

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS

Inga Razmutė-Razmė

BIFUNKCINIŲ ORGANINIŲ JUNGINIŲ, ADSORBUOTŲ ANT
METALINIŲ ELEKTRODŲ, STRUKTŪROS IR SĄVEIKOS SU TIRPALO
KOMPONENTAIS TYRIMAS VIRPESIŲ SPEKTROSKOPIJOS
METODAIS

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2009

Disertacija rengta 2004 – 2009 metais Chemijos institute

Mokslinis vadovas:

 habil. dr. Gediminas Niaura (Chemijos institutas, fiziniai mokslai,
chemija – 03 P)

TURINYS

1.	ĮVADAS	6
2.	LITERATŪROS APŽVALGA	10
2.1.	Triptofano ir tirozino vaidmuo biomolekulėse	10
2.2.	Charakteringi spektriniai žymekliai indolo ir fenolio žiedų Ramano spektruose... ..	11
2.3.	Savitvarkiai monosluoksniai	19
2.3.1.	SAM aromatinių tiolių	20
2.3.2.	SAM alkantiolių ant metalų paviršių	22
2.3.3.	SAM tyrimai PSRS metodu	25
2.4.	Paviršiumi sustiprinta Ramano spektroskopija	26
2.4.1.	PSRS metodo pagrindai	30
2.4.2.	Stiprinimo modeliai	31
2.4.2.1.	Elektromagnetinis mechanizmas ...	31
2.4.2.2.	Cheminis mechanizmas	32
2.4.3.	PSRS taikymas	33
2.4.3.1.	Anijonų adsorbicija ant elektrodų elektrocheminėse sistemose	36
2.4.3.2.	Redokso procesai	36
2.4.3.3.	Savitvarkiai monosluoksniai	37
2.4.4.	PSRS metodo perspektyvos	38
2.5.	Infraraudonosios ir suminio dažnio generacijos spektroskopijų taikymas savitvarkių monosluoksnių struktūros tyrimuose	39
3.	TYRIMŲ METODIKA	40
3.1.	Metodai	40
3.1.1.	Ramano spektroskopijos metodai	40
3.1.1.1.	Spektroelektrocheminio eksperimento schema	41
3.1.1.2.	Ramano spektrometrai.....	43
3.1.1.3.	Judanti spektroelektrocheminė celė	44
3.1.2.	Infraraudonosios spektroskopijos metodai	45
3.1.3.	Suminio dažnio generacijos metodas	46
3.1.4.	Virpesinių spektrų teorinis modeliavimas ..	48
3.2.	Bifunkcinių molekulių sintezė	49
3.3.	Elektrodų paruošimas	52
3.4.	Medžiagos, tirpalai ir jų paruošimas	54
5.	TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	56
5.1.	Monosluoksnių struktūros tyrimas atspindžio-sugerties infraraudonosios spektroskopijos metodu ..	56
5.2.	Monosluoksnių formavimosi tyrimas PSRS metodu: metileno grupės sąveika su metalo paviršiumi	63
5.3.	Indolo žiedo sąveikos su sidabro elektrodo paviršiumi tyrimas PSRS metodu	75
5.4.	Metalo prigimties įtaka bifunkcinio alkantiolio su	

	galine indolo žiedo grupė savitvarkių monosluoksnių struktūrai	88
5.5.	Savitvarkio monosluoksniu ant aukso elektrodo indolo žiedo NH grupės in-situ tyrimas	105
5.6.	Monosluoksnių terminuotų tirozino aminorūgšties funkcine grupė struktūros tyrimas PSRS	113
5.7.	Monosluoksnių struktūros ir tvarkingumo tyrimas suminio dažnio generacijos spektroskopijos metodu	119
6.	IŠVADOS	124
7.	PUBLIKUOTŲ DARBŲ SĄRAŠAS	126
	PADĖKA	128
	SANTRAUKA	129
8.	LITERATŪROS SĄRAŠAS	130

PAGRINDINIŲ ŽYMĖJIMŲ IR SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

Žymėjimai	Santrumpos
if – tos pačios fazės virpesiai	CCD – krūvio sąsajos įtaisas
ip – žiedo plokštumoje vykstantys virpesiai	CE – pagalbinis elektrodas
ls – labai stipri	ch - cheminis
lsp – labai silpna	cys - cisteinas
oof – priešingos fazės virpesiai	CT – krūvio pernešimo
oop – statmenai žiedo plokštumai vykstantys virpesiai	DMFA-dimetilformamidas
pl - plati	EM – elektromagnetinis mechanizmas
rock – svyrrokuoliniai virpesiai	FR – Fermi rezonansas
s – stipri	FTIR – Fourier transformacijos infraraudonoji spektroskopija
sh – pilnai neišsiskiria	fwhm - juostos plotis toje vietoje kur intensyvumas siekia pusę maksimalios vertės
sp – silpna	HREEL – didelės skiriamosios gebos elektronų energijos netekimo (spektroskopija)
vid - vidutinė	IF-interferencinis filtras
twist – sukamieji virpesiai	ips – impulsai per sekundę
wag – vėduokliniai virpesiai	IR – infraraudonoji spektro sritis/spektroskopija
β - aromatinio žiedo CH deformaciniai virpesiai, vykstantys žiedo plokštumoje	LEED – mažos energijos elektronų difrakcija
γ - aromatinio žiedo virpesiai, vykstantys statmenai žiedo plokštumai	MOTYR - merkaptoktantiramidas
δ - deformaciniai svyravimai	MOTRP - merkaptoktantriptamidas
λ_L – lazerinės spinduliuotės bangos ilgis	ODT - oktadekantiolis
ν - valentiniai virpesiai	PBS – fosfato buferinis tirpalas
ν_{as} – asimetriniai valentiniai virpesiai	PSRS – Paviršiumi sustiprinta Ramano spektroskopija
ν_s – simetriniai valentiniai virpesiai	RE – palyginimo elektrodas
	RS – Ramano spektroskopija
	SAM – savitvarkis monosluoksnis
	SCE – sotus kalomelio elektrodas
	SFG – suminio dažnio generacija
	S/N – signalo – triukšmo santykis
	Tyr - tirozinas
	Trp - triptofanas
	UV – ultravioletinė spektroskopija
	VIS – regimoji elektromagnetinių bangų spektro sritis
	WE – darbinis elektrodas

1. ĮVADAS

Triptofano ir tirozino aminorūgščių funkcinės grupės – indolo ir fenolio žiedai, stabilizuoja baltymų tretinę struktūrą, sąveikauja su aktyviais centrais biomolekulėse, dalyvauja elektronų pernašos procesuose. Indolo žiedas stabilizuoja baltymų struktūrą dalyvaudamas vandenilinėje sąveikoje per NH grupę, π - π elektroninėje sąveikoje su kitomis aromatinėmis aminorūgščių funkcinėmis grupėmis, katijono- π sąveikoje tarp metalų katijonų (Na^+ , K^+) ir žiedo π -elektroninės sistemos. Fenolio žiedas taip pat dalyvauja π - π ir katijono- π sąveikose, o taip pat vandenilinėje sąveikoje per OH grupę. Šias sudėtingas sąveikas sunku tirti realiose sistemose, todėl ieškoma būdu kaip supaprastinti sistemą, sukurti geriau charakterizuojamą ir kontroliuojamą struktūrą, kurią galima būtų tirti įvairiais metodais.

Šiame darbe siekiant giliau suprasti kaip indolo ir fenolio funkcinės grupės sąveikauja, buvo sukonstruotos dirbtinės monosluoksninės struktūros, sudarytos iš susintetintų bifunkcinių junginių, turinčių galines tiolio ir indolo žiedo arba fenolio žiedo grupes ir gebančių formuoti savitvarkius monosluoksnius ant aukso, sidabro ir vario elektrodų. Savitvarkiai monosluoksniai susidarę tioliui adsorbuojantis ant metalų paviršiaus yra plačiai naudojami chemiškai modifikuojant paviršius, tiriant krūvio pernašos procesus, joninių porų susidarymą ir sąveikas, elektrokatalizines reakcijas, sąveikas tarp paviršiuje esančių molekulinų grupių ir tirpalo komponentų, biotechnologijoje, korozijoje, tribologijoje ir fotoelektronikos pramonėje. Siekiant valdyti tokias sistemas ir kurti norimų fiziko-cheminių savybių paviršius, būtina suprasti molekuliniam lygmenyje kokie faktoriai veikia monosluoksnių struktūrą ir stabilumą, kaip adsorbuotos molekulės sąveikauja tarpusavyje ir su metalo pagrindu. Molekulinio lygmens žinias apie savitvarkius monosluoksnius gali suteikti metodai, pasižymintys ypatingai aukštu jautriu, molekulinio specifiškumu ir neardantys adsorbacinio sluoksnio arba metalo paviršiaus.

Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija (PSRS) yra vienas informatyviausių adsorbuotų junginių tyrimo metodu, įgalinantis registruoti *in-situ* vandeninėje terpėje virpesinius spektrus nuo submonosluoksninių adsorbuotų molekulių kiekių ant Au, Ag ir Cu elektrodų, esant kontroliuojamam elektrodo potencialui, plačioje spektro srityje (nuo 100 iki 3700 cm^{-1}). Metodas suteikia molekulinio lygmens informaciją apie molekulių ir jonų adsorbuotų elektrodo/tirpalo fazių riboje tarpusavio sąveikas, adsorbcijos geometriją, atskirų funkcinių grupių orientaciją elektrodo atžvilgiu ir konformacinius kitimus. Ramano spektroskopijos metodai ypatingai tinkami indolo ir fenolio žiedų analizei, kadangi spektrinės juostos yra intensyvios, charakteringos ir jautrios žiedų struktūrai, aplinkos hidrofobiškumui, vandenilinei sąveikai. Papildomą informaciją apie amidinės, indolo žiedo NH ir fenolio žiedo OH grupių vandenilinę sąveiką gali suteikti atspindžio-sugerties infraraudonosios spektroskopijos metodas. Netiesinės virpesinės spektroskopijos metodas – suminio dažnio generacija (SDG) suteikia išimtinę informaciją apie monosluoksnių tvarkingumą ir polinių grupių orientaciją fazių riboje. Taigi, monosluoksnių struktūros ir funkcinių grupių orientacijos bei sąveikos supratimo molekuliniam lygmenyje pažanga gali būti siejama su papildančių vienas kitą įvairių virpesinių metodų taikymu. Tokiuose tyrimuose gali būti nustatyti specialūs indolo ir fenolio žiedų spektriniai žymekliai charakteringi tam tikroms žiedų sąveikoms arba konformacijai. Nauji žymekliai būtų ypatingai naudingi tiriant biomolekulių sąveikas biocheminiuose ir biotechnologiniuose procesuose.

Pagrindiniai šio darbo tikslai buvo nustatyti 1) bifunkcinių alkantiolių struktūrą ir adsorbcijos ypatumus pradinėje monosluoksnių formavimosi stadijoje, 2) elektrodo prigimties įtaką monosluoksnių struktūrai, ir 3) elektrodo potencialo įtaką galinių funkcinių grupių (indolo žiedo ir fenolio žiedo) savybėms.

Siekiant numatytų tikslų buvo suformuluoti darbo uždaviniai:

1. Virpesinės spektroskopijos metodais charakterizuoti bifunkcinius monosluoksnius pradinėje formavimosi stadijoje.
2. Pritaikyti atspindžio sugerties infraraudonosios spektroskopijos metodą bifunkcinių monosluoksnių analizei, siekiant nustatyti amidinės grupės dalyvavimą vandenilinėje sąveikoje.
3. Pritaikyti suminio dažnio generacijos spektroskopijos metodą bifunkcinių monosluoksnių analizei, siekiant nustatyti amidinės grupės ir funkcinių žiedų orientaciją metalo paviršiaus atžvilgiu.
4. Suformuoti savitvarkius monosluoksnius ant aukso, sidabro ir vario elektrodų bei paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos metodu iširti jų struktūrines charakteristikas.
5. Paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos metodu iširti elektrodo potencialo įtaką monosluoksnių funkcinių grupių, indolo ir fenolio žiedų, savybėms.

Darbo mokslinis naujumas: bifunkciniai tiolių junginiai su amidine grupe angliavandenilinėje grandinėje ir galinėmis triptofano ir tirozino aminorūgščių funkcinėmis grupėmis – indolo ir fenolio žiedais buvo pirmą kartą susintetinti ir virpesinės spektroskopijos metodais parodyta, kad jie geba formuoti stabilius savitvarkius monosluoksnius ant Au, Ag ir Cu elektrodų. Paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos metodu pirmą kartą parodyta, kad pradinėse monosluoksnių formavimo stadijose metileno grupės sąveikauja su metalo paviršiumi. Darbe įrodyta, kad dėl sąveikos su metalu spektruose atsiranda žemesnio dažnio („minkšta“) C–H ryšio valentinio virpesio juosta ties 2820 cm^{-1} . Pirmą kartą parodyta, kad indolo žiedas sąveikauja su Ag elektrodo paviršiumi, esant pakankamai neigiamiems potencialams ir tą sąveiką galima spektriškai atpažinti pagal W16 modos ties $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ dažnio sumažėjimu iki $\sim 1001\text{ cm}^{-1}$. Tiriant indolo žiedu terminuotus ir mišrius monosluoksnius su įterptomis oktadekantiolio molekulėmis nustatytas naujas indolo žiedų tarpusavio sąveikos spektrinis žymeklis – W16 juostos dažnio

sumažėjimas $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$, kuris gali būti plačiai naudojamas, tiriant sąveikas biomolekulėse Ramano spektroskopijos metodu.

