpesių modų padėties poslinkius ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ribose), kas rodo, kad 2-MeNCh grupė tiesiogiai su metalo paviršiumi nesąveikauja. Tačiau $\nu(\text{C=O})_{\text{Ch}}$ juostos SPPM vertė padidėja nuo $8,2 \text{ cm}^{-1}$ kietam junginiui **5b** iki $14,6 \text{ cm}^{-1}$ adsorbuotoms molekulėms. Šį paplatėjimą galima aiškinti sąveika tarp gretimų C=O grupių monosluoksnyje. Pažymėtina, kad $\delta(\text{CCO})_{\text{Ch}}$ virpesių plokštumoje lokalizacija paviršiaus spektre nėra aiškiai nustatyta. Spėjamai identifikuojame šią modą su žemo intensyvumo smaile ties 478 cm^{-1} , remdamiesi faktu, kad kitos $\delta(\text{CCO})_{\text{Ch}}$ modos (išėjimo iš plokštumos) dažnis adsorbcijos metu nepasislenka ir matomas paviršiaus spektre ties 253 cm^{-1} (10e pav. ir 5 lentelė). Tokie santykinio intensyvumo pokyčiai greičiausiai susiję su grupės 2-MeNCh orientacija ir bus detaliau aptarti žemiau. 2-MeNCh grupės CH_3 grupė pirmiausia gali būti atpažinta kieto junginio **5b** spektre pagal aukšto dažnio C-H simetrišką valentinę, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, ir asimetrišką valentinę, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, juostas, lokalizuotas atitinkamai ties 2925 ir 2954 cm^{-1} (10a pav. ir 5 lentelė). Metilo valentinės modos paviršiaus spektre aiškiai neišsiskiria (10b,c pav.). Vidutinio dažnio domene (10d pav.) esančią kieto **5b** spektro smailę ties 1380 cm^{-1} galima priskirti metilo grupės simetriškiems deformacijos virpesiams, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$. Gerai patvirtinta, kad $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ juostos intensyvumas padidėja, kai metilo grupė prijungiama prie aromatinio žiedo [171]. Priešingai žiedo modoms, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ juosta dėl adsorbcijos ryškiai pasislenka (7 cm^{-1}) link žemesnių bangos skaičių (10e pav.).



10 pav. Kieto junginio **5b** FT-Ramano spektrai (a ir d) ir Au elektrodo, modifikuoto junginiu **5b** iš 1 mM etanolinio tirpalo FT-PSRS spektrai, kai elektrodo potencialas 0,5 (b ir e) ir $-0,5$ V (c ir f) pagal SNKE, $2500\text{-}3200$ ir $200\text{-}1750$ cm^{-1} srityse.

5 lentelė. Ramano smailių dažniai (cm^{-1}) ir priskyrimai 1,4-naftochinonui (NCh), 2-metil-1,4-naftochinonui (2-MeNCh), kietam junginiui **5b** ir jo savitvarkiam monosluoksniui ant aukso elektrodo.

NCh	2-MeNCh	5b		Priskyrimai
		kietas	SM ^a	
3080 s	3077 s	3070 s	3074 s	$\nu(\text{C-H})_{\text{B}}$ a ₁ ^a
3059 s				$\nu(\text{C-H})$ a ₁
3031 m	3035 m	3036 w	3035 vw	$\nu(\text{C-H})_{\text{B}}$ a ₁
	2956 w	2954 m		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	2923 s	2925 s	2923 s	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)_{\text{FR}}$
		2906 m		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
		2888 s		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
		2849 s	2857 m, sh	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
		2569 vs		$\nu(\text{S-H})$
1681 w				$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})_{\text{Ch}}$ b ₂
1657 vs	1660 vs	1654 vs	1654 vs	$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})_{\text{Ch}}$ + $\nu(\text{C=C})_{\text{Q}}$ a ₁
		1618 w	1618 w	$\nu(\text{C=C})_{\text{Ch}}$ a ₁
1590 s	1592 s	1594 s	1594 m	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ b ₂
1573 m	1580 s	1581 s	1581 m	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ a ₁
	1445 m	1435	1436 m, br	$\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; $\delta(\text{CH}_2)$
		m,br		
1383 m	1375 m	1380 m	1373 m	$\nu(\text{C-C})_{\text{Ch}}$; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1332 w	1352 m	1344 m	1346 m	$\delta(\text{CCH})$ a ₁ ; wag(CH ₂)
1299 m	1296 m	1294 s	1296 s	$\nu(\text{C-C})_{\text{Q}}$ a ₁ ; t(CH ₂)
	1262 m	1247 w		$\delta(\text{C-C})_{\text{Q}}$ a ₁
	1233 w	1232 vw		$\delta(\text{CCH})_{\text{B}}$
1164 m	1170 m	1162 m	1163 m	$\delta(\text{CCH})_{\text{B}}$ a ₁
		1126 w		$\nu(\text{C-C})_{\text{T}}$, alkilo grandinė

		1107 m		$\delta(\text{CCH})$
			1094 m	$\nu(\text{C-C})_{\text{T}}$, alkilo grandinė
			1080 s	$\nu(\text{C-C})_{\text{G}}$, alkilo grandinė
			1060 m	$\nu(\text{C-C})_{\text{T}}$, alkilo grandinė
1018 m	1030 s	1028 s	1029 s	$\nu(\text{žiedo kvėpavimo})_{\text{B}}$ a ₁
		916 w		$\delta(\text{CCH})_{\text{B}}$
		790 w		$\delta(\text{CCH})_{\text{B}}$
		746 s		$\nu(\text{C-S})_{\text{T}}$
693 m	652 s	667 s	665 m	$\delta(\text{CCC})_{\text{B}}$ a ₁
			630 m, br	$\nu(\text{C-S})_{\text{G}}$
	516 s	517 s	513 s	$\delta(\text{CCC})_{\text{Q}}$ a ₁
447 m	458 m	476 s	478 w ?	$\delta(\text{CCO})_{\text{Q}}$ a ₁
			281 w, br	$\nu(\text{Au-S})$
267 m	260 m	253 m	253 m	$\delta(\text{CCO})_{\text{Q}}$ a ₂

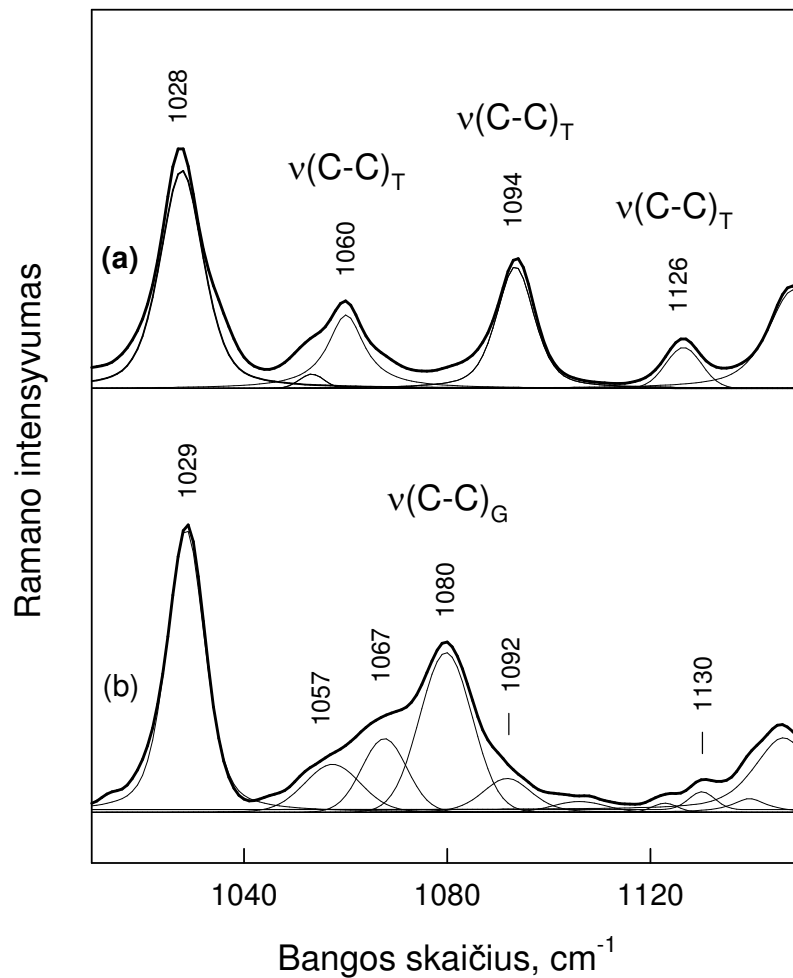
Sutrupinimai: Ch, chinoidinis žiedas; B, benzoidinis žiedas; G, *gauche*; T, *trans*; wag, linkiai (wagging); t, sukimasis (twisting); sh, petys (shoulder); vs, labai stipri (very strong); s, stipri (strong); m, vidutinė (middle); w, silpna (weak); v, įtampa; v_s, simetriniai virpesiai; v_{as}, asimetriniai virpesiai; FR, Fermi rezonansas; ?, laikinas priskyrimas.

^a Elektrodo potencialas 0,5 V.

^b Junginio **5b** žiedo simetrijos moda, atsižvelgiant į taškines pakaitas 2 ir 3 pozicijose.

Jungiančios alkilo grandinės virpesių juostos aiškiausiai matomos aukšto dažnio srityje tarp 2800 ir 3000 cm⁻¹, kur lokalizuoti CH₂ grupių C-H valentiniai virpesiai. Simetriškų, v_s(CH₂), ir asimetriškų, v_{as}(CH₂), valentinių juostų parametrai suteikia informacijos apie alkilo grandinių susipakavimą ir konformaciją [167,169]. Nustatyta, kad glaudžiai susipakavusiuose monosluoksniuose v_s(CH₂) ir v_{as}(CH₂) juostų dažniai mažėja, didėjant konformacinei tvarkai ir lateralinei sąveikai tarp alkilo grandinių [168]. Kieto

5b FT-Ramano spektre šios juostos aiškiai išskiriamos, bet paviršiaus spektre jų raiška žymiai sumažėja (10b,c pav.). Dėl šios priežasties eksperimentinis spektrų kontūras tarp 2800 ir 3000 cm^{-1} buvo skaitmeniškai pritaikytas trims komponentams. Šiuo būdu nustatyta $\nu_s(\text{CH}_2)$ juostos pozicija yra ties 2857 cm^{-1} , aukštesnio, negu glaudžiai susipakavusių monosluoksnių, dažnio (2851-2853 cm^{-1}) [168], kas rodo nemažą netvarkos laipsnį ir silpną lateralinę sąveiką tarp alkilo grandinių junginio **5b** SM. Tai gali sąlygoti didelė 2-MeNCh grupė. Dažnių srityje tarp 1050 ir 1150 cm^{-1} lokalizuoti svarbūs C-C įtampos virpesiai, jautrūs alkilo grandinių *gauche/trans* konformacijai [167-169]. 11 paveiksle parodyti Ramano spektrai alkilo grandinių $\nu(\text{C-C})$ virpesių srityje. Valentinių C-C juostų parametrų nustatymui spektrų kontūrai 1010-1050 cm^{-1} dažnių srityje buvo skaitmeniškai išskaidyti į mišrius Gauss-Lorentz komponentus. Tikėtina, kad kietame būvyje dominuoja C-C jungčių *trans* konformacija. Todėl trys juostos, lokalizuotos ties 1060, 1094 ir 1126 cm^{-1} (11a pav.), priskirtos $\nu(\text{C-C})_T$ virpesiams [168]. Paviršiaus spektre *trans* juostų santykinis intensyvumas mažėja, ir pasirodo nauja smailė ties 1080 cm^{-1} (11b pav.). Šios juostos dažnis gerai atitinka $\nu(\text{C-C})_G$ modą, nustatytą ilgagrاندžiams (CH_2 grupių skaičius nuo 8 iki 17) alkantioliams skystame būvyje [168]. SPPM vertės padidėjimas nuo 9 cm^{-1} 1094 cm^{-1} modoje iki 12 cm^{-1} 1080 cm^{-1} juostoje patvirtina priskyrimą, nes $\nu(\text{C-C})_G$ modos paprastai yra platesnės [168]. C-C *trans* juostos matomos paviršiaus spektre ties 1067, 1092 ir 1130 cm^{-1} (11b pav.). Taigi, šie duomenys rodo tam tikrą netvarką alkilo grandinėse dėl *gauche* defektų. Šie defektai gali sąlygoti eksponentinio faktoriaus β sumažėjimą (žiūr. 4.2.1.1. skyrių), palyginus su hidrochinonu ir ferocenu besibaigiančiais SM. FT-PSRS duomenys nurodo dvi pagrindines 4.2.1.1 skyriuje nurodytas neidealaus ΔE_{SPPM} elgesio priežastis. Pirma, $\nu(\text{C=O})$ juostos paplatėjimas rodo sąveiką tarp 2-MeNCh žiedų.



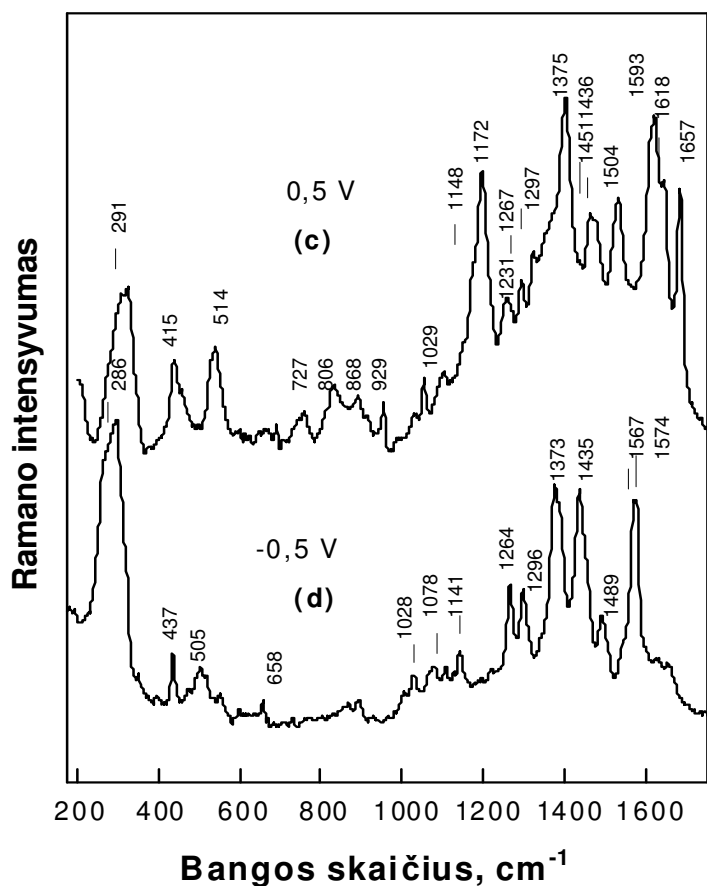
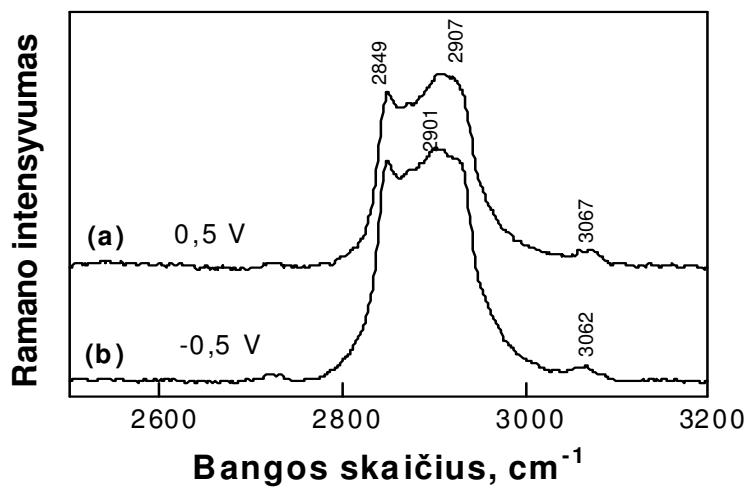
11 pav. Kieto junginio **5b** FT-Ramano spektras (a) ir Au elektrodo, modifikuoto **5b** junginiu iš 1 mM etanolinio tirpalo, FT-PSRS spektras prie 0,5 V pagal SNKE (b) C-C įtampos virpesių srityje. Plonesnės linijos atitinka spektro Gauss-Lorentz išskaidymą.

Parodyta, kad stūmos sąveika tarp redokso centrų sąlygoja CV bangų paplatėjimą [172-174]. Antra, FT-PSRS rezultatai rodo, kad alkilo grandinės monosluoksnyje turi *gauche* defektų, kas reiškia, kad kai kurios 2-MeNCh grupės gali būti lokalizuotos hidrofobiškesnėje aplinkoje, ir to pasekoje jų $E^{0'}$ gali nežymiai skirtis. Toks redokso centrų aplinkos heterogeniškumas sąlygoja $E^{0'}$ verčių išsibarstymą ir voltamperometrinių smailių pločio padidėjimą.

Drastiški pokyčiai paviršiaus spektre įvyksta, pakeitus elektrodo potencialą iš 0,5 į -0,5 V (10f pav.). Intensityvi $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ smailė pilnai pranyksta, ir pasirodo intensityvių bangų rinkinys ties 1370, 1433 ir apie 1570 cm^{-1} . Šios bangos būdingos pakeistam naftaleno žiedui [171,175]. Žemo dažnio spektrų domene pasirodo naftaleno žiedo kvėpavimo moda ties 664 cm^{-1} kartu su būdinga ir aiškiai apibrėžta žiedo deformacijos smaile [156] ties 438 cm^{-1} (10f pav.). Kaip ir tikėtasi, išėjimo iš plokštumos moda $\delta(\text{CCO})_{\text{Ch}}$ ties 253 cm^{-1} prie -0,5 V pranyksta. Pastebėti spektrų pokyčiai nedviprasmiškai rodo 2-MeNCh žiedo redukciją į 2-MeNChH₂. Juostos $\nu_s(\text{C}=\text{O})_{\text{Ch}}$ ties 1654 cm^{-1} pranykimas atspindi C=O transformaciją į C-OH. Silpna Au-S įtampos moda stebima kiek žemesniame dažnyje (272 cm^{-1}), kas rodo potencialo indukuotą Au-S jungties susilpnėjimą. Siekiant įvertinti redukuoto 2-MeNCh grupių OH juostas, atliktas izotopinio H₂O/D₂O pakeitimo eksperimentas su **5b** SM, suformuotu iš 1 mM tirpalo ant Au elektrodo, prie -0,5 V. Stebimos trys smailės, jautrios izotopiniam pakeitimui. Juostos, H₂O tirpale esančios ties 521, 1370 ir 1433 cm^{-1} (10f pav.), D₂O tirpale pasislenka atitinkamai į 516, 1386 ir 1425 cm^{-1} . Taigi, galima daryti išvadą, kad juostos 2-MeNCh žiedo paviršiaus spektre ties 521, 1370 ir 1433 cm^{-1} yra susijusios su O-H virpesiu ir todėl gali būti naudojamos vandenilio jungčių sąveikos nustatymui.