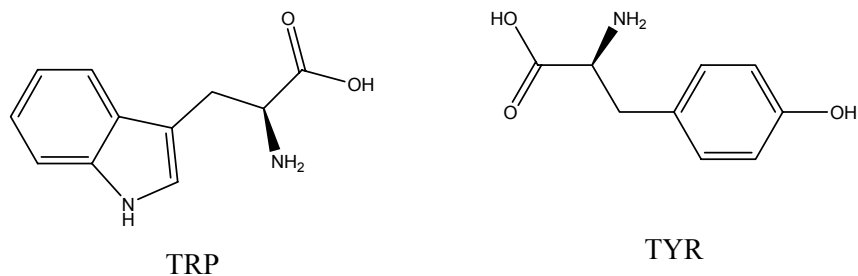
Ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Pradinėse savitvarkių monosluosnių formavimosi stadijose iš alkantiolio molekulių PSRS spektruose atsiranda žemesnio dažnio („minkšta“) C–H valentinio virpesio juosta ties $\sim 2820 \text{ cm}^{-1}$ susijusi su metileno grupėmis, kurios sąveikauja su metalo paviršiumi.
2. Indolo žiedas sąveikauja su Ag elektrodo paviršiumi, esant pakankamai neigiamiems elektrodo potencialams. Sąveika matoma PSRS metodu pagal W16 modos dažnio sumažėjimą nuo 1010 cm^{-1} iki 1001 cm^{-1} .
3. Pradinėse bifunkcinių monosluoksnių formavimosi stadijose, C–C–S fragmento *goš/trans* konformerų santykis paviršiuje priklauso nuo elektrodo potencialo ir didėja, neigiamėjant potencialui, o *goš* ir *trans* konformerų C–S virpesio dažnis taip pat didėja neigiamėjant potencialui.
4. Nustatytas spektrinis žymeklis signalizuojantis apie indolo žiedų tarpusavio sąveiką (W16 juostos dažnio sumažėjimas $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$). Tokia sąveika pasireiškia bifunkciniuose monosluoksniuose su galine indolo funkcinę grupe. Sąveika priklauso nuo metalo pagrindo ant kurio suformuotas monosluoksnis prigimties ir silpnėja eilėje: Au>Ag>Cu.
5. Bifunkciniuose monosluoksniuose su galine indolo grupe elektrodo potencialas įtakoja žiedo NH grupės pasiekiamumą vandeniui, pasiekiamumas palengvėja, esant neigiamiesiems potencialams. NH grupės vandenilinio ryšio stipris monosluoksnyje priklauso nuo potencialo, pastarajam neigiamėjant, vandenilinė sąveika stiprėja.
6. Bifunkcinių monosluoksnių su galine fenolio žiedo funkcinę grupe OH grupės vandenilinio ryšio stiprį galima valdyti, keičiant elektrodo potencialą.
7. Tirtos bifunkcinės molekulės monosluoksnyje yra susijusios amidinės grupės vandenilniais ryšiais, o amidinės grupės N–H ryšys yra orientuotas beveik lygiagrečiai metalo paviršiui.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

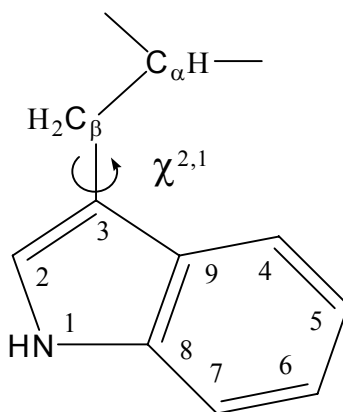
2.1. Triptofano ir tirozino vaidmuo biomolekulėse

Baltymų struktūrai ir jų sąveikai biologinėse sistemose skiriama daug dėmesio, panaudojant įvairius tyrimo metodus [1]. Aminorūgščių sąveiką baltymuose svarbu ištirti dėl jų tretinės struktūros stabilizavimo. Aromatinės aminorūgštys patrauklios tyrimams dėl π - π sąveikos ir vandenilinės jungties tarp polinių grupių [2].



1 pav. Triptofano ir tirozino aminorūgščių molekulių struktūros.

Triptofanas - vienas iš 20 aminorūgščių, kurios sudaro baltymus, turintis ilgiausią šoninę grandinę (1 pav.).



Pagrindinė Trp grandinės dalis yra π -konjuguotas hidrofobinis indolo žiedas (2 pav.). Trp šoninių grandinių konformacija galima dėl dviejų sukamųjų kampų apie C_3-C_β ir $C_\beta-C_2$ jungtis, bei indolo žiedo sąveikos su aplinka. Trp aminorūgšties funkcinės grupės – indolo žiedo sąveika su kitomis aminorūgščių liekanomis baltymuose stabilizuoja biomolekulės tretinę struktūrą [3,4]. Indolo žiedas sąveikauja per NH grupę, sudarydamas vandenilinius ryšius, ir per delokalizuoatą π elektroninę sistemą [5,6]. Biologinių procesų metu baltymuose esančių Trp darinių savybės įtakojamos grandinės ilgio ir vandenilinių jungčių stiprumo.

Fenolio ir indolo žiedai vis labiau tyrinėjami chemijoje ir biochemijoje. Indolas turintis keletą fraccinių sukinių tankių yra svarbus komponentas krūvio pernašos kompleksuose, o Trp bei Tryptamino radikalai dalyvauja oksidaciniuose procesuose neurosiuntėjo bei neurotoksinų [7].

2.2. Charakteringi spektriniai žymekliai indolo ir fenolio žiedų Ramano spektruose

Šių juostų padėtis galima pasiūlyti kaip žymeklius: 1620, 1552, 1434, 1360, 1013, 880, 759 cm^{-1} . Juostų priskyrimas pateiktas 1 lentelėje [1].

Visos siūlomos smailės, Trp juostų yra priskiriamos indolo žiedų sistemos svyravimų judesiams. Vietinės simetrijos C_s dėka visi plokštuminiai sistemos svyravimai yra išsklaidomi, nekreipiant į išsidėstymo vietą benzeno dalis ar pirolo, todėl svyravimai sklinda kondensuotų žiedų sistema. Du aukšto dažnio žymekliai apie 1620 cm^{-1} turi aukštą anizotropinį ir labai žemą izotropinį intensyvumą, labiau atitinkantį fenilą fenilalanine (1606 cm^{-1}) ir Tyr (1600-1619 cm^{-1}). Smailės dažnis pasikeičia per šešis bangos skaičius nuo 1625 cm^{-1} šarminiuose tirpaluose iki 1619 cm^{-1} rūgštiniuose tirpaluose. Intensyvumas stabilus paklaidų ribose.

Kitas aukšto dažnio žymeklis yra labai stipri juosta izotropiniam spektre 1552 cm^{-1} . Ši juosta priskiriama naftaleno tipo simetriniam virpesiui. Jos neįtakoja OH^- jonai. Trp Ramano juosta apie 1550 cm^{-1} stebima dėl $C_2=C_3$

svyravimų, kurie įtakoja indolo žiedo svyravimus. Svyravimų būseną tikėtina dėl sukamojo kampo ($\chi^{2,1}$) apie $C_2=C_3-C_\beta-C_\alpha$ jungtis. Tačiau stebimas intensyvumo sumažėjimas iki 20% rūgštiniuose tirpaluose.

Atlikus sisteminę analizę Ramano spektrų septynių Trp darinių žinomų kristalinių struktūrų stebima $\nu W3$ evoliucija nuo sukimosi kampo ($\chi^{2,1}$). Deuteruoti Trp anglies atomai žiede naudojami Trp liekanų žymėjimui peptiduose ir baltymuose. Deuteracija įtakoja W3 svyravimų būseną. Ryšys tarp bangos skaičių ir sukamojo kampo gali būti įvertinamas šiomis lygtimis:

$$\nu W3=1542+6.7(\cos 3 |\chi^{2,1}|+1)^{1,2} \quad (1)$$

$$\nu Wd3=1514+7.5(\cos 3 |\chi^{2,1}|+1)^{1,2} \quad (2)$$

kur $\nu W3$ ir $\nu Wd3$ atvirkštiniai centimetrais cm^{-1} , $\chi^{2,1}$ kristalų kampas naudojamas lygties išvedimui yra $60-120^\circ$ srityje ir tai neatitinka kai lygtys galioja už $\chi^{2,1}$ srities. Deuteracija visų anglies atomų esančių indolo žiede įtakoja žiedo vibracijos ryškų bangos ilgio poslinkį ir dauguma dTrp Ramano juostų daugiau netrukdo Ramano juostų stebėjimui iš nedeuteruoto Trp. dTrp indolo žiedo virpesiai: Wd4- 1445cm^{-1} ir Wd5 apie 1410cm^{-1} jautrūs vandenilinės jungties ilgiui N₁H vietoje. Kiti virpesiai: Wd3 apie 1520cm^{-1} tai dvisienio kampo tarp $C_\alpha-C_\beta-C_3-C_2$ jungtis. Dubletas atsiranda apie 1330cm^{-1} , kai indolo žiedai sąveikauja tarpusavyje. Dubletas naudojamas indikatoriumi indolo-indolo sąveikos [3,8].

Kita pora smailės juostų 1434 ir 1360cm^{-1} ir vadinama 6π ir 14π , atitinkamai pagal *Lord ir Miller* [9]. Šios abi juostos priskiriamos pirolo žiedo svyravimams. Trp indolo žiedas sudaro vandenilinę jungtį N1H vietoje kaip protonų donoras ir labai žymus efektas vandenilinės jungties atsiranda bangos skaičiaus N1-H tampriojo svyravimo (νNH). Tiesiogiai stebėti νNH Trp liekanų baltymuose pakankamai sudėtinga, nes peptido pagrindinė grandinė ir šoninės grandinės turi N-H ir O-H tampruosius svyravimus, kurie uždengia N1-H tampriąją Trp juostą. Indolo žiedo svyravimas (W17) apima didžiulį poslinkį N1-H grupės beveik ta pačia kryptimi N1-H juostos ir jos bangos skaičius ($\nu W17$) yra jautrus vandenilinei jungčiai.

1490 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} būsenos yra jautrios vandenilinei jungčiai. Šios būsenos stebimos išsilenkiant N1-H, todėl ir jų bangų skaičiai didėja stiprėjant vandenilinėms jungtims [8].

Hidrofobinė sąveika indolo žiedo ir aplink jį išsidėsčiusių lipido molekulių kontroliuojama naudojant Fermi dubletą 1360 ir 1340 cm^{-1} srityje, kurio santykinis intensyvumas yra jautrus šiai sąveikai. Intensyvumas 1385 cm^{-1} juostos charakterizuoja N₁-dTrp [10,11].

Žemo dažnio būsenos labiau poliarizuotos ir siūloma šias juostas naudoti kinetinių kitimų tyrimams, kadangi tikima jų jautrumu keičiant cheminę aplinką. Stebimas anizotropinis intensyvumo padidėjimas mažinant tirpalo pH. Juostos izotropinis intensyvumas mažiausias kai pH 7. 6 π būsenai pH kitimai didelės įtakos neturi.

Kita svarbi stipriai poliarizuota smailė 1013 cm^{-1} priskiriama žiedo sistemai. Piko dažnis ir juostos intensyvumas nepriklauso nuo pH išskyrus tą momentą kai juostos ne anizotropinis intensyvumas yra netoli izoelektrinio taško. Dubletas 1013 cm^{-1} žiedo svyravimo būsenos yra juosta 759 cm^{-1} ir priskiriama Trp. Izotropinis intensyvumas nepriklausomas pH intervale pH>12 iki pH 5,8, bet dvigubinasi labai rūgštiniuose tirpaluose, kol anizotropinis intensyvumas yra pakankamai stabilus [1].

Trp 880 cm^{-1} juostą galima priskirti skeleto svyravimui su pirolo žiedo NH lenkimu. Ši juosta vidutinio intensyvumo ir pasiekia intensyvumo minimumą esant neutralioms sąlygoms. Tuo pat metu anizotropinis intensyvumas pasiekia maksimumą. Visi svyravimai turintys pirolo žiedo tampumą iš esmės turi intensyvumo savybes, nurodančias, kad molekulėje esanti pirolo dalis pasiekia žemiausią simetrijos ribą arti izoelektrinio Trp taško [1,12].

Ramano spektroskopija yra vienas iš informatyviausių būdų tiriant struktūros bei funkcijos sąveikas baltymuose ir peptiduose. Empirinės tarpusavio sąveikos nenaudojamos, kai baltymų ir peptidų sudėtyje yra kitų cheminių grupių, tokių kaip, Tyr ir fenilalanino, kurie persikloja su Trp Ramano juosta. Baltymui ar peptidui prisijungus daugiau nei vieną Trp liekaną stebimas juostų

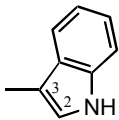
persidengimas kas yra rimta problema. Yra būdų, kuriais galima atskirti vieną Trp juostą, tai deuteracija ir atrankinis rezonansas. Kitas metodas persidengimų Ramano spektruose šalinimui, Trp liekanų žymėjimas izotopais. Baltymų Ramano spektrai suteikia informacijos apie jų struktūrą ir sąveiką. Gautą Ramano spektrą būtina identifikuoti ir interpretuoti žymeklio smailes, kad atrinktume informaciją apie baltymo sąveiką bei struktūrą. Baltymų molekulių Ramano spektrai suteikia informacijos apie jonizaciją, vandenilinės jungties būseną, hidrofobinę sąveiką, metalų koordinaciją, baltymo bei aminorūgščių šonines grandines konformacijas. Bangos skaičius ir intensyvumas Ramano juostos pateikia struktūrą ir sąveiką vibruojančių atominių grupių, kurios atsakingos už Ramano juostas. Ramano juostai specifinė baltymo dalis priskiriama dėl būtinumo interpretuojant juostos pozicijas, bei struktūros intensyvumus ir sąveikos terminus. Interpretavimui padeda Ramano spektro koreliacija, kuri daugeliu atveju empiriškai gaunama iš Ramano spektrų žinomų struktūrų mažų junginių. Dauguma baltymų Ramano juostose galima stebėti juos sudarančių įvairių aminorūgščių šonines grandines ir dauguma spektrinių struktūrinių koreliacijų perduodamos siejant su šoninėm grandinėm. Pirmosios dvi Ramano struktūrinės smailės aminorūgščių šoninių grandinių buvo pateiktos 1970 metais. *Sugeta ir kt* [13,14] nustatė koreliaciją S-S ir C-S jungčių bangos ilgių svyravimus su konformacija CC-S-S-CC ryšiui Cys-Cys tiltelio. Jie aptiko dubletą Ramano juostos $850/830\text{ cm}^{-1}$, kuri buvo naudojama žymekliu fenolio OH grupės vandenilinės jungties Tyr.

1980 metų viduryje UV lazeriai naudojami Ramano sužadimui dėl jautrumo, atrankumo. UV rezonancinės Ramano spektroskopijos atsiradimas įgalino sukurti žymeklių biblioteką iki 1990 metų vidurio. Paskutiniai 7-10 metų svarbūs aparatūros kūrimui ir pavyzdžių ruošimo technologijoms. CCD įrenginys, tai detektorius su dideliu jautrumu ir žemu triukšmu plačiai naudojamas baltymų Ramano spektrų kokybiškiems fiksavimams. Stabilios ištisinės bangos lazerio UV zona įgalina išvengti fotocheminės pavyzdėlio degradacijos ir intensyvumo prisotinimo efekto, kuris kartais patiria nesklandumų su UV žadinimu. Genų technologija siūlo pasiruošti reikalingus

baltymų mutantus, tokiu būdu gaunamas Ramano spektras individualiai baltymo aminorūgšties liekanai. Norint padidinti baltymo kokybę ir specifiškumą Ramano spektroskopijos pagalba turime gauti kiekį struktūrinės informacijos ekstrahuotos iš Ramano spektro. Silpnos spektro savybės, kurios anksčiau buvo neinterpretuojamos, dabar gaunamos dideliu tikslumu ir nagrinėjamos kaip struktūrinės smailės.

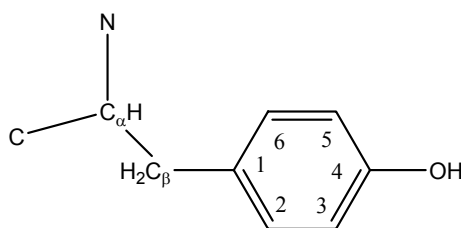
Tirpaluose Trp junginių pavyzdžiai stebimi dubletu Ramano juostos 1360/1340 cm^{-1} (žymime W7) ir santykinis intensyvumas dubleto (I_{1360}/I_{1340}) keičiasi kartu su tirpalo aplinkos hidrofobiškumu. Kuo stipresnis hidrofobiškumas, tuo didesnis santykinis intensyvumas. Šis santykis naudojamas Trp N-deuteruotam, kadangi dubleto pikai yra žemesni 5-10 cm^{-1} . W7 dubletas atsiranda dėl Fermi rezonanso tarp svarbios juostos svyravimo plokštumoje (labiausiai priklauso nuo $N_1=C_8$ tampumo) ir viena ar kelios susijungusios juostos ne plokštuminiuose svyravimuose. Bangos skaičius tokių neplokštuminių juostų gali būti įtakojamas hidrofobinės sąveikos tirpiklio molekulių išsidėsčiusių viršuje ir apačioje indolo žiedo ir maži pakitimai bangos skaičiaus kombinacijos įtakoja santykinį dubleto intensyvumo koeficientą [10].

1 lentelė. Sąveikoms jautrūs indolo žiedo virpesiai

				
Trp liekana				
Žyme klis	H ₂ O	D ₂ O		
W18	759 (s)	754	ν_s (indolo žiedo kvėpuojamasis)	Indolo žiedo juostos intensyvumas didėja mažėjant aplinkos
W17	879 (w)	859	ν (benzeno žiedo, 12 būsenų) + N1H judesys	Vandenilinės jungties juostos dažnis mažėja didėjant vandenilinės jungties sąveikai
W16	1012 (s)	1012	ν_s (benzeno	Intensyvumo standartas

			Žiedo kvėpuojamasis)	
W7	1342 (m)		FR dubletas	I ₁₃₆₀ /I ₁₃₄₂ santykis jautrus aplinkos hidrofobiškumui dėl to stebimas intensyvumo didėjimas labiau hidrofobinėje aplinkoje
W7	1360 (m)	1352	FR dubletas: ν(N1-C8) + kombinuotos neplokštuminės δ(žiedo) juostos	
W6	1435 (m)	1383	Pirolas [ν(N1-C2=C3) + δ(NH)] + benzenas δ(CH)	Žymekliai H/D mainų
W3	1552 (s)	1550	Pirolas ν(C2=C3)	Dažnis jautrus sukimuisi apie C3-R juostą
	1579 (w)	1574	ν(benzeno žiedo)	
W1	1622 (w,nr)	1618	ν(benzeno žiedo)	

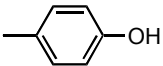
Tirozino (1 pav.) aminorūgšties funkcinė grupė – fenolio žiedas (3 pav.) dalyvauja vandenilinio ryšio ir π -elektroninėje sąveikoje su kitomis aminorūgščių liekanomis baltyme, taip pat stabilizuodamas biomolekulės tretinę struktūrą [15].



3 pav. Tirozino molekulės žymėjimo schema.

Tirozino žiedo OH grupės dalyvavimas vandenilinio ryšio sąveikoje gali būti efektyviai tiriamas Ramano spektroskopijos metodais. Dar 1975 metais *Siamwiza* [16] su bendradarbiais nustatė, kad dubletą sudarančios intensyvios juostos ties 850 ir 830 cm^{-1} gali būti naudojamos kaip efektyvus spektrometrinis vandenilinio ryšio stiprio žymeklis 3 lentelė. Buvo parodyta [15,17], kad kitos juostos taip pat jautrios tirozino žiedo sąveikoms 4 lentelė, tačiau norint nustatyti patikimus Ramano sklaidos žymeklius būtina ištirti aminorūgštį įvairiose sąlygose. Dažnai to negalima padaryti dėl žemo junginio tirpumo duotame tirpiklyje arba jo nestabilumo. Ypatingai sunku įvertinti elektrinio lauko įtaką virpesinių juostų charakteristikoms. Šias problemas galima spręsti naudojant modelinius junginius. Savitvarkiai monosluoksniai pasižymi ypatingu stabilumu, gali būti nesunkiai perkeltami į įvairius tirpalus arba išdžiovinti, o suformuoti ant nelygaus Au paviršiaus generuoja intensyvius paviršiaus sustiprintus Ramano spektrus.

2 lentelė. Charakteringieji tirozino funkcinės grupės fenolio virpesiai Ramano spektruose

Tyr funkcinė grupė			
Tyr	Tyrozinato anijonas		
pH 0,6	pH 12,06		
645	644	δ(žiedo)	
827 (w)	832 (s)	FR dubletas: ν(žiedo)+ 2x δ(žiedo) už plokštumos	I ₈₅₀ /I ₈₃₀ jautrūs H-jungčiai, OH grupės jonizacijai ir hidrofobinėms sąveikoms; santykis mažėja didėjant OH grupės protonų donorų stiprumui
847 (s)	854 (s)	FR dubletas: ν(žiedo)+ 2x δ(žiedo) už plokštumos	

1182 (vw)	1175 (w)	$\delta(\text{CH})$ plokštumoje	
1210 (m)	1209 (s)	$\nu(\text{žiedo-C})$	
1267 (s)	1270 (s)	$\nu(\text{žiedo-O}) + \delta_s(\text{žiedo})$	
1600 (w, m^a)	1555 (w, m^a)	$\nu_{as}(\text{žiedo}) + \delta(\text{OH})$	Dažnis yra jautrus vandenilinės jungties sąveikos stiprumui (UVRP su $\lambda_{ex}=229 \text{ nm}$)
1619 (w, s^a)	1602 (m)	$\nu_s(\text{žiedo}) + \delta(\text{OH})$	

3 lentelė. Fermi dubleto santykinio intensyvumo ryšys su fenolio žiedo OH grupės vandeniline sąveika.

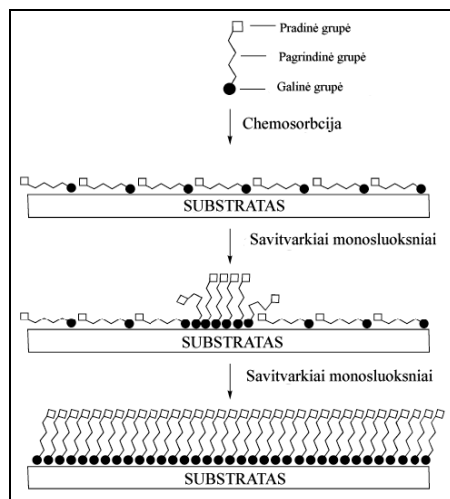
I_{850}/I_{830}	Fenolio OH grupės vandenilinio ryšio intensyvumas
0.30	Stiprus donoras H ryšiui
1.25	Stiprus H ryšio donoras ir akceptorius
2.50	Stiprus H ryšio akceptorius
6.7	Nėra H jungties

Tyr aminorūgštis savo sudėtyje turinti fenilo grupę, kuri pasižymi nepastoviom cheminėm savybėm. Ji gali būti keturių skirtingų vandenilinių formų: laisvos, vandenilinės jungties donoras, akceptorius ir donoro-akceptorias. Tyr tyrozinato anijonu virsta deprotonizuojant, o oksiduojuant susidaro neutralus radikalas atskeliant artimiausią protoną. Šios Tyr galimybės leidžia aminorūgštims dalyvauti įvairiose baltymų reakcijose. Vandenilinės jungties sąveika ir Tyr šoninė grandinė įtakoja šias reakcijas, Tyr vandenilinės struktūros tyrimai yra svarbūs molekulinio baltymų funkcijų mechanizmo supratimui. Ramano ir IR žymekliai suteikia informacijos apie Tyr struktūrą. Fermi dubletas apie 850 ir 830 cm^{-1} priskiriamas žiedo C-C svyravimams, 1615 ir 1600 cm^{-1} CO svyravimams, o 1174 cm^{-1} CH svyravimams [15].

2.3. SAVITVARKIAI MONOSLUOKSNIAI

Savitvarkiai monosluoksniai plačiai naudojami metalų paviršių modifikavimui, siekiant suteikti jiems norimas ir kontroliuojamas savybes [18]. Molekulės, formuojančios SAM, paprastai sudarytos iš paviršiumi aktyvios grupės (dažnai SH), angliavandenilinės grandinės ir galinės funkcinės grupės [19]. Savitvarkiai monosluoksniai tai savitvarka molekulių ansamblių, kurie susiformuoja spontaniškai adsorbudamiesi paviršiuje su specifine trauka pradinė grupė-substratas. Savitvarkiai monosluoksniai paprastai apibūdinant, tai savaiminis kompleksų susidarymas į hierarchinę struktūrą prieš susikonstruojant statinių korpusams siejamas su energijos dydžiu. SAM paprasta sistema gamtoje, susidarymas membranų iš lipido molekulių, arba gyva ląstelė yra labai svarbūs pavyzdžiai.

Pagrindinės SAM molekulių sudedamosios dalys: 1) pradinė grupė, 2) pagrindinė grupė, 3) galinė grupė (4 pav.). Savitvarkiai monosluoksniai sutvarko molekulinis ansamblius, kurie spontaniškai formuojasi adsorbuojantis paviršiuje specifine trauka pradinės grupės prie substrato. Dažniausiai naudojamasi pagrindinė grupė-substratas pora, kad apibūdintumėme individualias SAM sistemas.



4 pav. Savitvarkių monosluoksnių sudėtis ir susidarymas [19].

Paskutiniu dešimtmečiu išaugo didelis susidomėjimas SAM amfifilinių molekulių. Galimybė kontroliuoti storį ir struktūrą tokios plėvelės, taip pat savybes tolimiausio paviršiaus suteikė ženklų progresą dangų ir optinių elektroninių priemonių tyrimams. Šiems sluoksniams suteikus potencialą pritaikomos ir optimizuojamos paviršiaus savybės įvairiems technologiniams panaudojimams taip pat kaip ir fundamentaliems paviršiaus reiškinių tyrimams. Susidomėjimas savitvarkių plėvelėmis sukaupia daug sistemų tokių kaip karboksilinė rūgštis ant metalo oksidų (Al, Ag) alkoholių ir aminių ant platinos, organinio silicio junginiai ir giminingos sistemos ant hidrosilintų paviršių, organiniai sieros junginiai ant Au, Ag, Cu, Ni, ir puslaidininkiniai paviršiai [20]. SAM naudojami įvairiose srityse kaip molekulinė elektronika, tribologija, sensorių gamybai, elektronų kinetinės pernašos tyrimams ir biomolekuliniams išradimams.

2.3.1. SAM aromatinių tiolių

SAM junginiai sudaryti iš tiolių adsorbuodamiesi ant tauriųjų metalų paviršių įgyja aukštą orientacijos laipsnį, bei molekulės susitvarkymą ir išsidėstymo tankumą su ultra žemu defekto tankiu. Paskutiniu metu didelio susidomėjimo sulaukė savitvarkiai monosluoksniai formuojami naudojant aromatinius tiolius dėl delokalizuoatų π -elektronų aromatiniam fenilo radikale buvimo, kas palengvina elektrinį laidumą. Aromatinių SAM tyrimai rėmėsi paprastomis sistemomis tokiomis kaip benzentiolis arba didelėmis struktūromis bei alkilinėmis grupėmis. Pirmas eksperimentas molekulės susitvarkymo struktūros aromatinių tiolių ant metalų paviršių išspausdinto *Hubbard ir kt.* [21]. Aromatinių tiolių savitvarkiai monosluoksniai įdomūs dėl kelių priežasčių:

1. Molekulės labai anizotropinės ir tarpmolekulinės sąveikos yra stipresnės nei tarp n-alkantiolių, kurios nukreipia skirtingas molekulinės susipakavimo struktūras, pvz. Skenuojančios tunelinės mikroskopijos pagalba

galima gauti informaciją apie π - π išsidėstymo tarp aromatinių molekulių tendenciją jungti molekules į polimerus panašiai kaip grandines.

2. Aromatiniame žiede elektronai labiau delokalizuoti nei alkanų grandinėse. Įvairios funkcinės grupės gali prisijungti baigiantis formuotis SAM, kad modifikuotų elektrodo paviršiaus savybes.

Monosluoksnių susiformavimas aromatinių tiolių pagrindu suteikia galimybę padidinti elektrinį jungimasi tarp elektroninės būsenos elektrodo ir redox dalelių tirpale. *Rubinstein ir kt.* [22] buvo pirmieji atradę savitvarkių monosluoksnių formavimusi paremtą aromatinių tiolių pagrindu, naudojant elektrochemines technikas. Jie tyrė savitvarkius monosluoksnių susidarymus tiofenolio, bifenolio, merkaptano ir terpenil merkaptano ant Au paviršių ir pastebėjo, kad susitvarkymo išsidėstymo efektyvumas, stabilumas ir blokavimo pajėgumas šių monosluoksnių didėja nuo tiofenolio iki terpenil merkaptano. *Crooks ir kt.* [23]. Išspausdino savitvarkių monosluoksnių susidarymą p-aminotiofenolio ant Au paviršių ir surado, kad elektronų pernašos reakcijos ant savitvarkių monosluoksnių modifikuoja paviršius, o pH įtaka nežymi [24].

Metalų paviršiai modifikuoti monosluoksnių susiformavusių iš S organinių junginių tokių kaip tioliai (RSH) ir disulfidai (RSSR), kur R-alkilinė grandinė, paskutiniaisiais metais sulaukė didžiulio dėmesio šiomis sistemomis dėl jų praktinio pritaikymo. Pavyzdžiui, modifikavimas metalų paviršių su organiniais monosluoksniais susiformavusiais iš tiolato dalies gali būti iš anksto paruošti mikroaplinkoje ant metalo paviršių panašių į biologines membranas, kurios leidžia adsorbuotis proteinams be denatūrizacijos, imobilizuotis DNR, ar prisikabinti gyvoms ląstelėms ant metalo paviršiaus. Vieną reiktų prisiminti, kad kai kuriuose pritaikymuose rekomenduojama naudoti monosluoksnius turinčius kelias dalis su skirtingomis funkcijomis. Labai greitai, paprasti ir universalūs įrankiai pagaminti tokias struktūras bus vietos pasikeitimo tiolių reakcija. Vietos pasikeitimo tiolių reakcija didelio dėmesio sulaukė dėl fundamentalių priežasčių. Šis procesas yra įvairių tyrimų objektas. *Chidsey ir kt.* pastebėjo, kad sumaišius monosluoksnius susidedančius iš feroceno pakaitų

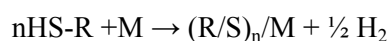
ir tiolio nepakaitų, apytiksliai 1/3 feroceno prisitvirtinusių molekulių buvo pakeista [25]. *Chidsey* teigė, kad tai atitinka pasikeitimą tiolio defekto vietose. Defektuota vieta nėra tik pagrindas defekto metalo paviršiuje (tokių kaip krašte ar kampe), bet gali egzistuoti centre ir gali būti riba tarp individualių savybių bei SAM [26].