3.2.2.2. Junginio 5b monosluoksniai, gauti iš 0,05 μM etanolinių tirpalų (mažas paviršiaus padengumas 2-MeNCh grupėmis)

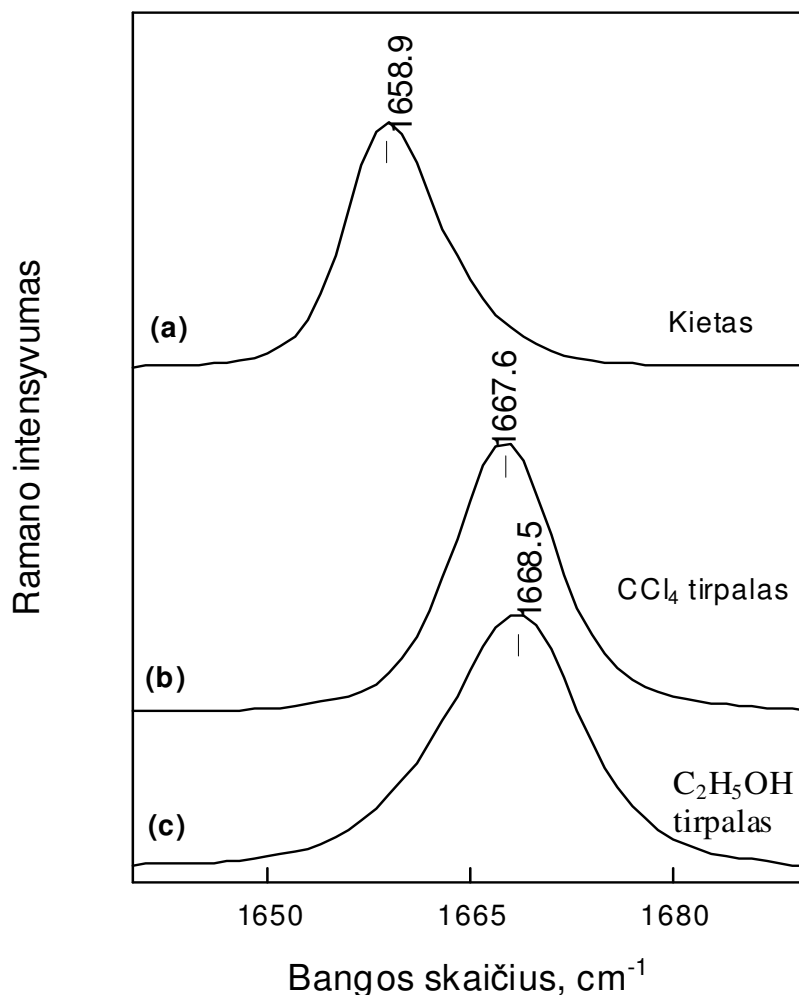
12 paveiksle parodyti 2-MeNCh grupėmis besibaigiančių SM, susiformavusių iš praskiesto (0,05 μM) junginio **5b** modifikacinio tirpalo, FT-PSRS spektrai.



12 pav. Au elektrodo, modifikuoto junginiu **5b** iš 0,05 μM etanolinio tirpalo, FT-PSRS spektrai, elektrodo potencialai 0,6 V (a ir c) ir $-0,5$ V (b ir d) pagal SNKE, 2500-3200 ir 180-1750 cm^{-1} spektrinės sritys.

Signalų dažniai ir santykiniai intensyvumai, gauti prie 0,5 V, žymiai skiriasi nuo monosluoksnio, susiformavusio iš 1 mM tirpalo, spektro (10 pav.). Juosta $\nu_s(\text{C}=\text{O})_{\text{Ch}}$ pasislenka link aukštesnių dažnių 3 cm^{-1} (1657 cm^{-1}), ir aiškiai

padidėja jos santykinis intensyvumas. Žinoma, kad $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Ch}}$ juostos dažnis šiek tiek priklauso nuo tirpiklio, kuriame ištirpintas naftochinono darinys [176]. 13 paveiksle palyginta tirpiklio ir agregacinio būvio įtaka modelinio junginio 2-metil-1,4-naftochinono $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Ch}}$ modos parametrams. Kieto 2-MeNCh ištirpinimas CCl_4 (0,64 M) sąlygoja ryškų C=O valentinės juostos „mėlynąjį“ poslinkį ($8,7 \text{ cm}^{-1}$). Siekiant ištirti vandenilio jungčių įtaką juostos pozicijai, 2-MeNCh buvo ištirpintas etanolyje (0,1 M; 13c pav.). Šiuo atveju dažnis padidėja dar $0,9 \text{ cm}^{-1}$, ir smailė aiškiai paplatėja (SPPM padidėja nuo $9,1$ iki $12,2 \text{ cm}^{-1}$), lyginant su moda CCl_4 terpėje. Pastebėti spektriniai pokyčiai gali būti paaiškinti dviejų efektų superpozicija: sanglaudos sąveika tarp išsitiesusių žiedų sistemų ir C=O...H tipo vandenilio jungčių sąveika. Kietame būvyje vyrauja sanglauda tarp žiedų, sąlygojanti žemesnį $\nu_s(\text{C}=\text{O})_{\text{Ch}}$ dažnį, negu CCl_4 tirpale, kur sąveikos minimizuotos. Iš kitos pusės, vandenilio jungčių sąveika linkusi didinti ir dažnį, ir juostos plotį. Taigi, C=O valentinės modos dažnio padidėjimas 3 cm^{-1} monosluoksnyje, susiformavusiame iš $0,05 \mu\text{M}$ tirpalo, palyginus su 1 mM tirpalu, aiškiai rodo sanglaudos sąveikos tarp žiedų išnykimą. Juostų $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ ir $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{Ch}}$ intensyvumai ties 1593 ir 1375 cm^{-1} atitinkamai aiškiai sustiprėja, rodydami 2-MeNCh žiedo priartėjimą prie elektrodo paviršiaus ir galimą tiesioginę sąveiką su metalu. Šio tipo sąveiką patvirtina 1504 cm^{-1} juostos analizė (12c pav.). Jos nėra kieto junginio **5b** spektre (10d pav.). 2-MeNCh žiedo sąveika su paviršiumi per π -elektronų sistemą gali sąlygoti naujos juostos atsiradimą, sumažindama lokalią simetriją arba paslinkdama $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ ir $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ch}}$ modas.



13 pav. Modelinio junginio 2-metil-1,4-naftochinono FT-Ramano spektrai kietame būvyje (a), ištirpinto CCl₄ (0,64 M) (b) ir etanolyje (0,1 M) (c) C=O simetrinių virpesių juostos spektrinėje srityje.

Adsorbuotų molekulių geometriją galima įvertinti, nagrinėjant paviršiaus spektro juostų intensyvumus. Pagal PSRS paviršiaus atrankos taisyklės [162] santykinis juostų intensyvumas be kitų faktorių priklauso ir nuo molekulių grupių orientacijos paviršiaus atžvilgiu. Labiausiai sustiprėjusios juostos, susijusios su modomis, turinčiomis poliarizacijos tenzorius komponentų, statmenų paviršiui. Su aromatinėmis molekulėmis parodyta, kad pilnai simetriški virpesiai (junginio **5b** 2-MeNCh žiede a₁ tipo, atsižvelgiant į taškines pakaitas padėtyse 2 ir 3) pasidaro aiškiai silpnesni už nesimetrines modas (b₁ ir b₂ tipo) tuo adsorbcijos geometrijos atveju, kai žiedo plokštuma

beveik lygiagrečiai paviršiui [177]. Kaip taisyklė, stiprios C-H įtampos juostos pastebėjimas adsorbuotose aromatinėse molekulėse rodo santykinai statmeną žiedo orientaciją paviršiaus atžvilgiu, o jos žemas intensyvumas – dominuojančią plokščią orientaciją [177]. Panašūs modų $\nu(\text{C-H})_{\text{B}}$ (a_1) ir $\nu(\text{žiedo kvėpavimo})_{\text{B}}$ (a_1) atitinkamai ties 3067 ir 1029 cm^{-1} , santykinio intensyvumo pokyčiai aiškiai matomi junginyje **5b**, lyginant spektrus iš koncentruoto (10 pav.) ir praskiesto (12 pav.) adsorbicijos tirpalų. Remiantis hibridiniu Hartree-Fock/tankio funkcijos B3LYP/6-31G(d) metodu, pademonstruota, kad eksperimentiškai nustatyta smailė ties $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ 1,4-NCh ir jo darinių Ramano spektre priklauso b_2 tipo simetrijos $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{B}}$ modai [166] (taip pat 5 lentelė). Mūsų atveju santykinis integruotas A_{3070}/A_{1590} intensyvumas sumažėja nuo 3,7 (koncentruoto modifikacinio tirpalo, 10 pav.) iki 0,2 (praskiesto tirpalo, 12 pav.), kas rodo dominuojančią plokščią žiedo orientaciją monosluoksniuose, susiformavusiuose iš praskiesto tirpalo. Kita svarbi išvada gaunama iš modų, susijusių su C-H valentiniais [$\nu(\text{C-H})_{\text{B}}$] ir alkilo grandinės CH_2 simetriškais valentiniais [$\nu_s(\text{CH}_2)$] virpesiais, intensyvumo palyginimo. Aukšto dažnio srityje (10 pav.) $\nu(\text{C-H})_{\text{B}}$ virpesiai ties 3070 cm^{-1} vyksta NCh žiedo plokštumoje, o $\nu_s(\text{CH}_2)$ moda – statmenai alkilo grandinės C-C jungčiams. Taigi, tvarkingame monosluoksnyje, kai alkilo grandinės išsitiesusios link tirpalo, $\nu_s(\text{CH}_2)$ modos intensyvumas turi būti žymiai mažesnis, negu netvarkingame, kai grandinės guli prie paviršiaus. Iš kitos pusės, $\nu(\text{C-H})_{\text{B}}$ intensyvumas turi būti didelis, kai NCh žiedų orientacija statmena paviršiui, ir žemas, kai ji plokščia [177]. Taigi, integruotų intensyvumų santykis $A[\nu(\text{C-H})_{\text{B}}]/A[\nu_s(\text{CH}_2)]$ atspindi viso junginio **5b** orientaciją fazių riboje. Nustatyta, kad $A[\nu(\text{C-H})_{\text{B}}]/A[\nu_s(\text{CH}_2)]$ vertė sumažėja nuo 0,89 (monosluoksnis paruoštas iš 1 mM modifikuojančio tirpalo, 10 pav.) iki 0,33 (monosluoksnis iš 0,05 μM tirpalo, 12 pav.), kas rodo, kad SM iš praskiesto tirpalo **5b** alkilo grandinės ir galvučių grupės pagrindinai orientuotos lygiagrečiai paviršiui. Su šia interpretacija derinasi žemo dažnio modos ties 415 cm^{-1} (12c pav.), spėjamai atitinkančios iš plokštumos išeinančius žiedo virpesius, paprastai pastebimus žemuose dažniuose [155],

sustiprėjimas. Kaip ir tikėtasi, ši juosta išnyksta, įvykus galvučių grupių redukcijai (12d pav.), taigi priklauso žiedo virpesių modai.

Kita svarbi juosta žemų dažnių srityje (12c pav.) yra Au-S valentinė moda. Juostos $\nu(\text{Au-S})$ ties 291 cm^{-1} intensyvumas aiškiai didesnis, negu monosluoksnyje, susiformavusiame iš koncentruoto modifikacinio tirpalo (10e pav.). Taip pat dažnis pasislinkęs į „mėlynąją“ pusę 10 cm^{-1} . Šie pastebėjimai rodo skirtingą Au-S jungties geometriją ir, galbūt, S atomo koordinaciją su Au, sąlygojančią Au-S jungties poliarizacijos sustiprėjimą 2-MeNCh besibaigiančiuose monosluoksniuose, susiformavusiuose iš mažos koncentracijos modifikacinių tirpalų. Žymūs Au/S srities elektroninės struktūros skirtumai trumpagrاندžių ir ilgagrاندžių alkantiolių monosluoksniuose neseniai pademonstruoti paviršiaus sustiprinta elektronine Ramano spektroskopija (PSERS) [178]. Šie skirtumai gali būti susiję su netvarkingesne struktūra ir silpnesniais ryšiais tarp grandinių monosluoksniuose, susiformavusiuose iš trumpagrاندžių tiolių. Panašus struktūros netvarkingumas ir ryšių susilpnėjimas būdingas sumažinto paviršiaus padengtumo monosluoksniams. Taip pat pažymėtina nuo padengtumo priklausanti sąveika tarp sieros atomų monosluoksniu galvučių grupių srityje, neseniai patvirtinta skaičiavimais, besiremiančiais tankio funkcijos teorija [179].

Esant neigiamam elektrodo potencialui ($-0,5 \text{ V}$), 2-MeNCh grupė redukuojasi į 2-MeNChH₂, kas akivaizdu iš $\nu_s(\text{C=O})_{\text{Ch}}$ modos ties 1657 cm^{-1} išnykimo ir būdingų juostų ties $1567/1574$, 1435 , 1373 ir 437 cm^{-1} atsiradimo (12d pav.). Redukuotų galvučių grupių orientacija turi būti kitokia, negu SM, susiformavusiame iš 1 mM modifikacinio tirpalo (10f pav.), nes dubleto ties $1567/1574 \text{ cm}^{-1}$ santykinis intensyvumas aiškiai silpnesnis, negu 1435 cm^{-1} smailės. Be to, sustiprėja juostų ties 1264 , 1296 ir 1489 cm^{-1} intensyvumas.

Smailė ties 505 cm^{-1} 12d pav. verta ypatingo dėmesio. Anksčiau buvo aptartas (4.2.2.1. skyrius) šios modos (521 cm^{-1} smailė 10f pav.) jautrumas H₂O/D₂O izotopų pakeitimui ir ryšys su OH virpesiais. Šios modos paplatėjimas ir aiškus „raudonasis“ poslinkis (nuo 521 iki 505 cm^{-1}) **5b**

monosluoksnyje, paruoštame iš praskiesto modifikacinio tirpalo (12d pav.), rodo sąveiką tarp 2-MeNChH₂ žiedo OH grupių ir Au paviršiaus. Juosta $\nu(\text{Au-S})$ ties 286 cm⁻¹ išlieka intensyvi ir beveik tokio pat dažnio, kas rodo, kad galvučių grupių redukcija nesukelia žymių pokyčių Au-S jungties kaimynystėje.

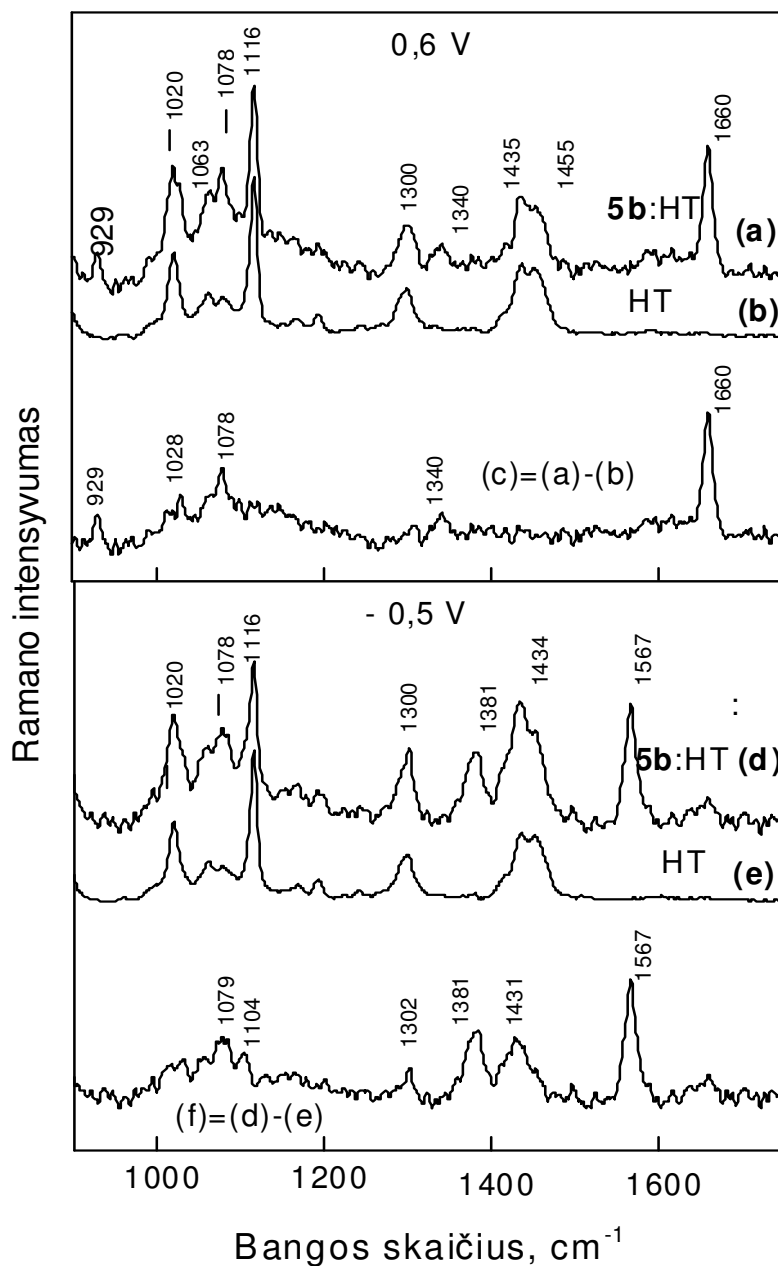
3.2.2.3. Mišrių monosluoksnių spektroskopinis apibūdinimas

14 paveiksle palyginti mišraus **5b**:HT (molių santykis 1:3) ir gryno HT monosluoksnių FT-PSRS spektrai prie 0,6 ir -0,5 V. Skirtuminiame spektre prie 0,6 V (14c pav.) aiškiai išreikšta $\nu_s(\text{C=O})_{\text{Ch}}$ smailė ties 1660 cm⁻¹ ir kelios mažo intensyvumo smailės ties 1340, 1078, 1028 ir 929 cm⁻¹. Kaip ir monosluoksniu, susiformavusio iš 1 mM modifikacinio tirpalo, ir kieto junginio **5b** (10 pav.) atveju, spektre dominuoja $\nu_s(\text{C=O})$ juosta, kas rodo nedidelius pokyčius žiedo struktūroje. Šis pastebėjimas patvirtina, kad galvutės grupės tiesiogiai su metalo paviršiumi nesąveikauja. Aiškiai išreikšta a₁ simetrijos tipo $\nu(\text{žiedo kvėpavimo})_{\text{B}}$ moda ties 1028 cm⁻¹ rodo, kad 2-MeNCh žiedo plokštuma sudaro su paviršiumi tam tikrą kampą ir nėra plokščioje konfigūracijoje.

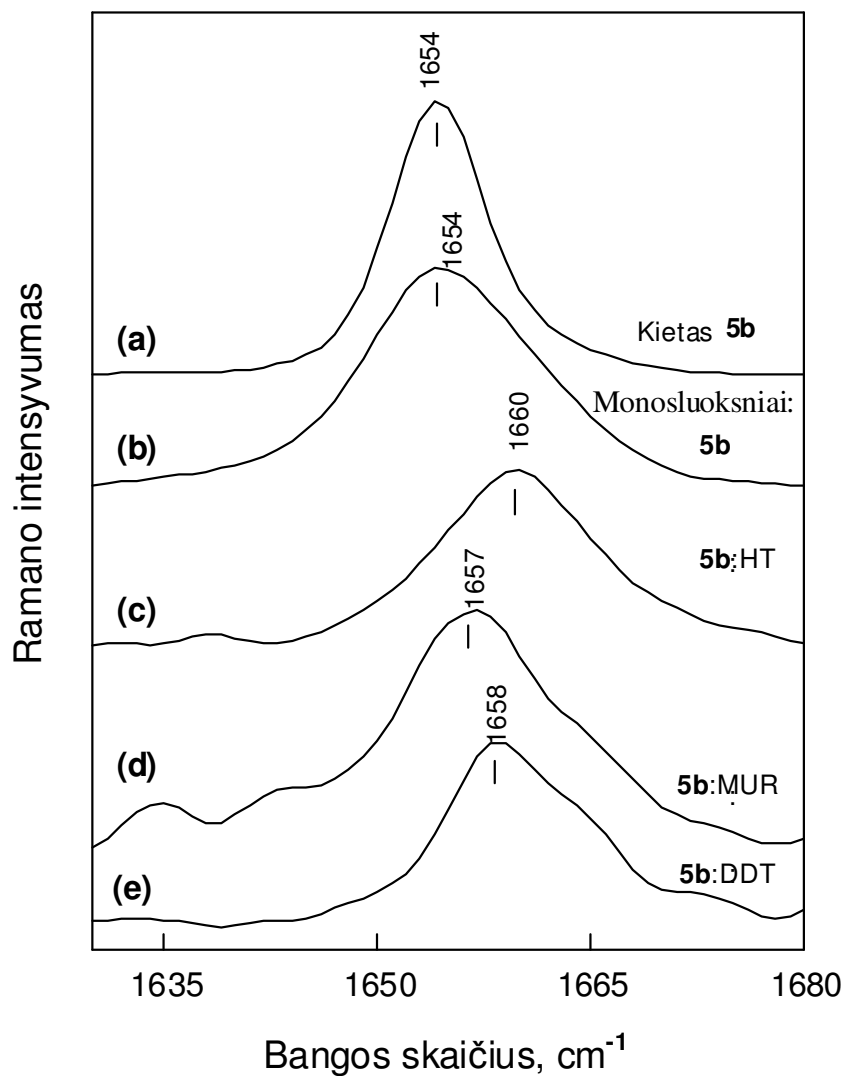
Skirtuminis spektras prie -0.5 V (14f pav.) nedviprasmiškai patvirtina 2-MeNCh galvučių grupių redukciją į MeNChH₂. Pažymėtina, kad mišriame monosluoksnyje aiškiai sustiprėja 1567 cm⁻¹ juostos santykinis intensyvumas. Be to, 1381 cm⁻¹ juostos dažnis pasislinkęs į „mėlynąją“ pusę, o 1431 cm⁻¹ modos – priešingai, palyginus su 1370 ir 1433 cm⁻¹ gryno monosluoksniu, susiformavusio iš 1 mM tirpalo, spektre (10f pav.). Remiantis tirpiklio izotopinio H₂O/D₂O pakeitimo bandymais, anksčiau buvo parodyta (4.2.2.1. skyrius), kad šios juostos susijusios su OH virpesiais. Pastebėtas šių modų dažnių pasislinkimas mišriame **5b**:HT monosluoksnyje, palyginus su grynu monosluoksniu, susiformavusiu iš 1 mM modifikacinio tirpalo, rodo tam tikrus pasikeitimus redukuotų galvučių grupių vandenilio jungčių sąveikoje. Panašiausia, kad dėl palengvėjusio vandens priėmimo sustiprėja vandeniliniai

ryšiai tarp redukuotų žiedų O-H grupių ir vandens molekulių fazių riboje. Tokie pokyčiai gali sąlygoti teigiamą $E^{0'}$ poslinkį (4 lentelė) mišriame monosluoksnyje.

Kituose mišriuose monosluoksniuose (sudėtis 4 lentelėje) galima patikimai teigti identifikavus tik $\nu_s(\text{C=O})_{\text{Ch}}$ smailę FT-PSRS spektre prie 0,6 V. Remiantis modelinio junginio 2-MeNCh FT-Ramano tyrimais įvairiuose tirpikliuose ir kietame būvyje (13 pav.), aišku, kad $\nu_s(\text{C=O})_{\text{Ch}}$ moda jautri ir sanglaudos sąveikai tarp žiedų, ir C=O...H tipo vandeniliniams ryšiams. 15 paveiksle palygintas kieto junginio **5b** FT-Ramano spektras, ir esančio ant paviršiaus gryname monosluoksnyje, ir įvairiuose mišriuose SM **5b** FT-PSRS spektrai simetrinės įtampos C=O virpesių modos dažnių srityje. Kieto **5b** ir gryno monosluoksniu, susiformavusio iš 1 mM **5b** etanolinio tirpalo, bangos skaičiaus vertės sutampa (1654 cm^{-1}), kas rodo sanglaudos sąveikos tarp 2-MeNCh grupių dominavimą monosluoksnyje. Pažymėtina, kad paviršinė $\nu_s(\text{C=O})_{\text{Ch}}$ juosta paplatėja $6,4 \text{ cm}^{-1}$, palyginus su **5b** kieto būvio spektru. Šis paplatėjimas gali būti sąlygotas paviršinių 2-MeNCh grupių aplinkos heterogeniškumo. Modos $\nu_s(\text{C=O})_{\text{Ch}}$ dažnis mišriame **5b**:HT monosluoksnyje aiškiai aukštesnis, negu kieto **5b** ar gryno monosluoksniu iš 1 mM modifikacinio tirpalo (15 pav.). Toks ryškus poslinkis į aukštesnių dažnių pusę patvirtina sanglaudos sąveikos tarp 2-MeNCh žiedų nebuvimą mišriame monosluoksnyje ir žiedų dalyvavimą C=O...H-O-H ryšių sąveikoje fazių riboje. Panašus dažnio padidėjimas pastebėtas modeliniame junginyje 2-MeNCh, ištirpintame etanolyje (13 pav.). Ir **5b**:MUR, ir **5b**:DDT monosluoksniuose $\nu_s(\text{C=O})_{\text{Ch}}$ smailė nežymiai pasislinkusi į žemesnių dažnių pusę, lyginant su **5b**:HT monosluoksniu, kas rodo susilpnėjusius galvučių grupių vandenilinius ryšius šiuose SM. Atsimintina, kad monosluoksnyje **5b**:DDT nepastebėtas elektrocheminis atsakas (9b pav.), tačiau spektras 15 pav. (e) aiškiai rodo 2-MeNCh grupių buvimą mišriame monosluoksnyje.



14 pav. Au elektrodo, modifikuoto junginio **5b** ir HT mišiniu (molių santykis 1:3) iš 1 mM etanolinio tirpalo (a ir d) ir gryno HT 1 mM tirpalu (b ir e), FT-PSRS spektrai, elektrodo potencialas 0,6 (a ir b) ir -0,5 V (d ir e) pagal SNKE. Parodyti ir skirtuminiai spektrai (c ir f).



15 pav. Kieto junginio **5b** FT-Ramano spektras (a), Au elektrodo, modifikuoto grynu **5b** iš 1 mM modifikacinio etanolinio tirpalo (b) ir 1 mM etanolinių mišinių (molių santykiu 1:3) **5b:HT** (c), **5b:MUR** (d) ir **5b:DDT** (e) tirpalų, FT-PSRS spektrai C=O simetrinės įtampos juostos srityje. Paviršiaus spektrai užrašyti prie 0,5 V (b, d ir e) ir 0,6 V (c). Intensyvumų skalė pritaikyta aiškiam vaizdui.

Juostos $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Ch}}$ plotis suteikia galimybę įvertinti C=O jungties 2-MeNCh žiede aplinkos heterogeniškumą. Gryno **5b** monosluoksniu,

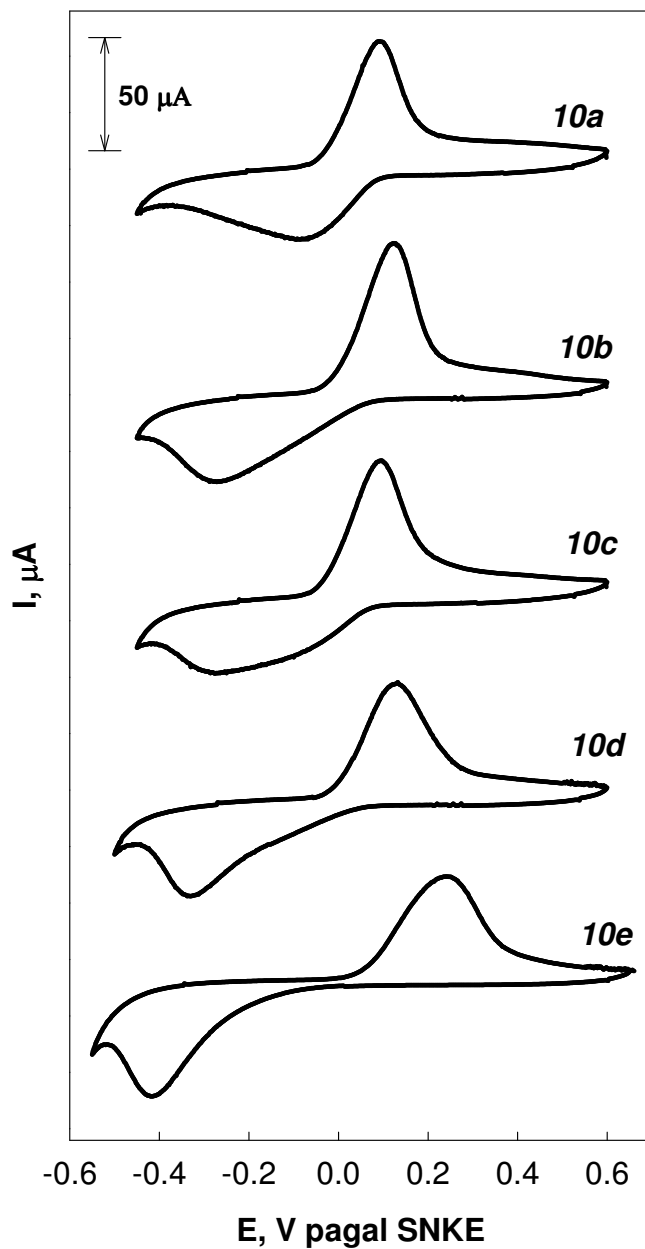
susiformavusio iš 1 mM modifikacinio tirpalo, $\nu_s(\text{C}=\text{O})_{\text{Ch}}$ smailė plačiausia, SPPM vertė $14,6 \text{ cm}^{-1}$ (15b pav.). Junginio **5b** sumaišymas su HT sąlygoja smailės susiaurėjimą iki SPPM $13,1 \text{ cm}^{-1}$ (15c pav.). Šie rezultatai derinasi su elektrocheminiais duomenimis, rodančiais ΔE_{SPPM} sumažėjimą nuo 144 iki 105 mV, perėjus nuo gryno **5b** prie **5b**:HT (1:3) monosluoksniu.

3.3. 2-Metil-1,4-naftochinono ω -merkptoalkilalkanamidų (10a-e, 12 schema) savitvarkių monosluoksnių tyrimai

Anksčiau tyrinėti 2-MeNCh ω -merkptoalkilų ir ω -merkptoalkilalkanoatų savitvarčiai monosluoksniai pasižymėjo dideliu stabilumu poliarizacijos eksperimentuose, tačiau lėta elektrono pernaša ir palyginti dideliu struktūros netvarkingumu. Siekiant sumažinti monosluoksniu susipakavimo netvarkingumą ir padidinti elektrono pernašos efektyvumą, į elektroaktyvaus monosluoksniu grandines įterpiamos funkciškai aktyvios grupės. Biologinėse ir biomimetinėse sistemose svarbi amido grupė, galinti formuoti vandenilinius ryšius viršmolekulinėse struktūrose ir SM [180-187]. Minimose SM struktūros ir elektrocheminių savybių tyrimuose naudoti išoriniai redokso aktyvūs junginiai. SM su prijungtomis redokso aktyviomis grupėmis (ferocenilo arba pentaaminpiridinruteno) ir amido grupėmis grandinėje tyrimai nėra gausūs [31,152,188-190]. Tokie monosluoksniai formuojami, kovalentiškai prijungiant karboksirūgštis prie ω -aminoalkiltolių SM, arba prijungiant 1-alkilaminus prie ω -karboksialkiltolių SM vandeniniuose surišančio agento karbodiimido tirpaluose [191-193]. Tokie monosluoksniai nėra labai tinkami struktūros tyrimams, nes reakcija paprastai vyksta nepilnai, ir SM sudarančios molekulės nėra identiškos. Šiame darbe sintezuoti 2-MeNCh ω -merkptoalkilalkanamidai, besiskiriantys grandinės ilgiu ir amido grupės padėtimi joje, ištirtos šių junginių monosluoksnių struktūra ir elektrocheminės savybės.

3.3.1. Elektrocheminiai tyrimai

Au elektrodo, modifikuotų junginiais **10a-e** CV kreivėse matome būdingas redukcijos ir oksidacijos bangas (16 pav.), anodinių ir katodinių srovių stipriai tiesiškai priklauso nuo potencialo skleidimo greičio.



16 pav. Lygaus, 1 cm^2 geometrinio ploto Au elektrodo, modifikuoto junginiais **10a-e**, ciklinės voltamperogramos. Matavimai atlikti anaerobiniame 0,1 M HClO_4 , 25°C temperatūroje. Potencialo skleidimo greitis 100 mV/s.

CV stabilumas ilgalaikio E ciklinimo metu rodo aukštą SM stabilumą. Pavyzdžiui, junginio **10c** apskaičiuota paviršinė koncentracija per 6 val. ciklinimą tarp 700 ir -500 mV 100mV/s greičiu $0,1$ M HClO_4 tirpale sumažėjo mažiau nei 10%. Pagrindiniai redokso virsmo elektrocheminiai parametrai pateikti 6 lentelėje.

6 lentelė. 10a-e SM ant Au pagrindiniai elektrocheminiai parametrai (E pagal SNKE), nustatyti $0,1$ M HClO_4 , 25°C temperatūroje.

m, n	E_p^c , mV	E_p^c , mV	$E^{0'}$, mV	ΔE_p , mV	$-\lg(k_{\text{app}}, \text{s}^{-1})$	n	$\Gamma \times 10^{10}$, mol/cm ²
2, 2 (10a)	-128 ± 39	91 ± 2	-19 ± 19	219 ± 39	$1,34 \pm 0,10$	$2,1 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$
2, 3 (10b)	-269 ± 6	124 ± 4	-73 ± 5	394 ± 4	$2,84 \pm 0,31$	$2,0 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,3$
3, 2 (10c)	-277 ± 29	97 ± 16	-90 ± 7	373 ± 45	$2,48 \pm 0,10$	$2,0 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,6$
4, 2 (10d)	-332 ± 6	125 ± 11	-104 ± 4	458 ± 17	$2,67 \pm 0,19$	$1,7 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,6$
6, 3 (10e)	-416 ± 5	236 ± 5	-90 ± 12	652 ± 9	$3,24 \pm 0,11$	$1,6 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,6$

Paviršinė koncentracija Γ , apskaičiuota integruojant anodinės smailės srovę prie 100 mV/s ir laikant SM 2-MeNCh grupių redukciją dvielektrone, praktiškai nepriklauso nuo jungiančios grandinės ilgio ir yra artima vertei, apskaičiuotai vertikalčiai orientuotoms 2-MeNCh grupėms ($\Gamma = 3,4 \times 10^{-10}$ mol/cm²). Taigi junginių **10a-e** SM sudaro daugiau kaip 85% maksimalaus padengimo. Katodinių ir anodinių smailių potencialai priklauso nuo bendro atomų skaičiaus jungiančioje grandinėje. Grandinei ilgėjant, formalusis redokso potencialas $E^{0'}$ slenka link neigiamų verčių, kaip ir kitų tirtų giminingų junginių. Atstumas tarp smailių ΔE_p beveik tiesiškai didėja, didėjant atomų skaičiui grandinėje, ir turi vertes, būdingas negrįžtamai elektrochemijai (nuo

219 iki 652 mV). Taigi, Au elektrodams, modifikuotiems **10a-e** monosluoksniais, būdinga lėtos elektrono pernašos kinetika. Heterogeninės elektrono pernašos greičio konstantos, k_{app} , nustatytos Laviron metodu [129] iš tiesinės E_p^a ir E_p^c priklausomybės nuo $\ln(E$ skleidimo greičio) tarp 10 ir 750 mV/s, mažėja, didėjant jungiančios grandinės ilgiui. Per molekulę perneštų elektronų skaičius n , nustatytas iš tos pačios priklausomybės, junginių **10a**, **10b** ir **10c** artimas 2, o junginių su ilgesne grandine šiek tiek mažesnis. Bendrai imant, šie elektrocheminiai duomenys rodo, kad SM pakankamai kompaktiški ir tvarkingi.