2.3.2. SAM alkantiolių ant metalų paviršių

SAM-ių 1-alkantiolių ant Au paviršių tirtos daugeliu analitinių metodų IR spektroskopija, elipsometrija, XPS, elektronų difrakcija, kontaktinio kampo matavimai ir elektrochemija. Apibendrinant šių tyrimų rezultatus SAM-iai yra tankiai susitvarkę kristaliniame išsidėstyme su alkano grandinėmis visose trans konformacijose. Palyginus dažnius ν (C-H) srityje tarp adsorbuoto ir kieto alkantiolių naudojama nustatant konformacijos informaciją apie C-C jungtis. Gauta informacija tiesiogiai apie ν (C-C) juostas yra sudėtinga, kadangi šios juostos yra silpnos IR spektre ir nėra išreikštos paviršiaus spektre. Ramano spektroskopijos pagalba galima gauti naudingos informacijos apie kitas svarbias vibracines alkantiolių savybes, tokias kaip C-S juostos ir anglies pagrindo papildant informaciją ν (C-H) srityje [27].

Turint omeny, kad pirmas pranešimas apie SAM (riebalų rūgštis ant Ag, Cu, Fe ir Cd) buvo atliktas 1957 [28], tik neseniai tyrinėtojai daug dėmesio skiria vienam iš fundamentalių tiolių SAM-ių aspektų: svarbiausiai savybei sierapaviršius jungčiai. Kyla gana daug prieštaravimų dėl šios jungties [29,30,31] ar ji kovalentinė [32], ar joninė [32,33], o gal čia tik disulfidinė jungtis tarp pagrindinių grupių ir paviršiaus [34].

Pagrindinė reakcija SAM-ių formavimuisi (α -alkantiolio metalo paviršiuje [34,35]), (kur n -molekulės RSH reaguoja su M, metalo paviršiumi) [36].



1 Schema. Reakcija α -alkantiolio su metalo paviršiumi susidarant SAM alkantioliui.

SAM sistemų apibūdinimui naudojama pradinė grupė-substratas pora. SAM mikroskopiniame lygmenyje labai susidomėjo apie 1980 metus. Kaip tik šiuo metu eksperimentiniai įrankiai tokie kaip zonduojantis elektrinis mikroskopas ir X-spindulių difrakcija. Tioliai (R-SH, kur R-molekulės liekana) ant Au [37] ir silano pagrindo sistemos ant SiO₂ [38] nustatyti kaip sistemos modeliai. Domėjimąsi organinėmis plėvelėmis skatino jų aktyvumas.

SAMs ypač patrauklūs dėl kelių priežasčių:

- 1) lengvai paruošiami;
- 2) Paviršiaus savybių suderinamumas modifikuojant molekulės struktūrą ar funkcijas;
- 3) Naudojami SAM statybiniai blokai daugelio kompleksinių struktūrų, sujungiant papildomus sluoksnius ant paviršiaus;
- 4) Galimybė šoninę struktūrą valdyti nanometriniame režime.

Tipiškiausia sistema alkantioliai ant Au(111), paprastai naudojamas etanolio ar heksano tirpalas kurių koncentracija siekia nuo mikromoliu iki milimolių, tyrimus atliko keletas grupių, bet rezultatai vis dar lieka prieštaringi. Ypač tirpalo augimo metu substrato švarumas turi didžiulę įtaką savybėms, o ji gana sunku kontroliuoti. Daugeliu atveju naudojamos išgarintos plėvelės ir nepavieniai kristalai. Plėvelės linkusios pradėti pirmiau orientuotis Au(111) plokštumoms.

Terminas „self-assembly“ nurodo organinio monosluoksniu produkta (iš tirpalo atsitiktinai orientuotos molekulės) adsorbavusį ant kieto pagrindo.

Viena iš SAM-ių savybių yra ta, kad jie formuojasi naudojant paprastą techniką [38], ir turi tvarkingą struktūrą [39] labai panašią į Langmuir-Blodgett tipo plėvelę. Jeigu adsorbuotos molekulės sudaro sistemą su π elektronu jungiasi S atomas [40], tai kliudo desorbcijai molekulės nuo paviršiaus susidariusiam SAM. Šios plėvelės gana plačiai naudojamos [41] adhezijai, tepimui, elektrochemijoje, elektroninėje ir vibracinėje spektroskopijoje [34],

fotocheminėms membranoms [42], elektriniam konduktyvumui [43], katalizei ir biologinėms membranoms [44,45,46]. Pagrindinis SAM pritaikymas metalinių monetų kaldinimui: Au, Ag, Cu, taip pat Pt. Sieros junginiai labai stipriai jungiasi prie Au [44], kas ir buvo priežastis sukėlusį didelį susidomėjimą SAM tiolių.

Metalo paviršius įtakoja siera-paviršius atstumą. Ag yra labiau reaguojantis su alkantioliais (ir yra jautresni tirpiklio savybėms) negu Au [47]. Atstumas tarp paviršiaus Ag ir Au atomų yra skirtingas, tai turi didžiulės įtakos SAM formavimuisi. Tai įtakoja paviršiaus oksidavimąsi ir adsorbciją teršalų daug greičiau, negu Au ar Ag.

Daug įdomesnis efektas skirtingų pagrindinių metalų yra du struktūriniai parametrai jų sudedamosios SAM molekulės: grandinėle pakrypusi į paviršių (pakrypusi kampu Metalas-S-CH₂, α) ir sukimasis apie grandinės ašį (β) [47,48].

Lateralinė grandinėlės-grandinėlės sąveika taip pat labai svarbi. SAM savybės su trumpomis alkilinėmis grandinėmis skiriasi nuo suformuotų SAM turinčių ilgus alkilines grandines. Čia svarbi Van der Valso sąveika [49].

Alkantiolis C_nH_{2n+1}SH stipriai chemosorbuojasi ant metalo paviršiaus iš tirpalų susidarant kovalentinei jungčiai tarp metalo ir sieros atomų skylant S-H sąveikai. Alkantiolių chemosorbcija su ilgomis angliavandenilių grandinėmis sudaro tankiai susipakavusį SAM ant paviršiaus [50]. SAM įtakoja oksido susidarymas ant vario paviršiaus ruošiant monosluoksnį. Nepaisant to stipri alkantiolio chemosorbcija ant Cu plačiai naudojama. *Blackman ir kt.* bei *Suwa ir kt.* pastebėjo, kad ilgos alkantiolių grandinės ant Cu paviršiaus yra efektyvus inhibitorius Cu korozijai [51,52]. *Volmer-Uebing ir kt.* tyrė struktūras ir korozinę supresijas alkantiolių monosluoksnių adsorbuotų ant geležies paviršiaus [53].

Cu plačiai taikomas industrinėje pramonėje dėl termiškumo ir elektrinio laidumo. Tačiau naudojant Cu susiduriama su korozijos problema. Vienas iš būdų šią problemą spręsti, modifikuoti Cu paviršių naudojant SAM, kas būtų potencialus inhibitorius paviršiaus oksidacijai. Kai SAM tankiai ir kokybiškai

išsidėsto, tokiu būdu paviršiuje formuojasi apsauginis sluoksnis, kuris atsparus oksidacijai. *Rubinstein ir kt.* [54] tyrė tirpiklio įtaką ir vario oksido sluoksnį paviršiuje pašalinus SAM. *Feng ir kt.* tyrė SAM savybės Cu paviršiui chlorido jonų terpėje [55]. Įrodyta, kad SAM labiau apsaugo nuo korozijos, nei benzotriazolas ar merkaptobenzimidazolas, ar tiourėja naudota daugiau kaip 50 metų Cu korozijos inhibitoriais [56].

2.3.3. SAM tyrimai PSRS metodu

PSRS metodas gali suteikti specifinės informacijos apie visas tris, molekulių formuojančių SAM, dalis. Sąveikos tarp angliavandenilinių grandinių ir konformacijos grandinėse analizei gali tikti spektriniai žymekliai nustatomi atliekant temperatūrinius angliavandenilių Ramano spektrų tyrimus. SAM susidarymas paremtas spontanine adsorbicija molekulių su poline pagrindine grupe išsidėsčiusių veikdamos viena kitą ir prisijungusia specifiskai ir chemiskai ant kietų paviršių ypač metalų, adsorbuojasi iš dujinės fazės, bet dažniausiai iš tirpalo. Kadangi adsorbicija yra afiniškumo rezultatas polinės dalies paviršiaus, varomoji jėga savitvarkių originatorių iš laisvos energijos minimalizacijos siejama su latraline hidrofobine Van der Valso sąveika tarp alkilinės grandinės, kuri sąveikauja labai silpnai su paviršiumi.

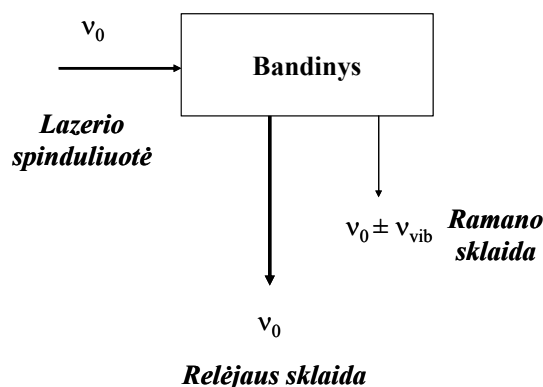
SAMs yra domimasi taip pat kaip cheminiais ir biologiniais sensoriais, nelinijinėmis optinėmis medžiagomis, paviršiumi ir elektrodo modifikavimu, informacijos saugojimu, katalize, apsauginiais sluoksniais ir molekulių atpažinimui., SAM ir jų savybių tyrimai yra svarbios ir aktyvios sritys sintezės charakterizavimui. PSRS šiuos tyrimus realizuoja suteikdama informaciją apie molekulių struktūras adsorbuotas ant kai kurių metalų paviršių tokių kaip Au, Ag ir Cu. PSRS prietaisai palyginti didelio jautrumo ir specifiski molekulių atpažinimui duoda spektrą molekulės su pakankamai geru santykiu tarp signalo ir triukšmo ir yra galingas spektroskopinis įrankis ultra jautrioms cheminėms analizėms žemiau vienos molekulės lygio tyrimui. PSRS tiriama ir naudojama apie 2 dešimtmečius nuo jos atsiradimo. PSRS mechanizmas nėra visiškai

aiškus dėl sunkumų tiksliai kontroliuoti stiprinimo dydį eksperimentų metu. Šiandien PSRS metodu azobenzeno SAM plačiai tyrinėjami. *Sun ir kt.* [57] atliko fundamentalius tyrimus PSRS mechanizmo naudojant azobenzeno SAM. *Mirkin* ir jo bendradarbiai pastebėjo, kad Au(111)/žerutis paviršiuose tradicinių naudojamų ir paruoštų SAM PSRS aktyvi be papildomo šiurkštinimo ar naudojimo PSRS aktyvinimo sluoksnį [58]. Daug metodų buvo naudojama, gero signalo ir triukšmo santykio gavimui, tai ir mechaninis šlifavimas, elektrocheminis šiurkštinimas, šalinimas monodispersinių Au ir Ag koloidų ir vakuumo pašalinimas iš metalo salelių [59].

SAM dėl sugebėjimo sudaryti molekulių savitvarkas plačiai panaudojami. Viena galimybė SAM naudoti apsaugai nuo korozijos. Dažniausiai naudojami mechaninei paviršiaus apsaugai. *Stratmann* [60,61] modifikavo geležies ir plieno paviršius SAM padarydamas juos atsparius ir galinčius prisijungti tik polimerus. Drėgmės kontrolei, pakeičiant $-CH_3$ radikalą $-OH$ grupe, hidrofobinė grupė keičiama hidrofiline. Biokompaktiškumas paviršių labai patrauklu miniatiūrizuotiems biosensoriams diagnostiniams tyrimams. Pritaikomi ir nanotechnologijose, konstruojant nanometrų dydžio elektroninius komponentus [62].

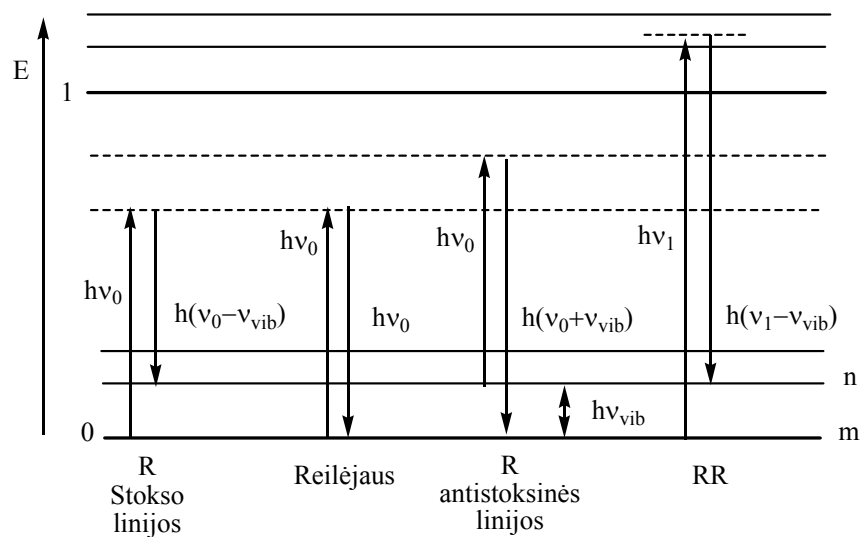
2.3. PAVIRŠIUMI SUSTIPRINTA RAMANO SPEKTROSKOPIJA

Krišna (Krishna) ir Ramanas (Raman) 1928 metais atrado naują reiškinį vėliau pavadintą Ramano vardu [63]. Efekto esmė tame, kad apšvietus bandinį monochromatine spinduliuotę, išsklaidytoje šviesoje, be to paties dažnio spinduliuotės (Relėjaus), galima užregistruoti ir žymiai žemesnio intensyvumo kito dažnio šviesą, Ramano sklaidą (5 pav.).