Siekdami įvertinti vidugrandžių amido grupių įtaką tirtų SM elektrocheminiams ir struktūriniais parametrams, palyginome formalųjį redokso potencialą ($E^{0'}$) ir elektrono pernašos greičio konstantą (k_{app}) su anksčiau tirtų junginių, turinčių esterio grupę arba nefunkcionalizuotą angliavandenilių grandinę, atitinkamais duomenimis (7 lentelė).

7 lentelė. SM, gautų iš 2-metil-3-[(CH₂)_m-X-(CH₂)_nSH]-1,4-naftochinonų ant Au, formaliojo redokso potencialo ($E^{0'}$ pagal SNKE) ir heterogeninės elektrono pernašos greičio konstantos (k_{app}) palyginimas 0,1 M HClO₄, 25°C temperatūroje.

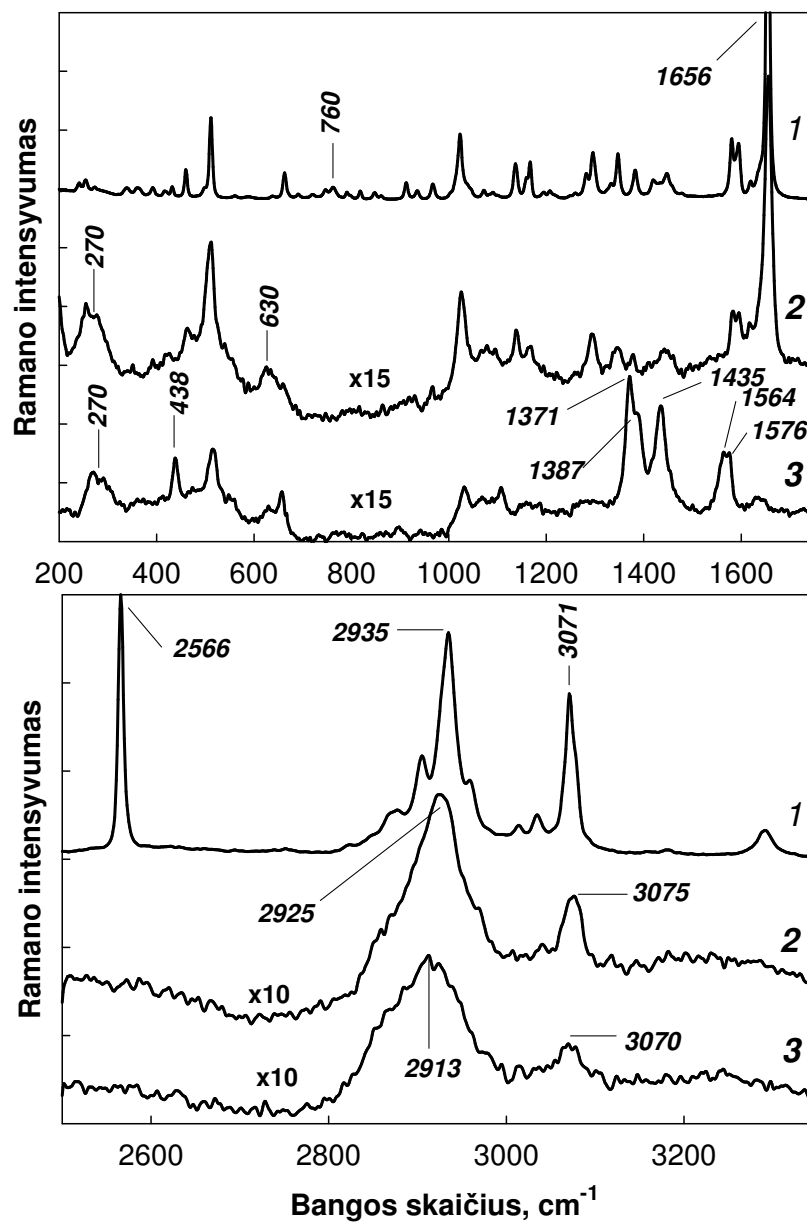
m, n	X = -CONH-		X = -COO-		X = -CH ₂ CH ₂ -	
	$E^{0'}$, mV	$-\lg(k_{app}, s^{-1})$	$E^{0'}$, mV	$-\lg(k_{app}, s^{-1})$	$E^{0'}$, mV	$-\lg(k_{app}, s^{-1})$
1, 2	-	-	-40±7	2,0±0,5	-79±4	1,92±0,11
2, 2	-19±19	1,3±0,1	-56±4	2,8±0,2	-	-
2, 3	-73±5	2,8±0,3	-	-	-92±4	2,8±0,22
3, 2	-90±7	2,5±0,1	-84±12	3,4±0,7	-92±4	2,8±0,22
4, 2	-104±4	2,7±0,2	-92±14	3,2±0,4	-	-
4, 3	-	-	-108±11	3,2±0,5	-107±5	3,28±0,18
6, 3	-90±12	3,24±0,11	-123±4	4,5±1,1	-	-

Nustatyta, kad amidų **10a**, **10b** ir atitinkamų esterių su $m = 1$ arba 2 E^0 yra teigiamesnis, negu tokio paties ilgio angliavandenilių, ką galima paaiškinti šių polinių grupių indukcinio poveikiu redokso centrui. E^0 skirtumai pranyksta, kai $m + n + 2 \geq 7$. Amidų **10a-e** k_{app} yra daug didesnė, negu atitinkamų esterių, bet beveik lygi junginių su angliavandenilių grandine konstantai. Šių skirtumų priežastys išaiškintos virpesių spektroskopijos metodais.

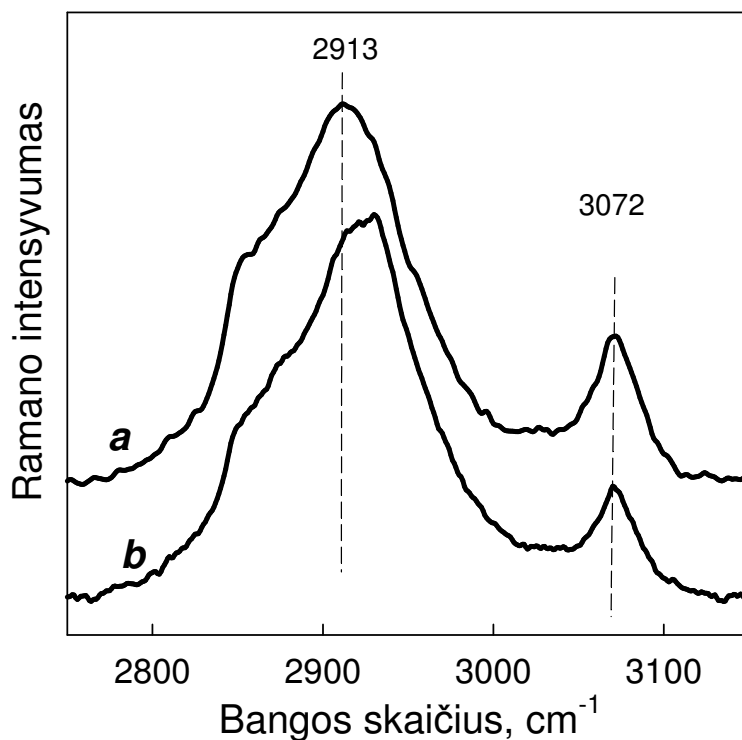
3.3.2. Spektroskopiniai tyrimai

Kaip ir kitų junginių atveju, **10a-e** SM formavimasis patvirtintas FT-PSRS metodu, lyginant gryno junginio Ramano spektrą su SM ant šiurkštinto Au elektrodo PSRS spektru. Pastebėti pagrindiniai skirtumai tarp gryno **10c** Ramano spektro (17 pav., 1 kreivė) ir Au elektrodo, modifikuoto **10c**, PSRS spektro prie 605 mV elektrodo E (17 pav., 2 kreivė) yra šie: a) pranyksta ryški S-H valentinė juosta ties 2566 cm^{-1} , kas rodo S-H jungties skilimą, formuojantis monosluoksniui; b) pasirodo nauja juosta ties 270 cm^{-1} , būdinga Au-S valentiniams virpesiams [153,170 ir šis darbas], kas rodo **10c** chemisorbciją ant paviršiaus per S atomą; c) kieto **10c** *trans* konformerio C-S valentinių virpesių juosta ties 760 cm^{-1} transformuojasi į naują juostą ties 630 cm^{-1} , būdingą adsorbuotiems *gauche* konformerams [167,168 ir šis darbas], kas patvirtina alkilo grandinės konformacijos pokytį prie paviršiaus. Kitų juostų, priklausančių naftochinono žiedui, dažniai ir santykiniai intensyvumai kietame ir adsorbuotame būvyje yra panašūs, taigi, formuojantis SM, ši funkcinė grupė daug nepasikeičia. Pakeitus Au elektrodo potencialą į neigiamą vertę (-595 mV pagal SNKE), adsorbuoto **10c** spektras (17 pav., 3 kreivė) radikaliai pasikeičia: a) labai intensyvi NCh žiedo C=O grupės valentinių virpesių juosta ties 1656 cm^{-1} pilnai pranyksta [155 ir šis darbas]; b) atsiranda naujos juostos ties 438, 1371-1387, 1435 ir apie $1564\text{-}1576\text{ cm}^{-1}$, būdingos pakeistam naftaleno žiedui [171,175 ir šis darbas]. Šie duomenys tiesiogiai patvirtina 2-MeNCh redukciją į 2-metil-1,4-dihidroksi-naftaleno grupę prie neigiamo potencialo.

Siekiant išsiaiškinti elektrono pernašos greičio skirtumus junginiuose su skirtingais vidugrandininiais tilteliais, ištirta monosluoksnių struktūra, lyginant amidų **10a** ir **10d** PSRS spektrus su atitinkamų esterinių analogų spektrais. Naudota CH₂ virpesių sritis, žinoma savo jautrumu lateralinei sąveikai tarp alkilo grandinių [194]. Gauti duomenys (18 pav.) rodo, kad SM spektruose amidų **10a** ir **10d** asimetriškų CH₂ valentinių juostų [$\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$] bangos skaičiai oksiduotoje būsenoje 5-7 cm⁻¹ mažesni, negu atitinkamų alkanoatų (2-Me-3-[(CH₂)₂COO(CH₂)₂SH]-1,4-NCh arba 2-Me-3-[(CH₂)₄COO(CH₂)₂SH]-1,4-NCh) o redukuotoje būsenoje 9-10 cm⁻¹ mažesni (8 lentelė). Tai parodo, kad amidų SM turi aukštesnę tvarkos laipsnį, negu alkanoatų. Amidų **10a-e** nustatytos paviršinės koncentracijos Γ taip pat apie 20% didesnės, negu atitinkamų esterių, kas taip pat patvirtina didesnę susipakavimo tankį. Taigi, galima daryti išvadą, kad vidugrandininės amido grupės formuoja vandenilio jungčių tinklą tarp gretimų grandinių. Vandenilio jungčių tinklo įtaka elektrono pernašos greičiui pademonstruota anksčiau monosluoksniuose su feroceno [189] ir ferocenilamido [31] galvutėmis.



17 pav. Junginio **10c** FT-Ramano ir FT-PSRS spektrai: kieto junginio FT-Ramano spektras (1), **10c** SM ant Au elektrodo FT-PSRS 0,1 M HClO₄ prie 605 mV pagal SNKE (2) ir -595 mV pagal SNKE (3). Lazerio galia ties pavyzdžiu: 1 – 200 mW, 2 ir 3 – 300 mW.



18 pav. Junginio **10a** (a) ir 2-Me-3-[(CH₂)₂COO(CH₂)₂SH]-1,4-NCh (b) SM ant Au elektrodų FT-PSRS spektrai 0,1 M DCIO₄ (D₂O) prie –595 mV pagal SNKE. Lazerio galia ties pavyzdžiu 300 mW.

Pažymėtina, kad mūsų duomenys derinasi su darbo [193] duomenimis, kur palyginti 11-ferocenkarboniloksi- ir 11-ferocenkarbonilamino-1-undeciltolių SM susipakavimai. Nepalankus esterio grupių poveikis grandinių susipakavimui pažymėtas Tilman ir bendraautorių darbe [195].

8 lentelė. 2-Metil-3-[(CH₂)_m-CONH-(CH₂)_nSH]-1,4-naftochinonų ir 2-metil-3-[(CH₂)_m-COO-(CH₂)_nSH]-1,4-naftochinonų asimetrinių CH₂ ir aromatinių C-H įtampos virpesių Ramano smaيليų dažnių (cm⁻¹), nustatytų 0,1 M DCIO₄ ir HClO₄ (duomenys skliausteliuose), palyginimas.

m, n	-CONH-		-COO-	
	Ox-forma	Red-forma	Ox-forma	Red-forma
2, 2	2922 (2924)	2913 (2917)	2929 (2927)	2923 (2921)
	3038 (3035)	-	3036 (3038)	-
	3075 (3074)	3072 (3073)	3075 (3076)	3071 (3070)
4, 2	2924	2915	2929	2924
	3037	-	3036	-
	3075	3072	3074	3071

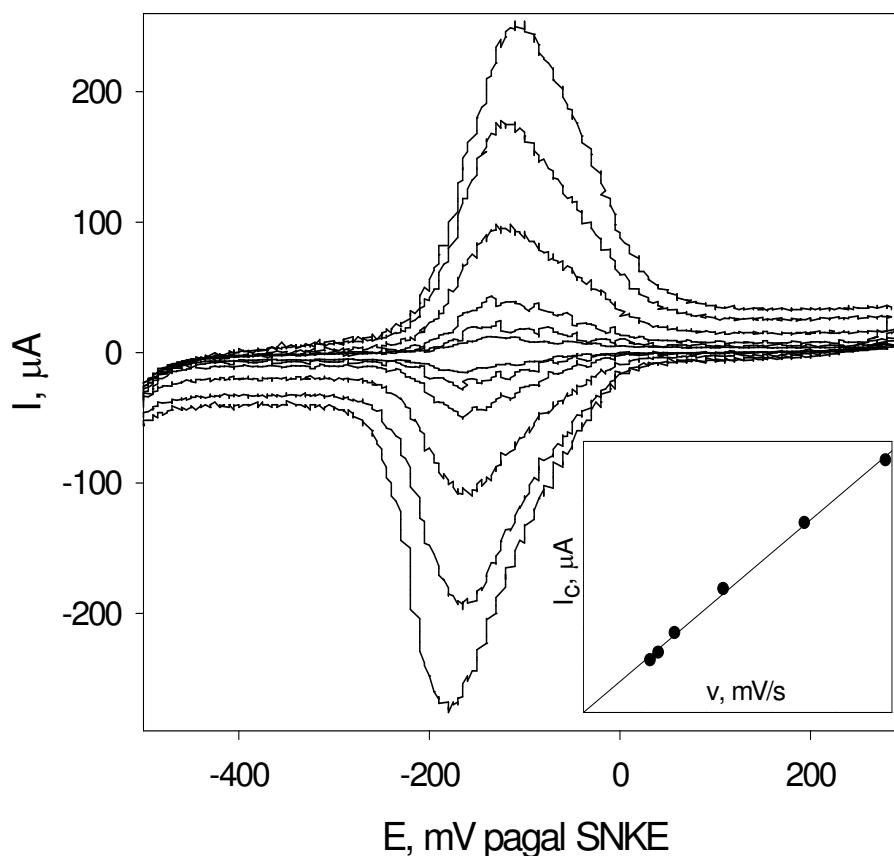
3.4. 1,4-Naftochinono ω-merkaptalkilaminų (13a, b; 13 schema) savitvarkių monosluoksnių tyrimai

Dauguma šiame darbe minėtų naftochinono merkaptodarinių, formuojančių savitvarkius monosluoksnius, prie NCh grupės C-2 ir C-3 anglies atomų turi pakaitalus, ženkliai keičiančius jos redokso savybes. Taip pat paminėtinas trumpagrandžių junginių, pasižyminčių greita elektrono pernaša, reikalingumas praktiniams tikslams, pavyzdžiui, pH valdomai elektrokatalizei. Todėl darbe sintezuoti naftochinono dariniai, turintys trumpas 2-merkaptoetilamino (**13a**) ir 3-merkaptopropilamino (**13b**) grupes NCh žiedo C-2 padėtyje. Iš jų formuoti SM ant aukso, sidabro ir plonu aukso sluoksniu padengto sidabro elektrodų. Monosluoksnių struktūra ir savybės buvo ištirtos šiam darbui įprastiniais elektrochemijos ir spektroskopijos metodais. Dvisluoksniai elektrodai (Au dengtas Ag) reikalingi medžiagų, adsorbuojančių ant Au, tačiau sužadintam bangai, kurios ilgis būdingas Ag, paviršiaus sustiprintos rezonansinės Ramano spektroskopijos (PSRRS) tyrimams.

3.4.1. Elektrocheminiai tyrimai

3.4.1.1. Monosluoksniai ant aukso paviršiaus

19 paveiksle matome Au elektrodo, modifikuoto junginio **13a** monosluoksniu, CV su aiškiais redukcijos ir oksidacijos bangomis, kurių parametrai priklauso nuo E skleidimo greičio (v). Katodinių ir anodinių smailių srovės tiesiškai priklauso nuo v , kas patvirtina negrįžtamą junginio prisijungimą prie aukso paviršiaus.