5 pav. Ramano sklaidos schema.

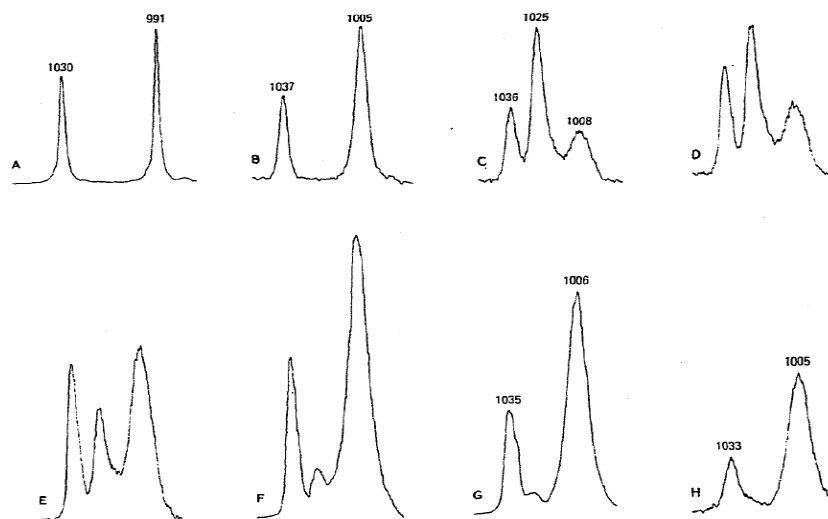
Vėliau buvo parodyta, kad dažnio poslinkis atitinka tam tikrą molekulinę virpesinį dažnį. Ramano sklaida atsiranda sąveikaujant fotonams su tiriamos medžiagos elektronais. Vykstant sąveikai fotonai gali netekti (Stokso Ramano linijos) arba įgyti (antistoksinės Ramano linijos) energijos, kuri atitinka virpesinio šuolio energiją $h\nu_{vib}$ (6 pav.). Atitinkamai molekulinė atomų virpesių energija padidėja arba sumažėja. Apsikeitimas energija veiksmingai vyksta tokių virpesių atveju, kurie moduliuoja molekulinę poliarizuojamumą. Todėl intensyvios Ramano juostos atitinka nepolinių grupių, ypač aromatinių žiedų virpesius, kuriems vykstant žymiai kinta molekulinė poliarizuojamumas. Taigi Ramano spektroskopija yra virpesių spektroskopijos metodas, įgalinantis gauti molekulinio lygmens informaciją apie medžiagos sandarą, struktūrą, sąveikas tarp molekulinė grupių ir identifikuoti junginius bei atskiras funkcines grupes. Būdamas dvifotoninių reiškinių (1 pav.) Ramano sklaidos reiškinys yra labai neefektyvus. Įprastos Ramano spektroskopijos atveju, tik vienas iš $\sim 10^8$ fotonų virsta Ramano fonu [64]. Procesas vyksta labai sparčiai, paprastai per 10^{-14} s. Kai žadinančio fotono energija pasiekia elektroninio šuolio energiją (1 pav.), Ramano sklaidos intensyvumas išauga iki 10^6 kartų [65]. Toks reiškinys vadinamas rezonansiniu Ramano (RR) efektu.



6 pav. Ramano (R), Reilėjaus ir rezonansinės Ramano (RR) sklaidos schema. Parodytos Stokso ir antistoksinės Ramano linijos. 0 ir 1 atitinka pagrindinę ir sužadintą elektronines būsenas, o m ir n atitinka pagrindinį ir sužadintą vibracinius lygmenis.

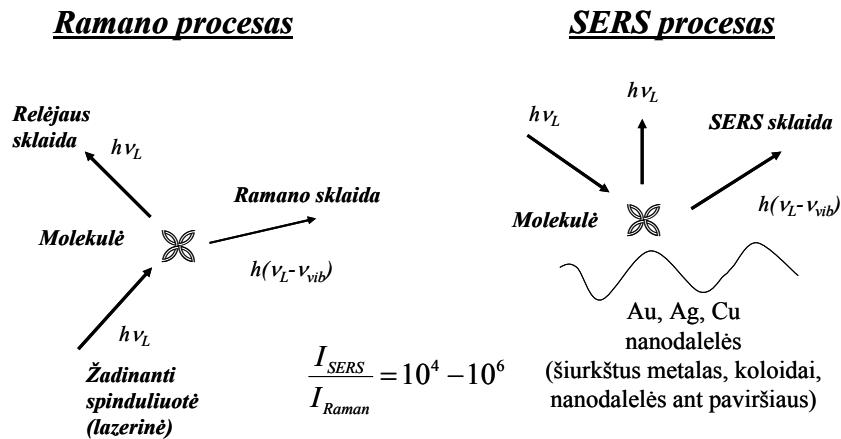
Išskirtinis Ramano spektroskopijos bruožas – metodų įvairovė. Ramano spektroskopija ilgą laiką buvo laikomas nejautriu molekulių tyrimo metodu. Požiūris pasikeitė, atradus RR [65] ir, ypatingai, PSRS [66-68] reiškinius.

PSRS efekto atradimas siejamas su trimis darbais, publikuotais 1974-1977 metais. Pirmą PSRS spektrą užregistravo Fleishmann'as, Hendra ir McQuillan'as 7 pav., tirdami piridino adsorbciją ant šiurkštaus Ag elektrodo, vandeniniame tirpale, elektrocheminėje celėje [69].



7 pav. Piridino skystoje būsenoje, adsorbuoto ant Ag elektrodo ir esančio tirpale Ramano spektrai: A) piridino skystoje būsenoje, B) 0,05 M vandeninio piridino tirpalo, C) piridino adsorbuoto ant Ag elektrodo, esant elektrodo potencialui 0 V (S.C.V.), D) -0,2 V, E) -0,4V, F) -0,6 V, G) -0,8 V H) -1,0 V [69].

Jie nesuprato, kad atrado naują reiškinį, o intensyvaus Ramano signalo kilmę aiškino elektrodo paviršiaus ploto padidėjimu, atlikus elektrocheminio šiurkštinimo procedūrą. Ir tik, nuo 1977 metų tapo aišku, kad atrastas naujas reiškinys ir įvairių specialybių mokslininkai pradėjo Ramano sklaidos stiprinimo mechanizmo tyrimus, tokiu būdu žymiai paspartindami fazių ribos metalas/tirpalas vystymąsi. PSRS reiškinį galima apibūdinti kaip žymų molekulės Ramano sklaidos intensyvumo padidėjimą, kai ji adsorbuojasi ant nelygaus metalinio paviršiaus, arba yra netoli metalinio paviršiaus (8 pav.).



8 pav. Ramano ir PSRS procesų schemas.

2.4.1. PSRS metodo pagrindai

Norėdami įvertinti Ramano sklaidos stiprinimą paviršiumi, turime palyginti tiriamos molekulės pasirinktos spektrinės juostos intensyvumus tirpalo Ramano spektre ir PSRS spektre. Intensyvumo padidėjimas apibūdinamas stiprinimo faktoriumi G :

$$G = \frac{I_{SERS} N_R}{I_R N_{pav}}, \quad (3)$$

kur I_{PSRS} yra eksperimentiškai registruojamas PSRS juostos integralinis intensyvumas, I_R – to pačio virpesio Ramano juostos intensyvumas, N_R – sužadintų molekulių Ramano eksperimente skaičius ir N_{pav} – sužadintu molekulių PSRS eksperimente skaičius.

Siekiant teoriškai paaiškinti šiuos eksperimentinius ypatumus buvo sukurti keli Ramano sklaidos stiprinimo metalo paviršiumi modeliai, iš kurių svarbiausi yra elektromagnetinis (EM) susijęs su elektromagnetinio lauko sustiprinimu netoli metalinių nelygumų, ir cheminis (Ch), susijęs su rezonansinio tipo efektais, sąveikaujant molekulei su metalo paviršiumi, stiprinimo mechanizmai [70,71].

2.4.2. Stiprinimo modeliai

2.4.2.1. Elektromagnetinis mechanizmas

EM stiprinimas susijęs su tam tikro laipsnio paviršiaus šiurkštumu. PSRS eksperimentai įtikinamai rodo, kad stiprinimui įtakos turi lokalizuotų paviršiaus plazmonų rezonansas, t.y. metalo dalelėje lokalizuotų elektronų kolektyvinių virpesių sužadimas.

Panagrinėkime metalo dalelę, kurios visi matmenys (r) gerokai mažesni negu λ_L , t.y. $\lambda_L \gg r$ (Reilėjaus artinys). Vidinis elektrinis laukas dalelėje E_{in} priklauso nuo išorinio elektrinio lauko (žadinančio) E_L [72]:

$$E_{in} = \frac{1}{1 + \left[\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0} - 1 \right] A} E_L, \quad (4)$$

čia A yra depoliarizacijos faktorius, kuris nepriklauso nuo dalelės dydžio, tačiau priklauso nuo jos formos. Sferos atveju $A=1/3$, tuo tarpu sferoido, pasižyminčio ašių santykiu 2, $A=0,174$. $\varepsilon(\omega)$ ir ε_0 yra atitinkamai metalo (tūryje) ir aplinkos dielektrinės skvarbos. Matomoje spektrinėje srityje metalų $\varepsilon(\omega)$ aprašoma kompleksine išraiška:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (5)$$

Iš (4) lygties matosi, kad E_{in} pasieks maksimalią vertę [$E_{in}(max)$], kai:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{1}{A} \right). \quad (6)$$

Tokiomis sąlygomis sužadunami lokalizuoti paviršiniai plazmonai ir $E_{in}(max) \gg E_L$.

Stiprinimo dėsningumai bus aiškesni, jeigu nagrinėsime paprastesnį atvejį – sferinę dalelę. Sferai (4) lygtį galime perrašyti:

$$E_{in} = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0} E_L \quad (7)$$

Šiuo atveju rezonansas pasiekiamas tada, kai vardiklis lygus nuliui, t.y. $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_0$. Tačiau $E_{in(max)} \gg E_L$ pasiekama tik tada, kai metalo $\text{Im}[\varepsilon(\omega)]$ yra mažas. Vadinasi, kad metalas būtų PSRS aktyvus, turi galioti abi sąlygos.

Trims ypatingiems PSRS metalams (Ag, Au ir Cu) šios abi sąlygos kaip tik ir pasiekiamos regimoje spektrinėje srityje. Kiti metalai, pavyzdžiui Pd ir Pt, tenkina pirmąją sąlygą, tačiau jų $\text{Im}[\varepsilon(\omega)]$ per didelė, kad generuotųsi pakankamai stiprūs E_{in} .

Izoliuotoms Ag ir Au sferoido formos koloidinėms dalelėms G_{EM} nesiekia daugiau negu 10^6 - 10^7 [73]. Gigantiški stiprinimai (10^{11}) EM teorijos rėmuose gauti deformuotiems sferoidams su vienu aštriu galu arba dvejoms Ag arba Au dalelėms, tarp kurių tarpas ~ 1 nm [74]. Jau anksčiau eksperimentatoriai pastebėjo, kad intensyviausi PSRS spektrai gaunami dirbant su agreguotomis Au arba Ag koloidinėmis dalelėmis arba užgarintomis metalo salelėmis [73]. Atsiranda taip vadinami „karšti taškai“ (*hot spots*), kuriuose G_{EM} siekia 10^{12} [73]. Tai aukščiausias iki šiol numatytas teoriškai EM stiprinimas. Tačiau vienos molekulės PSRS spektro registravimui paviršiaus stiprinimas turi siekti $\sim 10^{14}$ [73]. Taigi egzistuoja papildomas stiprinimas (10-100 kartų) susijęs ne su EM efektais, vadinamas cheminiu stiprinimu.

2.4.2.2. Cheminis mechanizmas

Cheminis stiprinimas dar kartais vadinamas pirmojo sluoksnio efektu arba krūvio-pernešimo (*charge transfer*, CT) sužadavimo efektu arba elektroniniu efektu. Cheminio stiprinimo (G_{Ch}) egzistavimą įrodė eksperimentiniai faktai:

- 1) Kai kurių molekulių PSRS spektro nepavyksta užregistruoti įprastinėmis sąlygomis (pvz.: vandens, etanolio);
- 2) PSRS spektrų žadinimo profiliai [$I_{\text{PSRS}}=f(\lambda_L)$] skirtingi, adsorbuojant skirtingas molekules ant to paties paviršiaus;
- 3) I_{PSRS} negrįžtamai sumažėja, jeigu elektrodo potencialas palaikomas pakankamai neigiamų potencialų srityje;
- 4) Egzistuoja papildomas PSRS stiprinimas pirmajam (adsorbciniam) sluoksniui;
- 5) Chemisorbuotų molekulių I_{PSRS} žymiai intensyvesnis negu fiziškai adsorbuotų;
- 6) PSRS spektrus visada lydi intensyvus neelastinis fonas plačioje spektrinėje srityje.

Cheminiai stiprinimo efektai pasižymi įvairove, todėl buvo pasiūlyta keletas modelių [71,72]. Tačiau visus juos vienija molekulės poliarizuojamumo padidėjimas, sąveikaujant jai su metalu. Būtina sąlyga atsirasti cheminiam stiprinimui yra molekulės adsorbcija ant metalo paviršiaus susidarant cheminiam ryšiui metalas-adsorbatas. Tokia adsorbcija efektyviai vyksta ant defektų metalo paviršiuje, aktyvių centrų, adatomų klasterių.

Šiuo metu sutariama, kad G_{Ch} suteikia apie 10-100 kartų stiprinimą bendrame PSRS efekte [75].

2.4.3. PSRS taikymas

PSRS atradimas įgalino tyrinėti ir nustatyti įvairias molekules: nuodingas ir sprogstamąsias medžiagas, virusus ir baltymus. PSRS metodu labiausiai tyrinėjamos biomolekulės tokios kaip baltymai, dėl biomarkerių galimybės įvairioms ligoms: vežio, širdies ir kraujagyslių bei Alzheimerio ligoms žymėti. Prieš pradėdant PSRS tyrinėti baltymus būtina suprasti monomerinių vienetų sudarančių biopolimerus jungimosi mechanizmus: sąveiką tarp molekulių ir su PSRS substratu.