19 pav. Elektrochemiškai šiuurkštinto Au elektrodo, modifikuoto junginiu **13a**, ciklinės voltamperogramos, užrašytos 0,1 M HClO_4 skirtingais E skleidimo greičiais (25, 50, 100, 250, 500 ir 750 mV/s). Intarpas: katodinės smailės srovės, I_c , priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio.

Pagrindinės elektrocheminės savybės, nustatytos 0,1 M HClO₄ tirpale prie 25°C, pateiktos 9 lentelėje.

9 lentelė. Junginių **13a,b** savitvarkių monosluoksnių ant aukso paviršiaus formalusis redokso potencialas ($E^{0'}$ pagal SNKE), atstumas tarp smailių (ΔE_p) ir paviršiaus padengtumai (Γ).

Junginys	$E^{0'}$, mV	ΔE_p , mV	$\Gamma \times 10^{10}$, mol/cm ² ^a
13a	-146±11	41±6	2,6±0,2
13b	-138±20	62±10	2,8±0,3

^a Laikoma, kad redukcijos mechanizmas $2e^-$, $2H^+$.

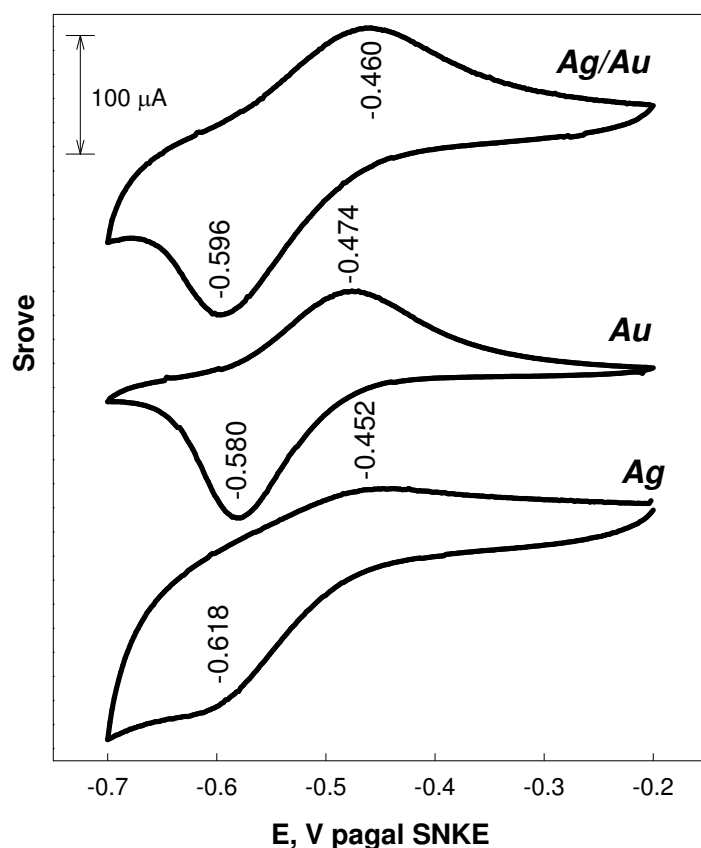
Nustatyta Γ vertė apie 2,2 karto žemesnė už $6,1 \times 10^{-10}$ mol/cm², tikėtina glaudžiai susipakavusiam monosluoksniui, jei viena vertikaliai orientuota NCh grupė užima apie 0,27 nm². Šis rezultatas rodo, kad monosluoksniis nėra glaudžiai susipakavęs, kas tikėtina tokioms trumpagrandėms tiolių molekulėms. Iš kitos pusės, eksperimentinis Γ yra apie 1,7 karto didesnis, negu plokščiai gulinčių molekulių modelinio monosluoksnio ($1,59 \times 10^{-10}$ mol/cm²), jei viena NCh grupė užima apie 1,04 nm². Potencialo $E^{0'}$ vertės apie 100 mV neigiamesnės, negu anksčiau aprašytų trumpagrandžių 2-MeNCh darinių, turinčių ω -merkptoalkilalkanoatų grupes, SM ant aukso. Nustatyta $E^{0'}$ priklausomybė nuo tirpalo pH patvirtina $2e^-$, $2H^+$ reakciją: $E^{0'}$ (mV pagal SNKE) = $-86(\pm 4) - 58,5(\pm 0,6)pH$ ($r^2 = 0,9992$). Suformuoti SM gana stabilūs: ciklinant E 100 mV/s greičiu 2 val., **13a** paviršinė koncentracija sumažėja tik 14 %.

Tirti naftochinonų dariniai ypatingi tuo, kad gali sąveikauti tarpusavyje ir su metalų paviršiais per keturias molekulinės grupes: aromatinę sistemą, C=O, NH ir SH. Patvirtinta jų elektrocheminių savybių priklausomybė nuo modifikacinio tirpalo koncentracijos. Praskiedus tirpalą 10⁴ karto (iki 0,1 μ M), $E^{0'}$ pasislenka į teigiamą pusę 77 mV. Naudojant mišrų monosluoksnių su

dekantioliu (0,25 mM **13a** ir 0,75 mM DT), ryškiai sumažėja smailės ir padidėja ΔE_p (nuo 113 iki 222 mV).

3.4.1.2. Monosluoksnių ant aukso, sidabro ir dvisluoksnių paviršių palyginimas

Kaip parodyta ankstesniame skyriuje, **13a** yra redokso aktyvus junginys, galintis formuoti gana stabilų ir kompaktišką SM ant Au paviršiaus. SM, suformuotų iš **13a** ant Au, Ag/Au ir Ag elektrodų, redokso procesų CV pateiktos 20 pav. Aiškiai matomas Ag/Au ir Au elektrodų giminingumas. Ant šių paviršių, formalusis redokso potencialas, nustatytas 0,1 M Na₂SO₄ su 0,01 M fosfatinio buferio, pH=7, artimas -0,530 V pagal SNKE.

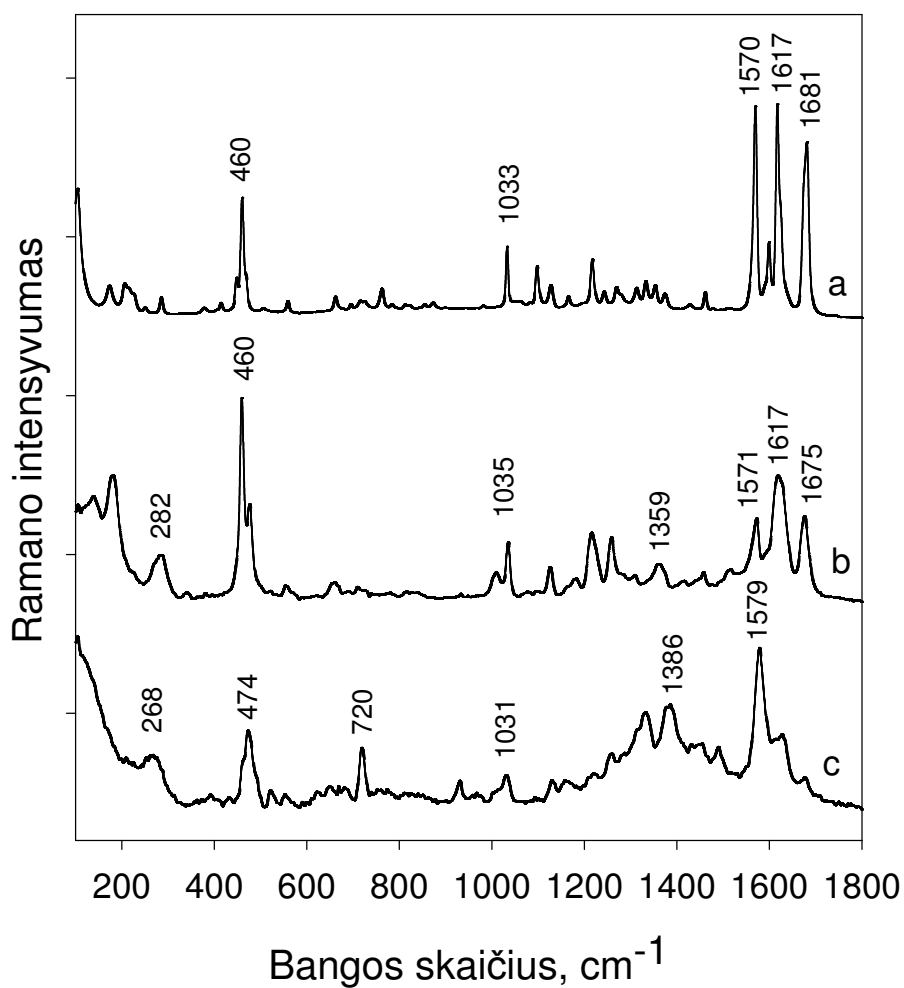


20 pav. SM, suformuotų iš **13a** junginio, ant gryno Ag, dvisluoksnio Ag/Au ir gryno Au elektrodų ciklinės voltamperogramos (0,1 M Na₂SO₄ ir 0,01 M fosfatinis buferis, pH=7; potencialo skleidimo greitis 100 mV/s).

3.4.2. Spektroskopiniai tyrimai

3.4.2.1. Monosluoksniai ant Au paviršiaus

Formuojantis SM, išnyksta S-H virpesių juosta, registruota kieto **13a** FT-Ramano spektre ties 2559 cm^{-1} (neparodyta) ir atsiranda nauja juosta FT-PSRS spektre (21 pav.)



21 pav. Junginio **13a** FT-Ramano ir FT-PSRS spektrai: kieto junginio FT-Ramano spektras (a); **13a** savitvarkio monosluoksnio ant aukso FT-PSRS spektras 0,1 M HClO_4 tirpale, kai $E = 0,2\text{ V}$ pagal SNKE (b) ir $E = -0,35\text{ V}$ (c). Lazero galia ties pavyzdžiu: a – 200 mW, b ir c – 300 mW.

ties 282 cm^{-1} (21 pav. b kreivė). Ši nauja juosta atitinka Au-S valentinius virpesius [154 ir šis darbas]. Šie rezultatai aiškiai rodo junginio **13a** chemisorbcijos vyksmą per S atomą.

Au elektrodo potencialą pakeitus į vertę, neigiamesnę už CV katodinės smailės potencialą 19 pav., FT-PSRS spektre ryškiai sumažėja juostos ties 1675 cm^{-1} , būdingos chinono žiedo C=O virpesiams [155 ir šis darbas], intensyvumas, ir pasirodo naujos juostos ties 1386 ir 720 cm^{-1} , būdingos pakeistam naftaleno žiedui [175 ir šis darbas] (21c pav.). Tai rodo NCh grupės transformaciją į naftalendiolį redukcijos proceso metu.

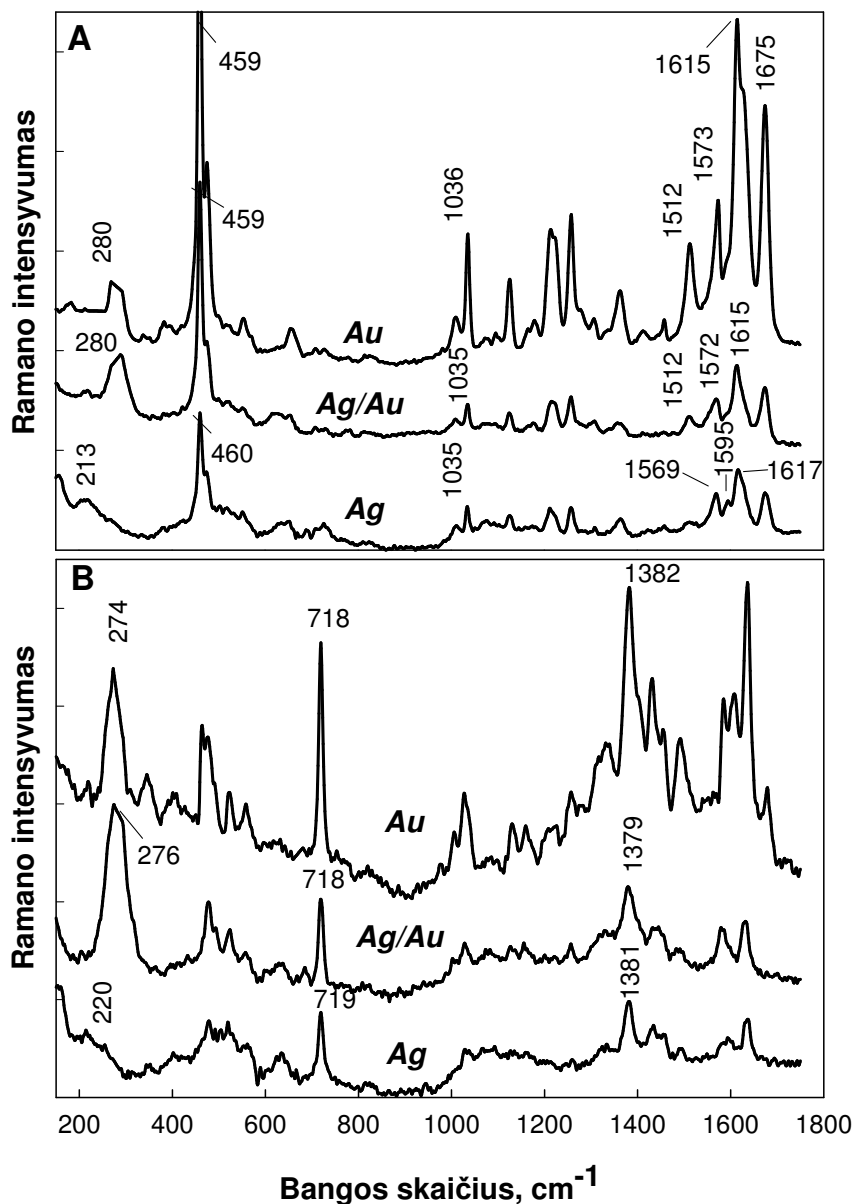
Papildomai paminėtina, kad, lyginant kieto junginio **13a** ir jo monosluoksni ant Au spektrus, matome daugumos smailių praplatėjimą, pastebimą $\nu(\text{C}=\text{O})$ virpesių dažnio sumažėjimą ir žymų $\delta(\text{CO})$ smailės intensyvumo padidėjimą. Eksperimentai metanolio ir metilenchlorido tirpaluose parodė, kad $\nu(\text{C}=\text{O})$ dažnio sumažėjimas susijęs su grupės C=O dalyvavimu vandenilio ryšio sąveikoje su kaimyninėmis molekulėmis monosluoksnyje arba tirpalo H_2O . Smailių praplatėjimas susijęs su monosluoksni heterogeniškumu.

Juostą $\nu(\text{CC})$ sudaro dvi komponentės: esanti ties 1617 cm^{-1} atitinka grupių NChNH sąveiką tarpusavyje arba su H_2O , o esanti ties 1628 cm^{-1} – izoliuotas grupės. Sąveikos apribojimui suformavus monosluoksni iš mišraus **13a** ir dekantiolio tirpalo (molių santykis 1:3), matoma tik viena $\nu(\text{CC})$ smailė ties 1639 cm^{-1} . Suformavus monosluoksni iš praskiesto tirpalo ($0,1\ \mu\text{M}$), matoma tik žemesnio dažnio komponentė (1615 cm^{-1}). Tokiame monosluoksnyje dauguma grupių dalyvauja sąveikoje, greičiausiai su elektrodo paviršiumi ir su H_2O molekulėmis.

3.4.2.2. Monosluoksnių ant Au ir Ag paviršių palyginimas

Kaip ir galima buvo tikėtis, **13a** SM FT-PSRS spektrai stipriai priklauso nuo elektrodo potencialo ir tik nedaug nuo metalo prigimties (22 pav.). Aukšto

dažnio smailės ties 1675 cm^{-1} , būdingos chinono žiedo C=O virpesiams [155 ir šis darbas], pranykimas ir naujų juostų ties 719 ir 1380 cm^{-1} , būdingų pakeistam naftaleno žiedui [175 ir šis darbas], atsiradimas aiškiai rodo, kad **13a**, adsorbuotas ant visų trijų tirtų elektrodų, transformuojasi į redukuotą formą, t. y.



22 pav. SM, suformuotų iš junginio **13a**, FT-PSRS spektrai prie $-0,2\text{ V}$ (A) ir $-0,7\text{ V}$ elektrodo potencialo (B), sužadinti 1064 nm spinduliuote.

2-[(2'-merkaptoetil)amino]-1,4-dihidroksinaftalena. SM ant Au ir Ag elektrodų oksiduotų ir redukuotų formų PSRS spektrai yra gana panašūs, išskyrus tai, kad spektre nuo Ag elektrodo yra papildoma juosta ties 1595 cm^{-1} , atitinkanti NCh žiedo C-C valentinius virpesius. Remiantis juostos padėtimi, galima teigti, kad **13a** monosluoksnyje ant Ag paviršiaus sustiprėja sąveika tarp NChNH grupių. Taip gali būti dėl sumažėjusio atstumo tarp adsorbato molekulių, nes Ag atomų spindulys mažesnis, negu Au. Kitas svarbus skirtumas tarp Ag ir Au elektrodų PSRS spektrų 200-300 cm^{-1} srityje, kur lokalizuotos Au-S (maždaug ties 280 cm^{-1}) ir Ag-S (ties 213-220 cm^{-1}) valentinių modų juostos [154]. Spektrai nuo Ag/Au ir Au elektrodų paviršių labai panašūs.

Palyginus spektrų nuo šių trijų elektrodų intensyvumus, pastebima, kad PSRS spektro, sužadinto 1064 nm spinduliuote, stiprinimas nuo Ag/Au elektrodo mažesnis, negu nuo Au, bet didesnis, negu nuo Ag elektrodo.

Naudojant 532 nm sužadinimą, stebima kita situacija. Junginio **13a**, adsorbuoto ant Ag/Au elektrodo oksiduotoje formoje, juostų santykiniai intensyvumai aiškiai skiriasi, jei lyginame 532 ir 1064 nm sužadinimą. Naudojant 532 nm sužadinimą, **13a** redukuotos formos spektras net neregistruojamas. Šį reiškinį galima paaiškinti rezonansinio sustiprinimo efektu, nes 532 nm spinduliuotė patenka į tirtą junginio elektroninės sugerties juostos sritį (PSRRS efektas). Junginio **13a** elektroninės sugerties juosta iš tiesų stebima 400-550 nm intervale, o 1,4-dihidroksi-3-aminonaftalenas matomos šviesos nesugeria.

4. IŠVADOS

1. Elektrocheminiais ir spektroskopiniais tyrimais parodyta, kad darbe sintezuoti nauji biomimetiniai (2-metil-)1,4-naftochinono ω -merkpto dariniai, šoninėje grandinėje turintys nuo 3 iki 12 tariamų anglies atomų, formuoja pakankamai kompaktiškus ir stabilius redokso aktyvius savitvarkius monosluoksnius (SM) ant aukso ir sidabro paviršių, chemiškai prisijungdami per sieros atomą. SM grandinės išsitiesusios į tirpalo pusę, bet, lyginant su junginiais kietoje būsenoje, jose esama *gauche* defektų.

2. Junginių, besiskiriančių tik grandinės ilgiu, monosluoksniuose, grandinei ilgėjant, heterogeninės elektronų pernašos konstanta mažėja (tuneliavimo konstantos β vertė mažai priklauso nuo šoninės grandinės cheminės struktūros ir kinta siaurame intervale [0,8; 0,9]), o formalusis redokso potencialas slenka į neigiamą pusę, kas rodo lengvesnę oksidacijos vyksmą, negu redukcijos dėl šių funkcinių grupių solvatacijos skirtumų. Monosluoksniu paviršinė koncentracija (Γ) nuo grandinės ilgio praktiškai nepriklauso (kinta siaurame intervale ($\Gamma \in [2,0; 3,1] \times 10^{-10}$ mol/cm²)), bet yra nuo 2,2 (trumpagrandžiams dariniams) iki 1,5 (ilgagrandžiams dariniams) karto mažesnė už teoriškai maksimalią.

3. Esterio (COO) ir amido (CONH) grupės, įterptos į 2-metil-1,4-naftochinono darinių šoninę grandinę, dėka neigiamo indukcinio efekto paslenka SM redokso potencialą į teigiamą pusę. Lyginant su amido grupe, gebančia formuoti tarpmolekulinius vandenilio ryšius, esterio grupė sumažina šių naftochinono darinių SM molekulinės organizacijos tvarkingumą, paviršinę koncentraciją ir elektronų pernašos greičio konstantą.

4. Suformavus mažesnės paviršinės koncentracijos SM iš praskiestų modifikacinių 2-metil-1,4-naftochinono darinių tirpalų, pasikeičia molekulių paviršinė orientacija: redokso aktyvios grupės priartėja prie aukso paviršiaus ir pakeičia orientaciją jo atžvilgiu iš statmenos į artimesnę lygiagrečiai. Elektronų pernašos greičio konstanta padidėja, o formalus redokso potencialas pasislenka į teigiamą pusę. Tai rodo oksiduotos formos stabilumo sumažėjimą dėl

sanglaudos sąveikos susilpnėjimo, ir/arba redukuotos formos stabilumo padidėjimą dėl vandenilinių ryšių sąveikos sustiprėjimo.

5. Mišriuose 2-metil-1,4-naftochinono junginių ir trumpesnių paprastų alkantiolių monosluoksniuose sumažėja stūmos sąveika tarp redokso aktyvių grupių ir padidėja elektrono pernašos greičio konstanta dėl ypatingos SM struktūros, leidžiančios elektrocheminės transformacijos metu protonams lengviau pasiekti redokso centrus. Mišriuose monosluoksniuose su ilgesniais alkantioliais redokso virsmas nestebimas, bet vyksta, jeigu tiolio-skiediklio galinė CH_3 grupė pakeičiama į COOH , galinčia teikti redokso procesui protonus.

6. Ant Ag paviršiaus formuojasi kompaktiškesni sintezuotų 1,4-naftochinono ω -merkaptalkilaminų SM, negu ant Au dėl mažesnio Ag atomo spindulio. Monosluoksnių struktūrinės-funkcinės savybės ant Ag, dengto plonu Au sluoksniu, beveik nesiskiria nuo SM ant Au.

STRAIPSNIAI DISERTACIJOS TEMA

1. M. Kažemėkaitė, A. Bulovas, Z. Talaikytė, E. Butkus, V. Railaitė, G. Niaura, A. Palaima, V. Razumas. Synthesis and self-assembling properties on gold of 2-methyl-1,4-naphthoquinone derivatives containing ω -mercaptoalkylalkanoate groups. *Tetrahedron Letters*, 45, 2004, 3551-3555.

2. A. Bulovas, N. Dirvianskytė, Z. Talaikytė, G. Niaura, S. Valentukonytė, E. Butkus, V. Razumas. Electrochemical and structural properties of self-assembled monolayers of 2-methyl-3-(ω -mercaptoalkyl)-1,4-naphthoquinones on gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591, 2006, 175-188.

3. M. Kažemėkaite, V. Railaite, A. Bulovas, Z. Talaikyte, G. Niaura, V. Razumas, E. Butkus. Synthesis, self-assembling and redox properties of 2-[(ω -sulfanylalkyl)amino]-1,4-naphthoquinones. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 71, 2006, 1383-1391.

4. A. Bulovas, Z. Talaikytė, G. Niaura, M. Kažemėkaitė, L. Marcinkevičienė, I. Bachmatova, R. Meškys, V. Razumas. Double-layered Ag / Au electrode for SERS spectroscopy: preparation and application for adsorption studies of chromophoric compounds. *Chemija*, 18, 2007, 9-15.

5. M. Kažemėkaitė, A. Bulovas, Z. Talaikytė, V. Railaitė, G. Niaura, A. Butkus, V. Razumas. 2-Methyl-1,4-naphthoquinones containing 3-[N-(ω -mercaptoalkyl)alkanamide] chains: synthesis, self-assembling, and electrochemical properties. *Tetrahedron Letters*, 49, 2008, 6212-6216.

PRANEŠIMAI KONFERENCIJOSE

1. A. Bulovas, V. Railaitė, M. Kažemėkaitė, V. Razumas. 1,4-Naftochinono darinių sintezė ir oksidaciniai-redukciniai virsmai. "Organinė chemija", Kaunas, 2003.

2. V. Railaitė, A. Bulovas, M. Kažemėkaitė, Z. Talaikytė, E. Butkus, V. Razumas. New SAM-forming 2-methyl-1,4-naphthoquinone derivatives and their interfacial properties on gold. "Chemija 2005", Vilnius, 2005.

3. A. Bulovas, N. Dirvianskytė, M. Kažemėkaitė, V. Railaitė, Z. Talaikytė, G. Niaura, E. Butkus, V. Razumas. Electrochemical study of new SAM-forming 2-methyl-3-(ω -mercaptoalkyl)-1,4-naphthoquinone derivatives. "Theodor Grotthuss electrochemistry conference", Vilnius, 2005.

DĖKOJU

Man vadovavusiems prof. habil. dr. LMA akademikui Valdemarui Razumui ir habil. dr. Gediminui Niaurai.

Dr. Marytei Kažemėkaitei, dr. Nijolei Dirvianskytei ir Vilmai Railaitei, sintezavusioms darbe naudotus biomimetinius junginius.

Habil. dr. Gediminui Niaurai ir dr. Zitai Talaikytei, konsultavusiems mane elektrocheminiuose tyrimuose, padėjusiems atlikti spektroskopinius tyrimus ir interpretuoti spektrus.

Visiems mane palaikiusiems bendradarbiams, draugams ir šeimai.

Lietuvos Valstybiniam Mokslo ir Studijų Fondui, finansavusiam dalį tyrimų.

LITERATŪRA

- [1] S. Patai. The Chemistry of Quinonoid Compounds. Wiley, New York, 1974, 1274 p.
- [2] R.A. Morton (Ed.). Biochemistry of Quinones. Academic Press, New York, 1965, 585 p.
- [3] K. Öllinger. Cellular Toxicity of Quinones: Redox- and Addition Chemistry. Linköping University, Linköping, 1992, 362 p.
- [4] C. Neves-Pinto, A.P. Dantas, K.C.G. De Moura, F.S. Emery, P.F. Polequevitch, M.F.R. Pinto, S.L. de Castro, A.V. Pinto. Chemical reactivity studies with naphthoquinones from *Tabebuia* with anti-trypanosomal efficacy. Drug Research, 50(II), 2000, 1120-1128.
- [5] K.C.G. De Moura, F.S. Emery, C. Naves-Pinto, M.F.R. Pinto, A.P. Dantas, S.L. de Castro, A.V. Pinto. Trypanocidal activity of isolated naphthoquinones from *Tabebuia* and some heterocyclic derivatives: A review from an interdisciplinary study. J. Braz. Chem. Soc., 12, 2001, 325-338.
- [6] S.M. Lee, R.B. An, B.S. Min, M.K. Na, Ch.H. Lee, Sh.J. Kang, H.Y. Maeng, K.H. Bae. A new naphthoquinone from *Pyrola japonica*. Arch. Pharmacol. Research, 24, 2001, 522-523.
- [7] B. Onegi, C. Kraft, I. Kohler, M. Freund, K. Jenett-Siems, G. Beyer, M.F. Melzig, U. Bienzle, E. Eich. Antiplasmodial activity of naphthoquinones and one anthraquinone from *Stereospermum kunthianum*. Phytochemistry, 60, 2002, 39-44.
- [8] L.-Ch. Lin, L.-L. Yang, Ch.-J. Chou. Cytotoxic naphthoquinones and plumbagic acid glucosides from *Plumbago zeylanica*. Phytochemistry, 62, 2003, 619-622.
- [9] A. Naoe, M. Ishibashi, Y. Yamamoto. Cribrarione A, a new antimicrobial naphthoquinone pigment from a myxomycete *Cribraria purpurea*. Tetrahedron, 59, 2003, 3433-3435.

- [10] D. Iuata, M. Ishibashi, Y. Yamamota. Cribrarione B, a new naphthoquinone pigment from the myxomycete *Cribraria cancellata*. *J. Natural Products*, 66, 2003, 1611-1612.
- [11] K. Sasaki, H. Abe, F. Yoshizaki. In vitro antifungal activity of naphthoquinone derivatives. *Biol. Pharm. Bull.*, 25, 2003, 669-670.
- [12] A. Ashiralieva, D. Kleiner. Polyhalogenated benzo- and naphthoquinones are potent inhibitors of plant and bacterial ureases. *FEBS Letters*, 555, 2003, 367-370.
- [13] H. He, H.Y. Yang, S.W. Luckman, D.M. Roll, G.F. Carter. Chloroquinocin, a novel chlorinated naphthoquinone antibiotic from *Streptomyces sp.*, LL-A9227. *J. Antibiotics*, 55, 2002, 1072-1075.
- [14] H.J. Kim, J.Y. Mun, Y.J. Chun, K.H. Choi, S.W. Ham, M.Y. Kim. Effects of naphthoquinone analog on tumor growth and apoptosis induction. *Arch. Pharmacol. Research*, 26, 2003, 405-410.
- [15] Sh.-T. Huang, H.-Sh. Kuo, Ch.-L. Hsiao, Y.-L. Lin. Efficient synthesis of redox-switched naphthoquinone thiol-crown ethers and their biological activity evaluation. *Bioorg. Med. Chem.*, 10, 2002, 1947-1952.
- [16] R.A. Tapia, L. Alegria, C.D. Pessoa, Ch. Salas, M.I. Cortes, J.A. Valderrama, M.-E. Sarciron, F. Pautet, N. Walchshofer, H. Filion. Synthesis and antiprotozoal activity of naphthofuranquinones and naphthothiophenequinones containing a fused thiazole ring. *Bioorg. Med. Chem.*, 11, 2003, 2175-2182.
- [17] R. Herrero, F.T. Buoninsegni, L. Becucci, M.R. Monceli. Electron and proton transferring properties of vitamin K₁ across a self-assembled phospholipid monolayer. *J. Electroanal. Chem.*, 445, 1998, 71-80.
- [18] D. Marchal, N. Boireau, J.M. Laval, Ch. Bourdillon, J. Moiroux. Kinetics of redox conversion at a gold electrode of water-insoluble ubiquinone (UQ₍₁₀₎) and plastoquinone (PQ₍₉₎) incorporated in supported phospholipid layers. *J. Electroanal. Chem.*, 451, 1998, 139-144.
- [19] A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.*, 96, 1996, 1533-1554.

- [20] H.O. Finklea. Electrochemistry of organized monolayers of thiols and related molecules on electrodes. In: A.J. Bard, I. Rubinstein (Eds.). *Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker. New York, 19, 1996, 108-335.
- [21] N. Sandhyarani, T. Pradeep. Current understanding of the structure, phase transition and dynamics of self-assembled monolayers on two- and three-dimensional surfaces. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 22, 2003, 221-262.
- [22] K. Takehara, H. Takemura, Y. Ide, Sh. Okayama. Electrochemical behavior of ubiquinone and vitamin K incorporated into n-alkanethiol molecular assemblies on a gold electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 308, 1991, 345-350.
- [23] C. Cannes, F. Kanoufi, A.J. Bard. Cyclic voltammetric and scanning electrochemical microscopic study of menadione permeability through a self-assembled monolayer on a gold electrode. *Langmuir*, 18, 2002, 8134-8141.
- [24] R.M. Crooks, A.J. Ricco. New organic materials suitable for use in chemical sensor arrays. *Acc. Chem. Res.*, 31, 1998, 219-227.
- [25] J.D. Carr, L. Lambert, D.E. Hibbs, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, J.H.R. Tucker. Novel electrochemical sensors for neutral molecules. *Chem. Commun.*, 1997, 1649-1650.
- [26] J.D. Carr, S.J. Coles, W.W. Hassan, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, J.H.R. Tucker. The effect of protonation on the spectroscopic and redox properties of a series of ferrocenoyl derivatives. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 57-62.
- [27] M. Lahav, E. Katz, I. Willner. A covalently linked quinone-ferrocene dyad monolayer-electrode: A pH sensor with an internal reference. *Electroanalysis*, 10, 1998, 1159-1162.
- [28] V. Razumas, J. Kulys, M. Knichel, H.-D. Wiemhöfer, W. Göpel. Enzyme electrodes for glucose determination. *Electroanalysis*, 5, 1993, 399-404.
- [29] J.J. Sumner, S.E. Creager. Topological effects in bridge-mediated electron transfer between redox molecules and metal electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2000, 11914-11920.

- [30] J.J. Sumner, K.S. Weber, L.A. Hockett, S.E. Creager. Long-range heterogeneous electron transfer between ferrocene and gold mediated by n-alkane and N-alkyl-carboxamide bridges. *J. Phys. Chem. B*, 104, 2000, 7449-7454.
- [31] S. Sek, A. Misicka, R. Bilewicz. Effect of interchain hydrogen bonding on electron transfer through alkanethiol monolayer containing amide bonds. *J. Phys. Chem. B*, 104, 2000, 5399-5402.
- [32] C.J. Yu, Y. Chong, J.F. Kayyem, M. Gozin. Soluble ferrocene conjugates for incorporation into self-assembled monolayers. *J. Org. Chem.*, 64, 1999, 2070-2079.
- [33] B.S. Gallardo, V.K. Gupta, F.D. Eagerton, L.T. Jong, V.S. Craig, R.R. Shah, N.L. Abot. Electrochemical principles for active control of liquids on submillimeter scales. *Science*, 283, 1999, 57-60.
- [34] C.M. Casado, I. Cuadrado, B. Alonso, M. Moran, J. Losada. Silicon-based ferrocenyl dendrimers as anion receptors in solution and immobilized onto electrode surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, 463, 1999, 87-92.
- [35] J. Hu, D.L. Mattern. Ferrocenyl derivatives with one, two, or three sulfur-containing arms for self-assembled monolayers formation. *J. Org. Chem.*, 65, 2000, 2277-2281.
- [36] H. Ju, D. Leech. Effect of electrolytes on the electrochemical behavior of 11-(ferrocenylcarbonyloxy)-undecanethiol SAMs on gold disc electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1549-1554.
- [37] K. Kubo, H. Kondow, H. Mishihara. Oxidative-decomposition and electron-transfer kinetics of self-assembled monolayers of biferrocene-terminated alkanethiol on gold. *Electrochemistry*, 67, 1999, 1129-1131.
- [38] S.E. Creager, G.K. Rove. Solvent and double-layer effects on redox reactions in self-assembled monolayers of ferrocenyl-alkanethiolates on gold. *J. Electroanal. Chem.*, 420, 1997, 291-299.
- [39] I. Kondo, M. Takeshi, Y. Sato, K. Uosaki. Adsorption behavior of functionalized ferrocenylalkane thiols and disulfide onto Au and ITO and electrochemical properties of modified electrodes: effects of acyl and alkyl

groups attached to the ferrocene ring. *J. Electroanal. Chem.*, 381, 1995, 203-209.

[40] K. Shimazu, T. Yagi, Y. Sato, K. Uosaki. Electrochemical quartz crystal microbalance studies of self-assembled monolayers of 11-ferrocenyl-1-undecanethiol: structure-dependent ion-pairing and solvent uptake. *J. Electroanal. Chem.* 372, 1994, 117-124.

[41] J.N. Richardson, G.K. Rowe, M.I. Carter, L.M. Tender, L.S. Curtin, S.R. Peck, R.W. Murray. Electron transfer kinetics of self-assembled ferrocene (C12) alkanethiol monolayers on gold electrodes from 125 K to 175 K. *Electrochimica Acta*, 40, 1995, 1331-1338.

[42] E. Butkus, D. Tauraitė, J. Barauskas, Z. Talaikytė, V. Razumas. Synthesis and redox properties of ferrocene derivatives containing an oleyl group. *J. Chem. Research (S)*, 1998, 722-723.

[43] S. Ye, A. Yashiro, Y. Sato, K. Uosaki. Electrochemical in situ FT-IRRAS studies of a self-assembled monolayers of 2-(11-mercaptoundecyl)hydroquinone. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 1996, 3813-3821.

[44] H.-G. Hong, W. Park, E. Yu. Voltammetric determination of electron transfer kinetic parameters in hydroquinone-terminated self-assembled monolayers. *J. Electroanal. Chem.*, 476, 1999, 177-181.