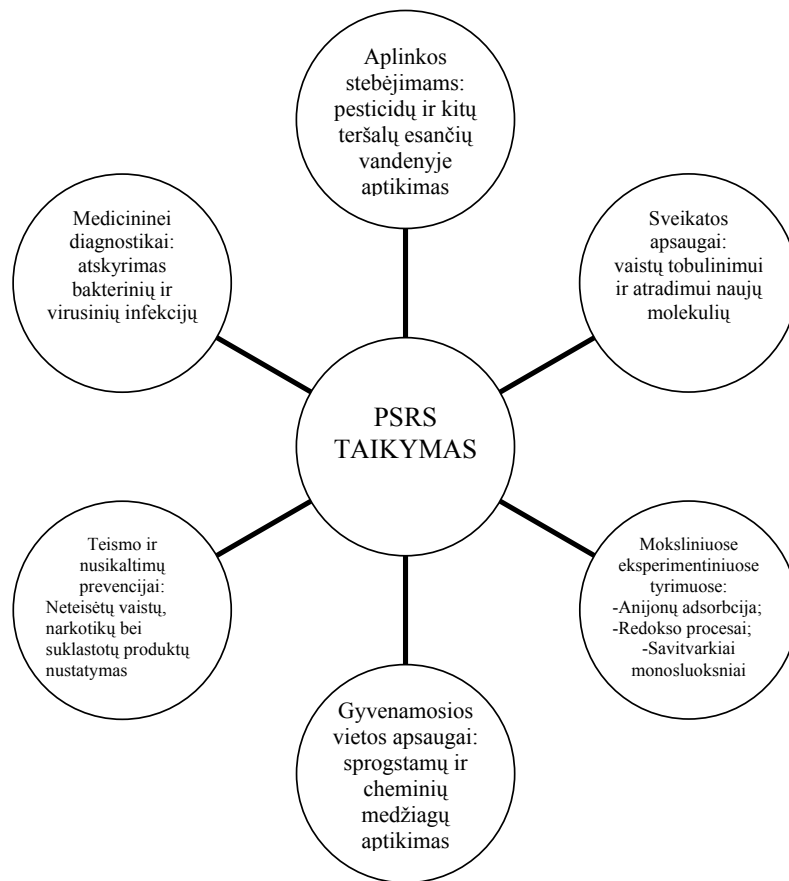
Ramano spektroskopija taikoma biologijos moksluose dėl patogumo gauti informaciją iš audinio ar ląstelės. Dėl silpno Ramano efekto nebuvo galima tyrinėti mažų koncentracijų analičių. Šią problemą puikiai išsprendė PSRS atsiradimas ir spektrų užrašymas molekulei adsorbuojantis ant nano-šiurkštaus tauriojo metalo paviršiaus, paprastai sidabro ar aukso. Sužadinimo laipsnis sudaro sąlygas identifikuoti analites tokiose koncentracijose, kurios naudojamos teisminėj ekspertizėj ir cheminiam biologiniam kontekste. Mažų molekulių narkotikų ir vaistų nustatymas yra viena iš tyrinėjimo sričių. *Bell* ir *Sirimuthu* atliko nikotino kiekybinę analizę 0,1-10 ppm srityje naudodami polimerą inkapsuluotą į sidabro koloidinį substratą. Įdomi ir įvairių vaistų sąveika su biologinėmis molekulėmis bei aplinka [76]. PSRS suteikia specifinės informacijos apie kompleksų struktūrą bei jungimosi procesus.

PSRS mažų biologinių molekulių tokių kaip aminorūgštys, heterodipeptidai, homodipeptidai tyrinėjami *Podstawkos*, *Ozaki* ir *Proniewicz* [77,78]. Įdomus patebėjimas, būtų kitimai PSRS spektruose priklausomai nuo laiko. PSRS galima atlikti kiekybinę analizę glutamato ir aspartato, kai koncentracijos 0,4-1 $\mu\text{mol/l}$ [79].

PSRS didelių biologinių molekulių baltymų nėra įprasta, šiai dienai siūlomi specifiniai ir jautrūs mechanizmai. Atliekami citochromo c ekstrahuoto iš mielių PSRS tyrimai. S-S jungties adsorbcijos ant koloido vandeninėje terpėje registruojami spektrai skiriasi nuo sausos medžiagos.

PSRS galima tyrinėti ląsteles ir bakterijas. Sudaroma galimybė aptikti ląstelėje esančius jonus ir mažas molekules.

Baltymai esantys gyvų organizmų ląstelėse dažnai pavadinami darbiniais arkliais dėl daugybės atliekamų funkcijų, katalizės, maisto medžiagų pernešimo, signalų atpažinimo ir perdavimo. Daugiau kaip 40 metų žinoma, kad aminorūgštys sudaro baltymus ir įtakoja pagrindines jų funkcijas, bei konformacijas [80]. PSRS pritaikymas įvairiose srityse pateikiamas 2 schemeje.



2 schema. PSRS pritaikymo sritys.

2.4.3.1. Anijonų adsorbcija ant elektrodų elektrocheminėse sistemose

Anijonai – neatsiejamas elektrocheminių sistemų komponentas, sudėtinė elektrolitų dalis. Paprastai jų koncentracija gerokai viršija tiriamos analizės koncentraciją, todėl spektruose gali atsirasti anijonams būdingų spektrinių juostų. PSRS spektruose anijonų virpesius paprastai galima stebėti dviem atvejais: kai jonas specifiskai (chemiskai) sąveikauja su metalo paviršiumi ir susidarant paviršinėms joninėms poroms. Pirmuoju atveju registruojamos plačios juostos, kurių maksimumo padėtis skiriasi nuo tirpale esančių per $7-20\text{ cm}^{-1}$.

Įvairių metalų ir anijonų Me-adsorbatas virpesių dažniai ir atitinkamos ryšio jėgos konstantos (k) apskaičiuotos pagal formulę:

$$k = 4\pi^2 c^2 v_{Me-adsorbatas}^2 \mu, \quad (8)$$

kur c yra šviesos greitis, o μ - redukuota masė. Analizuojant halogenidų adsorbcija μ buvo prilyginta halogenido masei [81], tuo tarpu fosfato anijonų μ susieta su Me ir O atomais [82]. Lygtis (8) yra supaprastinta, jau vien dėl to, kad neįskaityta dipol-dipolinė sąveika tarp adsorbatų.

PSRS metodu galima registruoti joninių porų susidarymą fazių riboje pagal charakteringas anijonų smailes. Šiuo atveju anijonų virpesių dažniai mažai skiriasi ($3-5\text{ cm}^{-1}$) nuo tirpalo anijonų dažnių. Svarbu tai, kad skirtingai negu elektrocheminiais metodais, PSRS metodu galima vienareikšmiškai nustatyti, kuris anijonas sudaro jonines poras ir kuris nedalyvauja joninių porų susidaryme [83].

2.4.3.2 Redokso procesai.

PSRS spektroskopija idealiai tinka adsorbuotų junginių elektrono pernašos reakcijoms tirti, kadangi galima identifikuoti atskirus reakcijos

dalyvius pagal jų spektrus ir tokiu būdu nustatyti formalų redoks reakcijos potencialą. Metodas taip pat tinka negrįžtamų reakcijų tyrimams ir proceso mechanizmo analizei, kadangi įgalina identifikuoti tarpinius reakcijos produktus (radikalus) [84].

2.4.3.3 Savitvarkiai monosluoksniai

Kompleksų sąveikos supratimas per įtemptos π -elektroninės sistemos indolo žiedo ir vandenilinės jungties per NH grupę, būtinas sudarant molekulinę sistemą, kurios savybes galima būtų reguliuoti. Savitvarkiai monosluoksniai susidarę tioliui adsorbuojantis ant metalų sistemos yra plačiai naudojami sudarant chemiškai modifikuotus paviršius tiriant krūvio pernašos procesus [85,86], jonų-porų sąveikos [87,88], elektrokatalitines reakcijas [88,89] ir sąveika tarp paviršiumi apribotų molekulinų grupių ir tirpalo savybių [86]. Savybės tvarkinio šių dviejų dimensinių sistemų kontroliuojamos monosluoksnio struktūra ir elektrochemine poliarizacija. Tokius savitvarkius monosluoksnius sudarytus iš bifunkcinių tiolių savo sudėtyje turinčių terminuotą indolo žiedo grupę yra ypatingai įdomūs modeliuojant sistemą Trp liekanų sąveikos ir formos tyrimams. Struktūrinėms studijoms paviršiaus apribojimas funkcinė grupe, mechanizmas gali charakterizuoti monosluoksnį molekuliniam lygmenyje. PSRS suteikia in-situ molekulinio lygmens informaciją sujungiant padėtį ir formą chemiškai adsorbuotų molekulių ar jonų ant elektrodo/elektrolito sąveikos [90].

2.4.4. PSRS metodo perspektyvos

PSRS atradimas - svarbus, ne tik elektrochemijos mokslui, bet apšiamai fizikinei chemijai, metalų fizikai, paviršiaus mokslui ir kitoms sritims.

Šiandieninis paviršiumi sustiprinta Ramano spektroskopija susijusi su eksperimentinės technikos tobulėjimu ir galimybe registruoti vienos molekulės virpesių spektrą. Reikalingas paviršiaus stiprinimas tokiuose eksperimentuose (10^{14}) ir molekulės prigimties įtaka nėra pilnai paaiškinti ir neabejotinai pritrauks teoretikų dėmesį ateityje. Galimybė sekti molekuliniam lygmenyje vienos baltymo molekulės funkciją ir registruoti pavienių nukleotidų seką viliojanti biofizikams ir biochemikams.

Patraukliosios PSRS metodo pusės yra molekulinis specifiskumas, galimybė dirbti su vandeniniais tirpalais, žemo dažnio ($100-450\text{ cm}^{-1}$) srities registravimas, suderinamumas su mikroskopiniais metodais, paviršiaus atrankos taisyklės, ypatingai aukštas jautrumas ir fluorescencijos gesinimas.

Pagrindinis metodo trūkumas yra būtinybė adsorbuoti molekulę ant metalo paviršiaus. Taip pat stiprinimas nėra vienodas visoms molekulėms ir nėra iki galo suprasti visi stiprinimo aspektai.

Perspektyvą turi įvairūs PSRS mikroskopijos variantai. Neabejotinai vystysis „smaigaliu“ sustiprintos (*tip-enhanced Raman spectroscopy*, TERS) PSRS-mikroskopijos metodas, kuriame yra sujungtas atominės jėgos mikroskopas ir PSRS spektrometras [91].

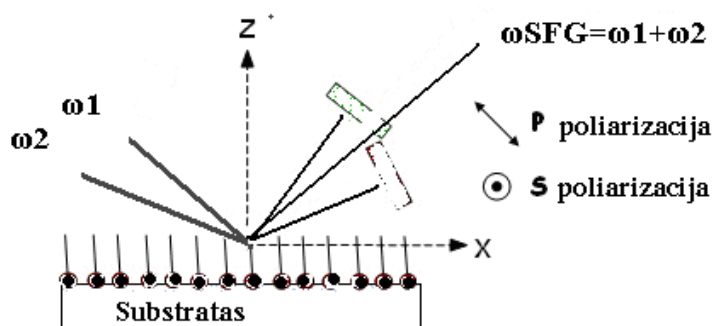
Galima tikėtis, kad tobulėjant kompiuterinei technikai ir programinei įrangai, PSRS rezultatų interpretacijai vis dažniau bus naudojami kvantinės chemijos skaičiavimai.

Metodo taikymo perspektyvos labiau taikomiesiems tikslams susijusios su patikimų paviršiaus paruošimo protokolų išdirbimu.

2.5. Infraraudonosios ir suminio dažnio generacijos spektroskopijų taikymas savitvarkių monosluoksnių struktūros tyrimuose

Infraraudonoji ir suminio dažnio spektroskopijos gali būti taikomos įvairiausių paviršinių sistemų tyrimams. SFG spektroskopijos metodas taikomas ir savitvarkių monosluoksnių tyrimams. SAM įdomūs netiesinės spektroskopijos tyrimams jau vien dėl to, kad kuo signalas intensyvesnis, tuo tvarka sistemoje ryškesnė paveiksle 9. SFG metodui tinkami visi metalai. Gali būti naudojami SAM ant izoliatorių, metalų ir puslaidininkių tyrimams atmosferoje ar skysčiuose.

Šiuo metodu pavyko identifikuoti žemo dažnio C-H virpesį ties 2810-2820 cm^{-1} ir parodyti, kad jis susijęs su angliavandenilinių grandinių sąveika tarpusavyje ir su substratu [92].



9 pav. Suminio dažnio generacijos spektroskopija nuo SAM paviršiaus.

3. TYRIMŲ METODIKA

3.1. Metodai

Darbe naudojome tokius metodus:

- 1) Ramano spektroskopija (tiriamų junginių kietoje būsenoje charakterizavimui);
- 2) Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija (pagrindinis metodas šiame darbe; naudotas adsorbuotų junginių ant Au, Ag ir Cu elektrodų charakterizavimui);
- 3) Atspindžio-sugerties infraraudonoji spektroskopija (naudota junginių adsorbuotų ant lygių (garintų) Au paviršiaus charakterizavimui, ypatingai amidinio ryšio analizei);
- 4) Infraraudonoji spektroskopija (tiriamų junginių kietoje būsenoje charakterizavimui);
- 5) Suminio dažnio generacijos spektroskopija (adsorbuotų junginių ant lygių (garintų) Au paviršių struktūros, *gaš/trans* izomerizacijos ir atskirų molekulinė grupių orientacijos tyrimams);
- 6) Virpesinių spektrų modeliavimas kvantinės chemijos metodais (teorinis spektrų modeliavimas buvo būtinas patikimai spektrų interpretacijai; skaičiuoti spektrai buvo lyginami su eksperimentiniais).