[45] H.-G. Hong, W. Park, E. Yu. Electrochemical evaluation of electron tunneling constant in self-assembled monolayer of ω -mercaptoalkylhydroquinone on gold. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 21, 2000, 23-25.

[46] H.-G. Hong, W. Park. Electrochemical characteristics of hydroquinone-terminated self-assembled monolayers on gold. *Langmuir*, 17, 2001, 2485-2492.

[47] Y. Sato, M. Fujita, F. Mizutani, K. Uosaki. Electrochemical properties of the 2-mercaptohydroquinone monolayer on a gold electrode. Effect of solution pH, adsorption time and concentration of the modifying solution. *J. Electroanal. Chem.*, 409, 1996, 145-154.

- [48] K. Seo, I.C. Jeon, H.-G. Hong, W. Park. Interpretation of the mass change behavior in the binary monolayer of hydroquinone-tethered alkylthiol and aminoalkylthiol. *Bull. Korean Chem. Soc.* 23, 2002, 1671-1673.
- [49] L. Zhang, T. Lu, G.W. Gokel, A.E. Kaifer. Mixed monolayers formed by the self-assembly on gold of thiol-functionalized anthraquinones and 1-alkanethiols. *Langmuir*, 9, 1993, 786-791.
- [50] F. Mukae, H. Takemura, K. Takehara. Electrochemical behavior of the naphthoquinone anchored onto a gold electrode through the self-assembled monolayers of aminoalkanethiol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69, 1996, 2461-2464.
- [51] C.A. Panetta, P.W.-J. Fan, R. Fattah, J.C. Greever, Z. He, C.L. Hussey, S. Dezhi, L.D. Wescott, Jr. 1,4-Naphthoquinone disulfides and methyl sulfides: self-assembled monolayers on gold substrates. *J. Org. Chem.*, 64, 1999, 2919-2923.
- [52] T. Ohtsuka, M. Nagata, H. Komori, M. Nango. Potential modulation reflectance of self-assembled naphthoquinone monolayers on gold electrodes. *Electrochemistry*, 67, 1999, 1184-1186.
- [53] E.Y. Katz, V.V. Borovkov, R.P. Evstigneeva. Application of quinone thio derivatives as a basis for assembling complex molecular systems at an electrode surface. *J. Electroanal. Chem.*, 326, 1992, 197-212.
- [54] J. Gross. The biosynthesis of phyloquinone (vitamin K1) in higher plants. Dissertation zur Enlagung des Doktorgrades der Fakultät für Biologie der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006, 99 p.
- [55] T. Okano, Y. Shimomura, M. Yamane, Y. Suhara, M. Kamao, M. Sugiura, K. Nakagawa. Conversion of phyloquinone (Vitamin K1) into menaquinone-4 (Vitamin K2) in mice: two possible routes for menaquinone-4 accumulation in cerebra of mice. *The Journal of Biological Chemistry*, 283, 2008, 11270-11279.
- [56] H.-U. Schoeder, W. Lockau. Phyloquinone copurifies with a large subunit of photosystem I. *FEBS Letters*, 199, 1986, 23-27.

- [57] K. Brettel, P. Setif, P. Mathis. Flash-induced absorption changes in photosystem I at low temperature evidence that the electron acceptor A_1 is vitamin K_1 . FEBS Letters, 203, 1986, 220-224.
- [58] G.P. Palace, J.E. Franke, J.T. Warden. Is phylloquinone an obligate electron carrier in photosystem I. FEBS Letters, 215, 1987, 58-62.
- [59] K. Ziegler, W. Lockau, W. Nitschke. Bound electron acceptors of photosystem I Evidence against the identity of redox center A_1 with phylloquinone. FEBS Letters, 217, 1987, 16-20.
- [60] L. Lefebvre-Legendre, F. Rappaport, G. Finazzi, M. Ceol, C. Grivet, G. Hopfgartner, J.-D. Rochaix. Loss of phylloquinone in *Chlamydomonas* affects plastoquinone pool size and photosystem II synthesis. The Journal of Biological Chemistry, 282, 2007, 13250-13263.
- [61] M. Iwaki, S. Itoh. Electron transfer in spinach photosystem I reaction center containing benzo-, naphtho- and anthraquinones in place of phylloquinone. FEBS Letters, 256, 1989, 11-16.
- [62] S. Itoh, M. Iwaki. New herbicide-binding site in the photosynthetic electron-transport chain: Competitive herbicide binding at the photosystem I phylloquinone-(vitamin K_1)-binding site. FEBS Letters, 250, 1989, 441-447.
- [63] Y. Ikeda, M. Komura, M. Watanabe, C. Minami, H. Koike, S. Itoh, Y. Kashino, K. Satoh. Photosystem I complexes associated with fucoxanthin-chlorophyll-binding proteins from a marine centric diatom, *Chaetoceros gracilis*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics, 1777, 2008, 351-361.
- [64] Y. Deligianakis, A.W. Rutherford. Electron spin echo envelope modulation spectroscopy in photosystem I. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics, 1507, 2001, 226-246.
- [65] P.J. O'Malley. Density functional calculated spin densities and hyperfine couplings for hydrogen bonded 1,4- naphthosemiquinone and phyllosemiquinone anion radicals: a model for the A_1 free radical formed in Photosystem I. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics, 1411, 1999, 101-113.

- [66] V.M. Ramesh, K. Gibasiewicz, S. Lin, S.E. Bingham, A.N. Webber. Replacement of the methionine axial ligand to the primary electron acceptor A_0 slows the A_0^- reoxidation dynamics in Photosystem I. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1767, 2007, 151-160.
- [67] K. Brettel, M.H. Vos. Spectroscopic resolution of the picosecond reduction kinetics of the secondary electron acceptor A_1 in photosystem I. *FEBS Letters*, 447, 1999, 315-317.
- [68] K. Brettel, W. Leibl. Electron transfer in photosystem I. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1507, 2001, 100-114.
- [69] R. Agalarov, K. Brettel. Temperature dependence of biphasic forward electron transfer from the phylloquinone(s) A_1 in photosystem I: only the slower phase is activated. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1604, 2003, 7-12.
- [70] W.V. Fairclough, A. Forsyth, M.C.W. Evans, S.E.J. Rigby, S. Purton, P. Heathcote. Bidirectional electron transfer in photosystem I: electron transfer on the PsaA side is not essential for photoautotrophic growth in *Chlamydomonas*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1606, 2003, 43-55.
- [71] I.P. Muhiuddin, P. Heathcote, S. Carter, S. Purton, S.E.J. Rigby, M.C.W. Evans. Evidence from time resolved studies of the $P700^{V+}/A_1^{V-}$ radical pair for photosynthetic electron transfer on both the PsaA and PsaB branches of the photosystem I reaction centre. *FEBS Letters*, 503, 2001, 56-60.
- [72] C. van Oostende, J.R. Widhalm, G.J.C. Basset. Detection and quantification of vitamin K_1 quinol in leaf tissues. *Phytochemistry*, 69, 2008, 2457-2462.
- [73] A. Bridge, R. Barr, D.J. Morr . The plasma membrane NADH oxidase of soybean has vitamin K_1 hydroquinone oxidase activity. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*, 1463, 2000, 448-458.
- [74] P. De Nisi, P. Manzotti, G. Zocchi. Effect of Vitamin K_3 on plasma membrane-bound H^+ -ATPase and reductase activities in plants. *Plant Science*, 170, 2006, 936-941.

- [75] T.W. Johnson, S. Naithani, C. Stewart Jr., B. Zybaïlov, A.D. Jones, J.H. Golbeck, P.R. Chitnis. The *menD* and *menE* homologs code for 2-succinyl-6-hydroxyl-2,4-cyclohexadiene-1-carboxylate synthase and *O*-succinylbenzoic acid-Co A synthase in the phylloquinone biosynthetic pathway of *Synechocystis* sp. PCC 6803. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1557, 2003, 67-76.
- [76] L. Margulis, D. Sagan. *Microcosmos: Four billion years of microbial evolution*. University of California Press, Berkeley, Los Angeles, London, 1997, 301 p.
- [77] J. Catinot, A. Buchala, E. Abou-Mansour, J.-P. Métraux. Salicylic acid production in response to biotic and abiotic stress depends on isochorismate in *Nicotiana benthamiana*. *FEBS Letters*, 582, 2008, 473-478.
- [78] M.C. Verberne, K. Sansuk, J.F. Bol, H.J.M. Linthorst, R. Verpoorte. Vitamin K₁ accumulation in tobacco plants overexpressing bacterial genes involved in the biosynthesis of salicylic acid. *Journal of Biotechnology*, 128, 2007, 72-79.
- [79] M.J. Shearer, C. Bolton-Smith. The UK food data-base for vitamin K and why we need it. *Food Chemistry*, 68, 2000, 213-218.
- [80] N. Tsugawa, M. Shiraki, Y. Suhara, M. Kamao, R. Ozaki, K. Tanaka, I. Okano. Low plasma phylloquinone concentration is associated with high incidence of vertebral fracture in Japanese women. *Journal of Bone and Mineral Metabolism*, 26, 2008, 79-85.
- [81] D. Drury, V.L. Grey, G. Ferland, C. Grundberg, L. Lands. Efficacy of high dose phylloquinone in correcting vitamin K deficiency in cystic fibrosis. *Journal of Cystic Fibrosis: Official Journal of the European Cystic Fibrosis Society*, 7, 2008, 457-459.
- [82] B. Marriage, M.T. Clandinin, D.M. Glerum. Nutritional cofactor treatment in mitochondrial disorders. *Journal of the American Dietetic Association*, 103, 2003, 1029-1038.
- [83] S.P. Pereira, D. Rowbotham, S. Fitt, M.J. Shearer, J. Wendon, R. Williams. Pharmacokinetics and efficacy of oral versus intravenous mixed-

micellar phylloquinone (vitamin K₁) in severe acute liver disease. *Journal of Hepatology*, 42, 2005, 365-370.

[84] W. Ralth, G. Fauler, G. Pichler, W. Muntean. Plasma concentration after intravenous administration of phylloquinone (vitamin K₁) in preterm and sick neonates. *Thrombosis Research*, 99, 2000, 467-472.

[85] L. Braam, N. McKeown, P. Jacques, A. Lichtenstein, C. Vermeer, P. Wilson, S. Booth. Dietary phylloquinone intake as a potential marker for a heart-healthy dietary pattern in the Framingham Offspring cohort. *Journal of the American Dietetic Association*, 104, 2004, 1410-1414.

[86] A.T. Erkkilä, S.L. Booth, F.B. Hu, P.F. Jacques, A.H. Lichtenstein. Phylloquinone intake and risk of cardiovascular disease in men. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 17, 2007, 58-62.

[87] D. Majchrzak, I. Elmadfa. Phylloquinone (vitamin K₁) content of commercially-available baby food products. *Food Chemistry*, 74, 2001, 275-280.

[88] S.L. Booth, D.R. Webb, J.C. Peters. Assessment of phylloquinone and dihydrophylloquinone dietary intakes among a nationally representative sample of US consumers using 14-day food diaries. *Journal of the American Dietetic Association*, 99, 1999, 1072-1076.

[89] C.W. Thane, C. Bolton-Smith, W.A. Coward. Comparative dietary intake and sources of phylloquinone (vitamin K₁) among British adults in 1986-7 and 2000-1. *The British Journal of Nutrition*, 96, 2006, 1105-1115.

[90] C.I. Vardavas, D. Majchrzak, K.-H. Wagner, I. Elmadfa, A. Kafatos. The antioxidant and phylloquinone content of wildy grown greens in Crete. *Food Chemistry*, 99, 2006, 813-821.

[91] M. Valko, H. Morris, M. Mazúr, P. Raptá, R.F. Bilton. Oxygen free radical generating mechanism in the colon: do the semiquinones of vitamin K play a role in the aetiology of colon cancer. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*, 1527, 2001, 161-166.

[92] A.M. Crăciun, M.M.C.L. Groenen-van Dooren, H.H.W. Thijssen, C. Vermeer. Induction of prothrombin synthesis by K-vitamins compared in

vitamin K-deficient and in brodifacoum-treated rats. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*, 1380, 1998, 75-81.

[93] M.L. Dismore, D.B. Haytowitz, S.E. Gebhardt, J.W. Peterson, S.L. Booth. Vitamin K content of nuts and fruits in the US diet. *Journal of the American Dietetic Association*, 103, 2003, 1650-1652.

[94] J.E. Ronden, H.H.W. Thijssen, C. Vermeer. Tissue distribution of K-vitamins under different nutritional regimens in the rat. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*, 1379, 1998, 16-22.

[95] S. Otlés, O. Cagindi. Determination of vitamin K₁ content in olive oil, chard and human plasma by RP-HPLC method with UV-Vis detection. *Food Chemistry*, 100, 2007, 1220-1222.

[96] L.J. Schurgers, C. Vermeer. Different lipoprotein transport pathways of K-vitamins in healthy subjects. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*, 1570, 2002, 27-32.

[97] J.E. Ronden, M.-J. Drittij-Reijnders, C. Vermeer, H.H.W. Thijssen. Intestinal flora is not an intermediate in the phylloquinone-menaquinone-4 conversion in the rat. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*, 1379, 1998, 69-75.

[98] A. Kröger, S. Biel, J. Simon, R. Gross, G. Uden, C.R.D. Lancaster. Fumarate respiration of *Wolinella succinogenes*: enzymology, energetics and coupling mechanism. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1553, 2002, 23-38.

[99] J. Simon, O. Einsle, P.M.H. Kroneck, W.G. Zumft. The unprecedented *nos* gene cluster of *Wolinella succinogenes* encodes a novel respiratory electron transfer pathway to cytochrome c nitrous oxide reductase. *FEBS Letters*, 569, 2004, 7-12.

[100] P.M. Matias, I.A.C. Pereira, C.M. Soares, M.A. Carrondo. Sulfate respiration from hydrogen in *Desulfovibrio* bacteria: a structural biology overview. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 89, 2005, 292-329.

- [101] S.W. Ragsdale, E. Pierce. Acetogenesis and the Wood-Ljungsdahl pathway of CO₂ fixation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Proteins & Proteomics*, 1784, 2008, 1873-1898.
- [102] A.S. Fernandes, A.A. Konstantinov, M. Teixeira, M.M. Pereira. Quinone reduction by *Rhodothermus marinus* succinate:menaquinone oxidoreductase is not stimulated by the membrane potential. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 330, 2005, 565-570.
- [103] D. Mooser, O. Maneg, C. Corvey, T. Steiner, F. Malatesta, M. Karas, T. Soulimane, B. Ludwig. A four-subunit cytochrome bc₁ complements the respiratory chain of *Thermus thermophilus*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1708, 2005, 262-274.
- [104] M. Pauman, G. Regelsberger, C. Obinger, G.A. Peschek. The bioenergetic role of dioxygen and terminal oxidase(s) in cyanobacteria. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1707, 2005, 231-253.
- [105] S. Scheuring, R.P. Gonçalves, V. Prima, J.N. Sturgis. The photosynthetic apparatus of *Rhodospseudomonas palustris*: structure and organization. *Journal of Molecular Biology*, 358, 2006, 83-96.
- [106] G.T. Oostergetel, M. Reus, A.G.M. Chew, D.A. Bryant, E.J. Boekema, A.R. Holzwarth. Long-range organization of bacteriochlorophyll in chlorosomes of *Chlorobium tepidum* investigated by cryo-electron microscopy. *FEBS Letters*, 581, 2007, 5435-5439.
- [107] U. Hasanudin, M. Fujita, T. Kunihiro, K. Fujie, T. Suzuki. The effect of clams (*Tapes philippinarum*) on changes in microbial community structure in tidal flat sediment mesocosm, based on quinone profiles. *Ecological Engineering*, 22, 2004, 185-196.
- [108] S. Okunuki, M. Kawaharasaki, H. Tanaka, T. Kanagawa. Changes in phosphorus removing performance and bacterial community structure in an enhanced biological phosphorus removal reactor. *Water Research*, 38, 2004, 2433-2439.
- [109] R.R. Couris. Vitamins and minerals that affect hemostasis and antithrombotic therapies. *Thrombosis Research*, 117, 2005, 25-31.

- [110] J.W.J. Beulens, M.L. Bots, F. Atsma, M.-L.E.L. Bartelink, M. Prokop, J.M. Geleijnse, J.C.M. Witteman, D.E. Grobbee, Y.T. van der Schouw. High dietary menaquinone intake is associated with reduced coronary calcification. *Atherosclerosis*, 203, 2009, 489-493.
- [111] D.D.H. Thomas, K.J. Krzykowski, J.A. Engelke, G.E. Groblewski. Exocrine pancreatic secretion of phospholipid, menaquinone-4, and calveolin-1 in vivo. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 319, 2004, 974-979.
- [112] H. Terlau, B.M. Olivera. *Conus* venom: a rich source of novel ion channel-targeted peptides. *Physiological Reviews*, 84, 2004, 41-68.
- [113] *Methods in Enzymology*, V. 382, Quinones and Quinone Enzymes, Part B, Ed. H. Sies, L. Packer, Elsevier Academic Press, 2004, 572 p.
- [114] S. Rane, K. Ahmed, S. Salunke-Gawali, S.B. Zaware, D. Srinavas, R. Gonnade, M. Bhadbhade. Vitamin K₃ family members – Part II: Single crystal X-ray structure, temperature-induced packing polymorphism, magneto-structure correlations and probable antioncogenic candidature. *Journal of Molecular Structure*, 892, 2008, 74-83.
- [115] D.A. Wright, R. Dawson, S.J. Cutler, H.G. Cutler, C.E. Orano-Dawson, E. Graneli. Naphthoquinones as broad spectrum biocides for treatment of ship's ballast water: Toxicity to phytoplankton and bacteria. *Water Research*, 41, 2007, 1294-1302.
- [116] N.-U. Frigaard, K. Matsuura. Oxygen uncouples light absorption by the chlorosome antenna and photosynthetic electron transfer in the green sulfur bacterium *Chlorobium tepidum*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1412, 1999, 108-117.
- [117] N.-U. Frigaard, S. Tokite, K. Matsuura. Exogenous quinones inhibit photosynthetic electron transfer in *Chloroflexus aurantiacus* by specific quenching of the excited bacteriochlorophyll c antenna. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1413, 1999, 108-116.
- [118] S. Biswas, R. Haque, N.R. Bhuyan, T. Bera. Participation of chlorobiumquinone in the transplasma membrane electron transport system of

Leishmania donovani promastigote: effect of near-ultraviolet light on the redox reaction of plasma membrane. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*, 1780, 2008, 116-127.

[119] R. Sauriasari, D.-H. Wang, Y. Takemura, K. Tsutsui, N. Masuoka, K. Sano, M. Horita, B.-L. Wang, K. Oginas. Cytotoxicity of lawsone and cytoprotective activity of antioxidants in catalase mutant *Escherichia coli*. *Toxicology*, 235, 2007, 103-111.

[120] A.L. Perez, G. Lamoureux, B.Y. Zhen-Wu. Synthesis of 2-hydroxy-3-substituted naphthoquinones using the Heck reaction. *Tetrahedron Letters*, 48, 2007, 3995-3998.

[121] J.R. Gómez Castellanos, J.M. Prieto, M. Heinrich. Red Lapacho (*Tabebuia impetiginosa*) – a global ethnopharmacological commodity. *Journal of Ethnopharmacology*, 121, 2009, 1-13.

[122] K.C.G. De Moura, F.S. Emery, C. Neves-Pinto, M.C.F.R. Pinto, A.P. Dantas, K. Salomão, S.L. de Castro, A.V. Pinto. Trypanocidal activity of isolated naphthoquinones from *Tabebuia* and some heterocyclic derivatives: a review of interdisciplinary study. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 12, 2001, 325-338.

[123] B.-S. Park, H.-K. Lee, S.-E. Lee, X.-L. Piao, G.R. Takeoka, R.Y. Wong, Y.-J. Ahn, J.H. Kim. Antibacterial activity of *Tabebuia impetiginosa* Martius ex DC (Taheebo) against *Helicobacter pylori*. *Journal of Ethnopharmacology*, 106, 2006, 255-262.

[124] A.F. dos Santos, P.A.L. Ferraz, A.V. Pinto, M.C.F.R. Pinto, M.O.F. Goulart, A.E.G. Sant'Ana. Molluscicidal activity of 2-hydroxy-3-alkyl-1,4-naphthoquinones and derivatives. *International Journal for Parasitology*, 30, 2000, 1199-1202.

[125] K.O. Eyong, G.N. Folefoc, V. Kuete, V.P. Beng, K. Krohn, H. Hussain, A.E. Nkengfack, M. Saefel, S.R. Sarite, A. Hoerauf. Newboldiaquinone A: a naphthoquinone-antraquinone ether coupled pigment, as a potential antimicrobial and antimalarial agent from *Newbouldia laevis*. *Phytochemistry*, 67, 2006, 605-609.

- [126] A.L. Perez, G. Lamoureux, A. Sánchez-Kopper. Efficient syntheses of streptocarpone and (\pm)- α -dunnione. *Tetrahedron Letters*, 48, 2007, 3735-3738.
- [127] E. Laviron. Electrochemical reactions with protonations at equilibrium: Part VII. The 2 e, 1H⁺ reaction (six-member fence scheme) for a surface or for a heterogeneous reaction in the absence of disproportionation or dimerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 146, 1983, 1-13.
- [128] E. Laviron. Electrochemical reactions with protonations at equilibrium: Part VIII. The 2 e, 2H⁺ reaction (nine-member square scheme) for a surface or for a heterogeneous reaction in the absence of disproportionation or dimerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 146, 1983, 15-36.
- [129] E. Laviron. General expression of the potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 101, 1979, 19-28.
- [130] A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. Second edition. John Wiley & Sons, Inc., 2001, 833 p.
- [131] A.P. Brown, F.C. Anson. Cyclic and differential pulse voltammetric behavior of reactants confined to the electrode surface. *Analytical Chemistry*, 49, 1977, 1589-1595.
- [132] J.R. Lenhard, R.W. Murray. Chemically modified electrodes. 13. Monolayer/multilayer coverage, decay kinetics, and solvent and interaction effects for ferrocenes covalently linked to platinum electrodes. *Journal of American Chemical Society*, 100, 1978, 7870-7875.
- [133] C.A. Koval, F.C. Anson. Electrochemistry of the ruthenium (3+,2+) couple attached to graphite electrodes. *Analytical Chemistry*, 50, 1978, 223-229.
- [134] D.C.S. Tse, T. Kuwana, G.P. Royer. Stable attachment of redox groups for modified electrodes via cyanuric chloride. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 98, 1979, 345-353.
- [135] C.-W. Lee, A.J. Bard. Comparative electrochemical studies of *N*-methyl-*N'*-hexadecyl viologen monomolecular films formed by irreversible adsorption

and the langmuir-blodgett methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 239, 1988, 441-446.

[136] V. Vaičiškauskas, G.-J. Babonas, Z. Kuprionis, G. Niaura, V. Šablinskas. *Paviršiaus optinė spektroskopija*. Vilnius, 2008, TEV, 185 psl.

[137] T. Nann, G.A. Urban. Deposition of hydroquinone-thiosulfate on gold by means of anodic oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 505, 2001, 125-132.

[138] A.G. Larsen, K.V. Gothelf. Electrochemical properties of mixed self-assembled monolayers on gold electrodes containing mercaptooctylhydroquinone and alkylthiols. *Langmuir*, 21, 2005, 1015-1021.

[139] K. Nakano, K. Ohkubo, H. Taira, M. Takagi, N. Soh, T. Imato. Synthesis of 1,4-hydroquinone-terminated alkanethiol and self-assembly on gold as characterized by interfacial electrochemistry, electrocatalysis application and ab initio calculation based on comparison with catechol-presenting analogue. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 623, 2008, 49-53.

[140] G. March, S. Reisberg, B. Piro, M.-C. Pham, M. Delamar, V. Noel, K. Odenthal, D.B. Hibbert, J.J. Gooding. Electrochemical kinetic analysis of a 1,4-hydroxynaphthoquinone self-assembled monolayer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 622, 2008, 37-43.

[141] K. Nishiyama, S. Tahara, Y. Uchida, S. Tanoue, I. Taniguchi. Structural differences in self-assembled monolayers of anthraquinone derivatives on silver and gold electrodes studied by cyclic voltammetry and in situ SERS spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 478, 1999, 83-91.

[142] E. Katz, I. Willner. Kinetic separation of amperometric responses of composite redox-active monolayers assembled onto Au electrodes: implications to the monolayers' structure and composition. *Langmuir*, 13, 1997, 3364-3373.

[143] M. Nagata, M. Kondo, Y. Suemori, T. Ochiai, T. Dewa, T. Ohtsuka, M. Nango. Electron transfer of quinone self-assembled monolayers on a gold electrode. *Colloids and Surfaces B*, 64, 2008, 16-21.

- [144] N. Jacobsen, K. Torssell. Radikalische Alkylation von Chinonen: Erzeugung von Radikalen in Redoxreaktionen. *Liebigs Ann. Chem.*, 763, 1972, 135-147.
- [145] R. Jockers, R.D. Schmidt, H. Rieger, K. Krohn. Synthese langkettiger Benzo- und Naphthochinonaldehyde als Substrate für bakterielle Luciferasen. *Liebigs Ann. Chem.*, 1991, 315-321.
- [146] K. Okamoto, M. Watanabe, M. Kawada, G. Goto, Y. Ashida, K. Oda, A. Yajima, I. Imada, H. Morimoto. Synthesis of quinones having carboxy and hydroxylalkyl side chains and their effects on rat liver lysosomal membrane. *Chem. Pharm. Bull.*, 30, 1982, 2797-2819.
- [147] S. Bittner, S. Gorohovsky, L.O. Paz-Tal, J.Y. Becker. Synthesis, electrochemical and spectral properties of some omega-N-quinonyl amino acids. *Amino Acids*, 22, 2002, 71-93.
- [148] H. Ulrich, R. Richter. *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band VII/3a, Chinone, Teil I, 404-424, Georg Thieme, Stuttgart, 1977.
- [149] C.E. Taylor, J.E. Pemberton, G.G. Goodman, M.H. Schoenfish. Surface enhancement factors for Ag and Au surfaces relative to Pt surfaces for monolayers of thiophenol. *Appl. Spectrosc.*, 53, 1999, 1212-1221.
- [150] P. Gao, D. Gosztola, L.W.H. Leung, M.J. Weaver. Surface-enhanced Raman scattering at gold electrodes: dependence on electrochemical pretreatment conditions and comparisons with silver. *J. Electroanal. Chem.*, 233, 1987, 211-222.
- [151] G. Niaura, A.K. Gaigalas, V.L. Vilker. Moving spectroelectrochemical cell for surface Raman spectroscopy. *J. Raman. Spectrosc.*, 28, 1997, 1009-1011.
- [152] H.O. Finklea, D.D. Hanshaw. Electron-transfer kinetics in organized thiol monolayers with attached pentaammine(pyridine)ruthenium redox centers. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 3173-3181.
- [153] C.A. Szafranski, W. Tanner, P.E. Laibinis, R.L. Garrell. Surface-enhanced Raman spectroscopy of halogenated aromatic thiols on gold electrodes. *Langmuir*, 14, 1998, 3580-3589.

- [154] C.M. Whelan, C.J. Barnes, C. Gregoire, J.J. Pireaux. The influence of step sites on the bonding of benzenethiol on Au surfaces. *Surf. Sci.*, 454-456, 2000, 67-72.
- [155] G. Balakrishnan, P. Mohandas, S. Umpathy. Time-resolved resonance Raman spectroscopic studies on the radical anions of menaquinone and naphthoquinone. *J. Phys. Chem.*, 100, 1996, 16472-16478.
- [156] F. Ramondo, L. Bencivenni. Ab initio HF-SCF studie of naphthazarin: geometries, isomerism, hydrogen bonding, and vibrational spectrum. *Struct. Chem.*, 5, 1994, 211-224.
- [157] C.E.D. Chidsey, C.R. Bertozzi, T.M. Putvinski, A.M. Majsce. Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: electroactive self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 4301-4306.
- [158] M.P. Soriaga, A.T. Hubbard. Determination of the orientation of adsorbed molecules at solid-liquid interfaces by thin-layer electrochemistry: aromatic compounds at platinum electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1982, 2735-2742.
- [159] M.P. Soriaga, A.T. Hubbard. Electrode reactions of oriented chemisorbed molecules. *J. Electroanal. Chem.*, 159, 1983, 101-116.
- [160] Y.Q. Wang, H.Z. Yu, J.Z. Cheng, J.W. Zhao, S.M. Cai, Z. Liu. End-group-dominated electrochemical kinetics of azobenzene self-assembled monolayers on gold. *Langmuir*, 12, 1996, 5466-5471.
- [161] J.E. Pemberton, in: H.D. Abruna (Ed.). *Electrochemical interfaces: Modern techniques for in situ interfacial characterization*. VCH Publishers Inc., New York, 1991, 193-263.
- [162] J.A. Creighton, in: R.J.H. Clark, R.E. Hester (Eds.). *Spectroscopy of surfaces*. Wiley, New York, 1988, 37-89.
- [163] A. Kudelski. Characterization of thiolate-based mono- and bilayers by vibrational spectroscopy: A review. *Vibr. Spectrosc.*, 39, 2005, 200-213.
- [164] M.L. Meyerson. A quantitative model for carbonyl infrared frequencies of substituted quinones. *Spectrochim. Acta A*, 41, 1985, 1263-1267.

- [165] A. Girlando, D. Ragazzon, C. Pecile. Normal coordinate analysis of fused-ring p-quinones: In-plane vibrations of 1,4- naphthoquinone and 9,10-anthraquinone. *Spectrochim. Acta A*, 36, 1980, 1053-1058.
- [166] A.K. Grafton, R.A. Wheeler. A comparison of the properties of various fused-ring quinones and their radical anions using Hartree-Fock and hybrid Hartree-Fock/density functional methods. *J. Phys. Chem. A*, 101, 1997, 7154-7166.
- [167] M.A. Bryant, J.E. Pemberton. Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols at silver [electrode]. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1991, 3629-3637.
- [168] M.A. Bryant, J.E. Pemberton. Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1- alkanethiols: behavior of films at gold and comparison to films at silver. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1991, 8284-8293.
- [169] C.J. Orendorff, M.W. Ducey Jr., J.E. Pemberton. Quantitative correlation of Raman spectral indicators in determining conformational order in alkyl chain. *J. Phys. Chem. A*, 106, 2002, 6991-6998.
- [170] S.W. Joo, S.W. Han, K. Kim. Adsorption characteristics of 1,3-propanedithiol on gold: Surface-enhanced Raman scattering and ellipsometry study. *J. Phys. Chem. B*, 104, 2000, 6218-6224.
- [171] G. Sokrates. Infrared and Raman characteristic group frequencies, Tables and charts. 3rd ed., Wiley, Chichester, 2001, 347p.
- [172] G. Valincius, G. Niaura, B. Kazakevičienė, Z. Talaikytė, M. Kažemėkaitė, E. Butkus, V. Razumas. Anion effect on mediated electron transfer through ferrocene-terminated self-assembled monolayers. *Langmuir*, 20, 2004, 6631-6638.
- [173] E. Laviron. Surface linear potential sweep voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, 52, 1974, 395-402.
- [174] A.P. Brown, F. Anson. Cyclic and differential pulse voltammetric behavior of reactants confined to the electrode surface. *Anal. Chem.*, 49, 1977, 1589-1595.

- [175] F.R. Dolish, W.G. Fateley, F.F. Bentley. Characteristic Raman frequencies of organic compounds. John Wiley and Sons, New York, 1974, 443p.
- [176] J.-R. Burie, A. Boussac, C. Boullais, G. Berger, T. Mattioli, C. Mioskowski, E. Navedryk, J. Breton. FTIR spectroscopy of UV-generated quinone radicals: evidence for an intramolecular hydrogen atom transfer in ubiquinone, naphthoquinone, and plastoquinone. *J. Phys. Chem.*, 99, 1995, 4059-4070.
- [177] M. Moskovits, J.S. Suh. Surface geometry change in 2-naphthoic acid adsorbed on silver. *J. Phys. Chem.*, 92, 1988, 6327-6329.
- [178] B.W. Gregory, B.K. Clark, J.M. Standard, A. Avila. Localization of image state electrons in the sulfur headgroup region of alkanethiol self-assembled films. *J. Phys. Chem. B*, 105, 2001, 4684-4689.
- [179] Y. Yourdshahyan, A.M. Rappe. Structure and energetics of alkanethiol adsorption on the Au (111) surface. *J. Chem. Phys.*, 117, 2002, 825-833.
- [180] R.S. Clegg, J.E. Hutchison. Hydrogen-bonding, self-assembled monolayers: ordered molecular films for study of through-peptide electron transfer. *Langmuir*, 12, 1996, 5239-5243.
- [181] R.S. Clegg, S.M. Reed, J.E. Hutchison. Self-assembled monolayers stabilized by three-dimensional network of hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1998, 2486-2487.
- [182] R.S. Clegg, S.M. Reed, R.K. Smith, B.L. Barron, J.A. Rear, J.E. Hutchison. The interplay of lateral and tiered interactions in stratified self-organized molecular assemblies. *Langmuir*, 15, 1999, 8876-8883.
- [183] R.S. Clegg, J.E. Hutchison. Control of monolayer assembly structure by hydrogen bonding rather than by adsorbate-substrate templating. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1999, 5319-5327.
- [184] T.J. Lenk, V.M. Hallmark, C.L. Hoffman, J.F. Rabolt, D.G. Castner, C. Erdelen, H. Ringsdorf. Structural investigation of molecular organization in self-assembled monolayers of a semifluorinated amidethiol. *Langmuir*, 10, 1994, 4610-4617.

- [185] S.-W. Tam-Chang, H.A. Biebuyck, G.M. Whitesides, N. Jeon, R.G. Nuzzo. Self-assembled monolayers on gold generated from alkanethiols with structure RNHCOCH₂SH. *Langmuir*, 11, 1995, 4371-4382.
- [186] S. Sek, R. Bilewicz. Kinetics of long-range electron transfer through alkanethiolate monolayers containing amide bonds. *J. Electroanal. Chem.*, 509, 2001, 11-18.
- [187] R. Bilewicz, S. Sek, I. Zawisza. Electron transfer through composite monolayers. *Russian J. Electrochem.*, 38, 2002, 29-38.
- [188] S. Sek, B. Palys, R. Bilewicz. Contribution of intermolecular interactions to electron transfer through monolayers of alkanethiols containing amide groups. *J. Phys. Chem. B*, 106, 2002, 5907-5914.
- [189] R.C. Sabapathy, S. Bhattacharyya, M.C. Leavy, W.E. Cleland Jr., C.L. Hussey. Electrochemical and spectroscopic characterization of self-assembled monolayers of ferrocenylalkyl compounds with amide linkage. *Langmuir*, 14, 1998, 124-136.
- [190] H.O. Finklea, L. Liu, M.S. Ravenscroft, S. Punturi. Multiple electron tunneling paths across self-assembled monolayers of alkanethiols with attached ruthenium (II/III) redox centers. *J. Phys. Chem.*, 100, 1996, 18852-18858.
- [191] J. Kulys, K. Krikstopaitis, F.W. Scheller, U. Wollenberger. Electrochemical parameters of phenoxazine derivatives in solution and at monolayer-modified gold electrodes. *Electroanalysis*, 16, 2004, 183-189.
- [192] T.P. Sullivan, W.T.S. Huck. Reactions on monolayers: organic synthesis in two dimensions. *Eur. J. Org. Chem.*, 1, 2003, 17-29.
- [193] K. Seo, I.C. Jeon, D.J. Yoo. Electrochemical characterization of ferrocene carboxylate-coupled aminoundecylthiol self-assembled monolayers. *Langmuir*, 20, 2004, 4147-4154.
- [194] R.G. Snyder, H.L. Strauss, C.A. Elliger. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains. *J. Phys. Chem.*, 86, 1982, 5145-5150.
- [195] N. Tilman, A. Ulman, J.F. Elman. A novel self-assembling monolayer film containing a sulfone-substituted aromatic group. *Langmuir*, 6, 1990, 1512-1518.