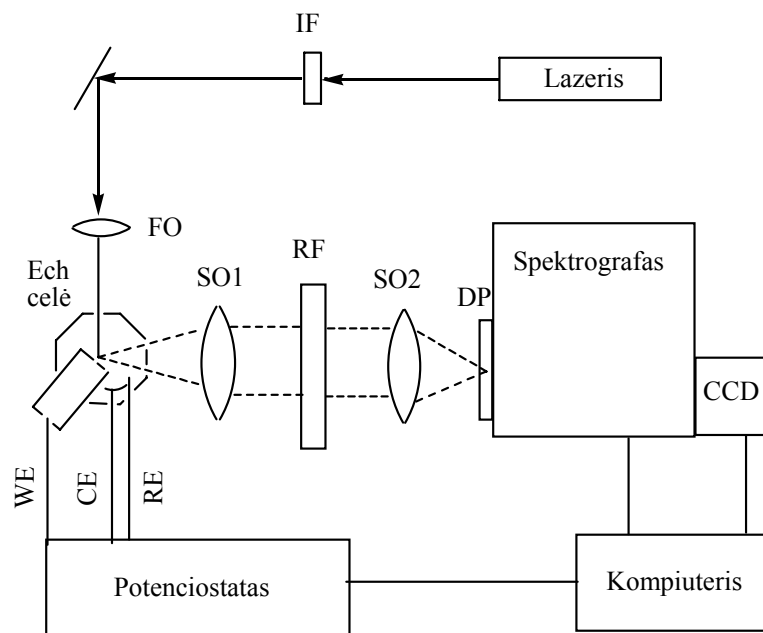
3.1.1. Ramano spektroskopijos metodai

Ramano spektroskopijos ir paviršiaus sustiprintos Ramano spektroskopijos eksperimentai buvo atlikti naudojant 647,1, 676,6, 785, ir 1064 nm žadinančias lazerines spinduliuotes ir keletą Ramano spektrometrų. Pagrindiniai eksperimentai buvo atlikti su dispersiniu „Ešelė“ (Echelle) tipo spektrometru ir artimos IR srities (785 nm) žadinančiąja spinduliuote. Siekiant sumažinti lazerinės spinduliuotės įtaką rezultatams, išvengti termo- ir fotocheminių efektų, spektroelektrocheminė celė kartu su darbinio elektrodo cikliškai judėjo (~ 20 mm/s greičiu) lazerio spindulio atžvilgiu [93] visuose

paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos eksperimentuose. Eksperimentinių spektrų juostų parametrai (dažnis, integralinis intensyvumas, smailės intensyvumas ir pusplotis) buvo įvertinami aproksimuojant juos Gauso-Lorenco formos komponentėms, panaudojant specialią spektrų analizės programą (GRAMS).

3.1.1.1. Spektroelektrocheminio eksperimento schema

PSRS matavimų principinė schema, eksperimentams atlikti elektrocheminėje celėje, pavaizduota 11 pav. Ramano spektrų sužadimui naudojamas lazeris 9 pav. Dirbant su Au pastebimas stiprinimas paviršiumi pasireiškia, kai $\lambda_L > 600$ nm, tuo tarpu dirbant su Ag, galima naudoti lazerius, generuojančius spinduliuotę visoje regimojoje spektrinėje srityje.



10 pav. Principinė spektroelektrocheminių PSRS matavimų schema [94].

Pašalinės juostos lazerinėje spinduliuotėje filtruojamos interferenciniu filtru (IF), kuris praleidžia tik λ_L . Kai kuriais atvejais, norint pašalinti lazerio plazmos juostas (Kr^+ , Ar^+ ir He-Ne lazeriams) arba susiaurinti λ_L (785 nm ir 830 nm diodiniai lazeriai) tenka naudoti net du IF. Plazmos juostas PSRS spektruose lengva atpažinti pagal tai, kad jos žymiai siauresnės. Jas galima naudoti bangos skaičių ašies kalibravimui. Tokiu atveju reikia užregistruoti spektrus su IF ir be jo, nekeičiant kitų eksperimento sąlygų. Lazerinės spinduliuotės fokusavimui į pavyzdėlį naudojamas fokusuojantis objektyvas (FO). Išsklaidyta šviesa nuo metalo paviršiaus surenkama SO1 ir SO2 objektyvais. Prieš spektrografo plyšį rekomenduojama įtvirtinti depoliarizuojančią plokštelę (DP), norint išvengti skirtingo difrakcinių gardelių jautrumo statmenai ir lygiagrečiai poliarizuotai šviesai. Tokie efektai gali būti svarbūs atliekant Ramano poliarizacinius matavimus. Šiuo metu PSRS matavimuose paprastai naudojamas viengubas spektrografas, kurio jautris didesnis ~ 6 kartus, lyginant su trigubu spektrografu. λ_L nufiltravimui naudojami efektyvūs holografiniai arba stataus kampo filtrai (RF), blokuojantys λ_L , tačiau praleidžiantys Ramano sklaidą. Naudojant viengubą spektrografą, galima pasiekti žemo dažnio spektrinę sritį iki $50\text{-}100\text{ cm}^{-1}$. Spektrų registravimui naudojama CCD (*charge coupled device*) detektoriu, šaldomą termoelektriniu būdu (nuo -50 iki -90°C). Standartiniai CCD detektoriai jautrūs $400\text{-}1000\text{ nm}$ spektrinėje srityje.

PSRS eksperimentuose lazerio spindulys fokusuojamas į $1000\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$ diametro dydžio dėmę metalo paviršiuje. Dideli spinduliuotės energijos tankiai gali pažeisti (ir dažnai pažeidžia) bandinį, todėl buvo naudojama judanti spektroelektrocheminė celė. Kiekvieno PSRS eksperimento metu būtina patikrinti $I(\lambda_L)$ poveikį. Užtenka užregistruoti du spektrus tomis pačiomis sąlygomis, bet su $I(\lambda_L)$ ir $I(\lambda_L)/10$. Mažinti $I(\lambda_L)$ galima neutraliais stiklo filtrais. Taip keičiant $I(\lambda_L)$ buvo parenkama maksimali reikšmė, kuriai esant du spektrai nesiskiria.

3.1.1.2. Ramano spektrometrai

647,1 nm lazerinės spinduliuotės žadinami spektrai buvo registruojami su 400 mm židinio nuotolio $f/2,5$ spektrografu su 600 μm gardele ir termoelektriškai šaldomu (-90°C) CCD detektoriumi (Princeton Instruments, Modelis: Spec-10:256E). Specialus status kampo filtras (Omega Optical, Inc., Modelis: 659AELP) buvo statomas prieš spektrometro įėjimo plyšį tam, kad sumažinti nuo bandinio sklindančią Relėjinę sklaidą. Ramano sklaidos eksperimentai buvo atliekami 90° geometrijoje. Žadinančią spinduliuotę generavo Kr jonų dujinis lazeris (Coherent, Modelis: Innova 90-K). Lazero spidulys krito į bandinį 60° kampu. Lazerinės spinduliuotės galingumas buvo nuo 50 iki 100 mW. Ramano sklaidos bangos skaičių ašį kalibravome pagal tolueno Ramano spektrą. Integravimo laikas buvo 1s, kiekvieną spektrą registruodavome sudėdami 100 skenavimu.

676,4 nm lazerinės spinduliuotės žadinami spektrai buvo registruojami su 500 mm židinio nuotolio $f/6,4$ spektrografu (Acton Research Co., Modelis: SpectraPro-2500i) su 600 μm gardele ir termoelektriškai šaldomu (-60°C) CCD detektoriumi (Princeton Instruments, Modelis: Spec-10:256E). Status kampo filtras (Semrock Inc.) buvo naudojamas, siekiant sumažinti nuo bandinio sklindančią Relėjinę sklaidą. Ramano spektrų žadinimui buvo naudojamas Kr jonų dujinis lazeris (Coherent, Modelis: Innova 90-K). Lazero spidulys krito į bandinį 60° kampu. Ramano sklaidos eksperimentai buvo atliekami 90° geometrijoje. Lazerinės spinduliuotės galingumas buvo nuo 10 iki 30 mW. Ramano sklaidos bangos skaičių ašį kalibravome pagal tolueno Ramano spektrą. Integravimo laikas buvo 1s, kiekvieną spektrą registruodavome sudėdami 30 skenavimu. Siekdami padidinti signalo/triukšmo santykį suvidurkindavome po 5 spektrus.

785 nm lazerinės spinduliuotės žadinami spektrai buvo registruojami dispersiniu „Ešelė“ (Echelle) tipo spektrometru RamanFlex 400 (PerkinElmer Inc.) su termoelektriškai šaldomu (-50°C) CCD detektoriumi. Spektrų sužadinimui ir Ramano sklaidos surinkimui buvo naudojamas šviesolaidinis

kabelis. 785 nm spinduliuotę generavo diodinis lazeris. Ramano sklaidos eksperimentai buvo atliekami 180° geometrijoje. Lazerinės spinduliuotės galingumas buvo nuo 20 iki 30 mW. Lazerio spindulys buvo fokusuojamas į $\sim 200 \mu\text{m}$ diametro dėmę and elektrodo paviršiaus. Ramano sklaidos bangos skaičių ašį kalibravome pagal polistireno Ramano spektrą. Integravimo laikas buvo 10s, kiekvieną spektrą registruodavome sudėdami 10-50 skenavimu. Siekdami padidinti signalo/triukšmo santykį suvidurkindavome po 5-10 spektrų.

1064 nm lazerinės spinduliuotės žadinami spektrai buvo registruojami FT-Ramano spektrometru Spectrum GX (PerkinElmer Inc.) su InGaAs kambario temperatūroje dirbančių detektoriumi. 1064 nm spinduliuotę generavo oru-aušinamas diodinis kieto kūno Nd-YAG lazeris. Šis metodas turi keletą privalumų:

(1) Kiekvieno skenavimo metu spektro dažnių ašis yra kalibruojama pagal vidinio He-Ne lazerio spinduliuotę. Patogu spektrus atimti vieną iš kito ir lyginti. Galima patikimai nustatyti mažus dažnių pokyčius (iki $0,3 \text{ cm}^{-1}$, siauroms juostoms);

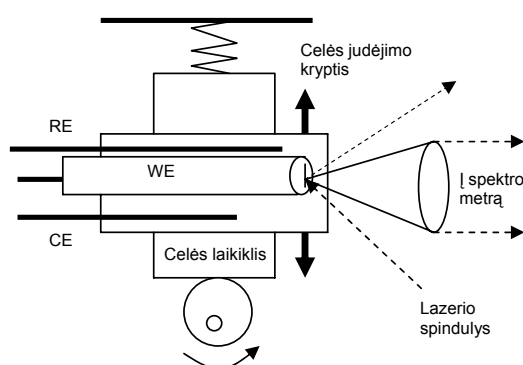
(2) Vienu metu registruojama visa spektrinė sritis (paprastai nuo 100 iki 3600 cm^{-1}). Tai tampa aktualu, kai vyksta kitimai spektre.

FT-Ramano sklaidos eksperimentai buvo atliekami 180° geometrijoje. Lazerinės spinduliuotės galingumas buvo nuo 50 iki 300 mW. Lazerio spindulys buvo fokusuojamas į $\sim 1 \text{ mm}$ diametro dėmę and elektrodo paviršiaus. Spektrinė skiriamoji geba buvo 4 cm^{-1} . Visi spektrai buvo registruojami atliekant 300 skenavimų.

3.1.1.3. Judanti spektroelektrocheminė celė

Spektroelektrocheminiuose eksperimentuose tyrimai atliekami tirpaluose, specialiai tam tikslui sukonstruotose celėse. Šiame darbe PSRS matavimai buvo atliekami uždaroje cilindro formos trijų elektrodų sistemos stiklinėje celėje. Atstumas nuo darbinio elektrodo iki langelio buvo $\sim 2 \text{ mm}$.

Judančios spektroelektrocheminės celės schemą iliustruoja 10 pav. Ši spektroelektrocheminė celė tinka įvairių objektų tyrimams. Būtinai celės elementas yra šviesai skaidrus langelis (paprastai kvarcinis), darbinio (WE), pagalbinio (CE) ir palyginimo (RE) elektrodų laikikliai bei tirpalų pakeitimo, ir inertinių dujų (Ar arba N₂) įleidimo/išleidimo angos. Atstumas nuo kvarcinio langelio iki metalo paviršiaus gali siekti 2-5 mm, kadangi vandeniniai tirpalai yra skaidrūs λ_L ir išsklaidytai Ramano spinduliuotei (išskyrus H₂O tirpalus, dirbant su $\lambda_L=1064$ nm). Šiuo metodu galima padidinti S/N santykį ~ 20 kartų kadangi spektrų žadinimui galima naudoti galingesnę lazerinę spinduliuotę [95].



11 pav. Judanti spektroelektrocheminė celė [93].

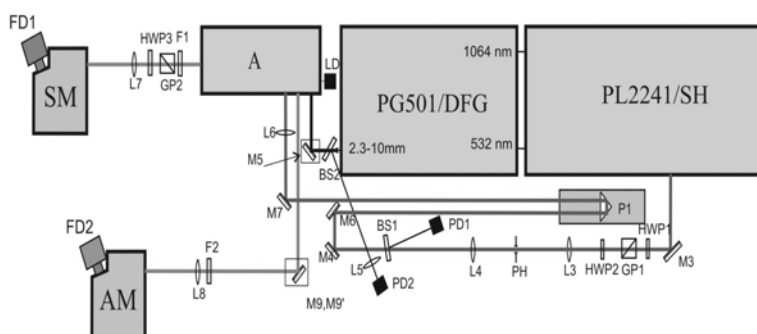
3.1.2. Infraraudonosios spektroskopijos metodai

Infraraudonieji spektrai buvo registruojami Spectrum GX (PerkinElmer Inc.) FT-IR spektrometru su DTGS (deuteruoto triglicino sulfato) detektoriumi. Spektrinė skiriamoji geba buvo 4 cm⁻¹, o taškų skaičius buvo parenkamas taip, kad 1 cm⁻¹ atitiktų vienas eksperimentinis taškas. Spektrai buvo registruojami atliekant 50-200 skenavimų. Atspindžio-sugerties infraraudonųjų spektrų registravimui buvo naudojamas kintamo kampo atspindžio įrenginys (PIKE

Inc.), parenkant 80° kritimo kampa. Šiuose eksperimentuose buvo naudojamos stiklo plokštelės padengtos garinto aukso sluoksniu (~ 200 nm). Palyginamasis bandinys buvo tokia pati stiklo plokštelė su Au danga, tačiau specialiai apdorota, siekiant sumažinti adsorbuotų organinių medžiagų kiekį. Prieš pat eksperimentus plokštelė buvo 5 min palaikoma 5:1:1 tūrio dalių vandens, 25 % vandenilio peroksido ir 30 amoniako mišinio trpale, esant 80° C temperatūrai.

3.1.3. Suminio dažnio generacijos metodas

Suminio dažnio generacijai bendru atveju yra būtini du didelės galios lazerio impulsai: fiksuoto bangos ilgio regimosios srities (ω_{VIS}) ir derinamo bangos ilgio infraraudonosios srities (ω_{IR}). Šiuo metu naudojamos dvi pagrindinės SFG spektroskopijos eksperimentinės schemas: pikosekundinė skenuojamo IR bangos ilgio sistema ir femtosekundinė plačiajuostė sistema. Pirmu atveju paprastai naudojamas pikosekundinis Nd:YAG lazeris. Lazerio antros harmonikos (532 nm) arba pagrindinis spinduliavimas (1064 nm) naudojamas kaip ω_{VIS} spindulys. Derinamos IR srities spinduliavimas yra generuojamas optiniame parametriniame generatoriuje. 12 pav. pateiktoje UAB „Ekspla“ komercinio SFG spektrometro schemoje naudojamas pikosekundinis lazeris PL2241, generuojantis 25 ps trukmės, 30 mJ energijos impulsus, kurių pasikartojimo dažnis 50 Hz. Šiame darbe daugumoje atveju buvo naudojamas EKSPLA PL2143A/20 Nd:YAG lazeris generuojantis 20 Hz pasikartojimo dažnio ir 28 ps trukmės impulsus.



12 pav. UAB „Ekspla“ suminio dažnio generacijos spektrometro schema.

Dalis lazerio spinduliavimo atšakojama regimosios srities spindulio suformavimui. Likusi lazerio impulso energijos dalis naudojama derinamo ω_{IR} spinduliavimo generacijai. Derinamos bangos ilgio spinduliavimas gaunamas optiniame parametriniame generatoriuje EKSPLA PG401VIR/DFG arba PG501/DFG. Lazerio antros harmonikos 532 nm spinduliavimas BBO kristale generuoja derinamą artimos infraraudonos srities (0,68–2,3 μm) spinduliavimą. Šiame darbe infraraudonojo bangos ilgio spinduliuotė (ω_{IR}) kito nuo 2600 iki 3700 cm^{-1} .

IR spindulys nukreipiamas į pavyzdėlio sritį „A“ veidrodžiu M5. Pakeitus šį veidrodį dviejų veidrodžių kombinacija, galima pakeisti IR spindulio poliarizaciją. Regimosios spektro srities (VIS) spindulys erdviškai išfiltruojamas erdviniu filtru, sudarytu iš lęšių L3 ir L4 bei diafragmos pH, ir nukreipiamas į pavyzdėlio sritį „A“ veidrodžiais M3, M4, M6, M7. Vėlinimo linija su 90° prizme naudojama suderinti laike VIS ir IR impulsus. Dviejų pusės bangos plokštelių HWP1, HWP2 ir Glano prizmės GP1 kombinacija skirta VIS spindulio intensyvumo ir poliarizacijos derinimui. Tiek VIS, tiek IR nedidelė dalis spinduliavimo dalikliais BS1 ir BS2 atspindima į energijos detektorius PD1, PD2. Tai leidžia kontroliuoti SFG kaupinimo impulsų energiją ir duoda galimybę sunormuoti SFG signalą. Spektrometre pavyzdėlis talpinamas horizontalioje padėtyje. Tokia geometrija įgalina tiek kietų, tiek skystų paviršių tyrimus. VIS spindulys nukreipiamas į pavyzdėlį veidrodžiais M12, M13 ir fokusuojamas lęšiu L6 [94]. ω_{IR} juostos plotis buvo mažesnis nei $<6 \text{ cm}^{-1}$. Registruojant SDG spektrus ω_{IR} ir ω_{VIS} spinduliai krisdavo į tiriamą bandinį, atitinkamai 53 ir 60° kampais ir persiklodavo ant bandinio $\sim 5 \text{ mm}^2$ plote. Suminė dažnio (ω_{SFG}) spinduliuotė buvo filtruojama holografiniu filtru bei monochromatorium ir registruojama fotodaugintuvu, veikiančiu integracijos režimu. Siekiant padidinti signalo/triukšmo santykį 100 impulsų buvo suvidurkinama. SDG spektrai buvo norminami pagal IR spindulio intensyvumą atsižvelgiant į ω_{IR} energijos kitimus, kintant bangos ilgiui. Dažnių ašis buvo

kalibruojama pagal polistireno plėvelės IR spektrą, patalpinus ją infraraudonojo spindulio kelyje.

SDG virpesinių rezonansų parametrų nustatymui (intensyvumui, puspločiui, dažniui) eksperimentiškai registruojami spektrai buvo aproksimuojami (8) lygtimi.

$$I(\omega_{SFG}) \approx \left| \chi_{NR}^{(2)} + \sum_n \frac{A_n e^{i\psi_n}}{\omega_{IR} - \omega_n + i\gamma_n} \right|^2 I(\omega_{VIS}) I(\omega_{IR}), \quad (8)$$

kur $I(\omega_{SFG})$ yra suminio dažnio generacijos intensyvumas, $\chi_{NR}^{(2)}$ – nerezonantinė netiesinio jautrio dalis, A_n , ψ_n , ω_n ir γ_n yra n -tojo rezonanso intensyvumas, santykinė fazė, rezonansinis dažnis ir juostos plotis.

Suminio dažnio generacijos eksperimentai buvo atlikti bendradarbiaujant su dr. Zenonu Kuprioniu (UAB „EKSPLA“).

3.1.4. Virpesinių spektrų teorinis modeliavimas

Modelinių junginių struktūras optimizavome ir virpesinius spektrus skaičiavome naudodami programą GAUSSIAN 03W [96]. Skaičiavimai atlikti naudojant tankio funkcijos teoriją (DFT), parenkant Becke [97] trijų kintamųjų hibridinę funkciją. Skaičiavimuose naudotas aukšto lygio 6-311++G(2d,p) pagrindas, sudarytas iš dviejų difuzinių ir dviejų poliarizacinių funkcijų. Apibendrintai, molekulinis modelavimas buvo atliktas DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) lygyje. Atliekant skaičiavimus bendradarbiauome su Dr. Olegu Eicher-Lorka (Chemijos institutas).

ml dimetilformamido (DMFA), laikomas kambario temperatūroje 15 valandų. Sulfinilchloridas pašalinamas esant sumažintam slėgiui. Chloranhidridas **1** naudojamas kitose reakcijose be gryninimo.

8-brom-N-[2-(1*H*-indol-3-il)etil]oktanamido (2) sintezė. Į tirpalą, gautą ištirpinus 0,8 g (0,005 M) triptamino ir 1 ml (0,008 M) N,N-dimetilanilino 20 ml acetonitrilo, sulašinamas tirpalas gautas ištirpinus **1** (gamintą iš 0,005 M 8-bromooktano rūgšties) 20 ml acetonitrilo ir reakcijos mišinys maišomas 3 valandas kambario temperatūroje. Po reakcijos, mišinys praskiedžiamas chloroformu ir praplaunamas praskiesta HCl (1:5), džiovinamas bevandeniu MgSO₄ ir koncentruojamas vakuume. Nevalytas produktas gryninamas silikagelio kolonėlės chromatografijos metodu (acetonas). Išgarinus tirpiklį, nuosėdos kristalinamos naudojant dietilo eterį. Gauta: 0,56 g (31%) **2**, lyd.t. 65-65,2°C. Rasta (%): C 59,47, H 7,11, Br 21,56. C₁₈H₂₅BrN₂O. Apskaičiuota (%): C 59,18, H 6,90, Br 21,87. ¹H NMR spektro duomenys (δ, m.d.): 1,19 – 1,40 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂-4,5,6); 1,51 (m, 2H, CH₂CH₂C=O); 1,75 (m, 2H, CH₂CH₂Br); 2,09 (t, 2H, CH₂C=O); 2,89 (t, 2H, CH₂CH₂NH); 3,35 (t, 2H, CH₂Br); 3,43 (t, 2H, CH₂NH); 6,94 (s, 1H, H-2); 7,01 (m, 2H, H-5, H-6); 7,26 (m, 1H, H-7); 7,49 (d, 1H, H-4).

8-brom-N-(4-hidroksifenetil)oktanamido (3) sintezė. Suspensija, susidedanti iš 0,8 g (5 mmol) tiramino hidrochlorido, 0,08 g (10 mmol) LiH ir 50 ml sauso tetrafurano (THF), maišoma 3 valandas kambario temperatūroje. Po to į reakcijos mišinį pridedama dar 0,04 g (0,005 M) LiH ir atšaldžius iki 0°C temperatūros sulašinamas chloranhidrido **1** tirpalas (gamintas iš 0,005 M 8-bromooktano rūgšties) 10 ml THF. Po 1 valandos tirpalas šaldant skaidomas praskiesta druskos rūgštimi. (1:3). Ekstrahuojamas chloroformu, džiovinamas bevandeniu MgSO₄ ir koncentruojamas vakuume. Gryninamas silikagelio kolonėlės chromatografija (chloroformas). Išgarinus tirpiklį nuosėdos perkristalinamos iš dietilo eterio. Gauta: 0,94 g (55%) **3**, lyd.t. 63-64°C. Rasta (%): C 56,47, H 7,21, Br 23,06. C₁₆H₂₄BrNO₂. Apskaičiuota (%): C 56,15, H

7,07, Br 23,35. ^1H NMR spektro duomenys (δ , m.d.): 1,15 – 1,45 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -4,5,6); 1,52 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$); 1,78 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$); 2,09 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$); 2,63 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 3,30 (t, 2H, CH_2NH); 3,38 (t, 2H, CH_2Br); 6,67 (d, 2H, H-2, H-6); 6,97 (d, 2H, H-3, H-5).

2-(8-(2-(1H-indol-3-il)etilamino)-8-oksooktil)izotiuronio bromido (4) sintezė. 0,52 g (1,5 mM) **2** ir 0,24 g (3 mM) tiokarbamido tirpalas 20 ml acetonitrilo virinamas 14 valandų. Tirpiklis išgarinamas, o nuosėdos praplaunamos šaltu vandeniu ir tirpinamos karštame vandenyje. Iš tirpalo atšaldžius iki kambario temperatūros iškrenta dervos pavidalo šviesios nuosėdos **3**. Gauta : 0,51 g (78%) **4**. Rasta (%): C 51,47, H 6,82, Br 17,96. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BrN}_4\text{OS}$. Apskaičiuota (%): C 51,70, H 6,62, Br 18,10. ^1H NMR spektro duomenys (δ , m.d.): 1,19 – 1,40 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -4,5,6); 1,51 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 2,10 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$); 2,89 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 3,06 (t, 2H, CH_2S); 3,43 (t, 2H, CH_2NH); 6,94 (s, 1H, H-2); 7,02 (m, 2H, H-5, H-6); 7,26 (m, 1H, H-7); 7,49 (d, 1H, H-4).

2-(8-(4-hidroksifenetilamino)-8-oksooktil)izotiuronio bromido (5) sintezė. 0,94 g (2,78 mM) **3** ir 0,36 g (4 mM) tiokarbamido tirpalas 30 ml acetonitrilo virinamas 14 valandų. Tirpiklis išgarinamas, o nuosėdos praplaunamos acetonu. Gauta : 0,74 g (64%) **5**, lyd.t. 108-108,5°C. Rasta (%): C 48,47, H 6,82, Br 18,96. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BrN}_3\text{O}_2\text{S}$. Apskaičiuota (%): C 48,80, H 6,75, Br 19,10. ^1H NMR spektro duomenys (δ , m.d.): 1,19 – 1,40 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -4,5,6); 1,52 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1,65 (m 2H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 2,09 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$); 2,63 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 3,06 (t, 2H, CH_2S); 3,30 (t, 2H, CH_2NH); 6,67 (d, 2H, H-2, H-6); 6,97 (d, 2H, H-3, H-5).

N-[2-(1H-indol-3-il)etil]-8-merkaptoktanamido (6) sintezė. Į 0,44 g (1 mM) **4** tirpalą 100 ml vandens įpilta 50 ml chloroformo ir argono atmosferoje pridėta 0,4 g (2 mM) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Mišinys virinamas 7 valandas. Sluoksniai atskiriami. Chloroformo tirpalas džiovinamas bevandeniu MgSO_4 ,

tirpiklis išgarinamas, o nuosėdos perkristalinamos iš dietilo eterio. Gauta: 0,22 g (70%) **4**, lyd.t. 59-59,5°C. Rasta (%): C 68,01, H 8,32, S 9,95. C₁₈H₂₆N₂OS. Apskaičiuota (%): C 67,88, H 8,23, S 10,07. ¹H NMR spektro duomenys (δ, m.d.): 1,19 – 1,40 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂-4,5,6); 1,51 (m, 4H, CH₂CH₂C=O, CH₂CH₂S); 2,09 (t, 2H, CH₂C=O); 2,42 (2t, 2H, CH₂SH); 2,89(t, 2H, CH₂CH₂NH); 3,43 (t, 2H, CH₂NH); 6,94 (s, 1H, H-2); 7,02 (m, 2H, H-5, H-6); 7,26 (m, 1H, H-7); 7,49 (d, 1H, H-4).

N-(4-hidroksifenil)-8-merkaptooktanamido (7) sintezė. Į 0.74 g (1,76 mM) **5** tirpalą 100 ml vandens įpilta 50 ml chloroformo ir argono atmosferoje pridėta 0,8 g (4 mM) Na₂S₂O₅. Mišinys virinamas 7 valandas. Sluoksniai atskiriami. Chloroformo tirpalas džiovinamas bevandeniu MgSO₄. Tirpiklis išgarinamas, o nuosėdos perkristalinamos iš dietilo eterio. Gauta: 0,24 g (46%) **7**, lyd.t. 54-55°C. Rasta (%): C 65,35, H 8,32, S 10,99. C₁₆H₂₅NO₂S. Apskaičiuota (%): C 65,05, H 8,53, S 10,85. ¹H NMR spektro duomenys (δ, m.d.): 1,19 – 1,40 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂-4,5,6); 1,54 (m, 4H, CH₂CH₂C=O, CH₂CH₂S); 2,09 (t, 2H, CH₂C=O); 2,44 (2t, 2H, CH₂SH); 2,64(t, 2H, CH₂CH₂NH); 3,30 (t, 2H, CH₂NH);); 6,67 (d, 2H, H-2, H-6); 6,97 (d, 2H, H-3, H-5).

3.3. Elektrodu paruošimas

Eksperimentams naudojami darbiniai Ag (99,99 % procentų), Au (99,99 % procentų) ir Cu (99,99 % procentų) elektrodai. Tai daugiakristaliniai strypai supresuoti į teflono movas. Pt vielutė - pagalbiniis elektrodas. Darbinio elektrodo potencialas matuojamas palyginamojo Ag/AgCl, 3M KCl elektrodo atžvilgiu.

Darbinis Au elektrodas šlifuojamas 0,2 μm šlifavimo popieriumi, vėliau 15 min poliruojamas 0,05 μm Al₂O₃ milteliais (Struers, Denmark), sonifikuojame vandens ir etanolio tirpale (1:1) apie 3 min, plauname vandeniui. Elektrochemiškai valymą atliekame palaikydami elektrodą 0,1 M NaCl tirpale

esant -1,00 V potencialui 1 min. Po šių procedūrų elektrodas elektrochemiškai šiurkštinamas užduodant nuo -0,3 iki 1,30 V (skleidimo greitis 500 mV/s) potencialą su 90 s palaikymu prie neigiamo ir 2 s prie teigiamo potencialų. Poliarizacijos ciklas kartojamas 50 kartų.

Kai kuriems eksperimentams, ruošiamas Au elektrodas buvo palaikomas 0,1 M Na₂SO₄ tirpale 3 min esant 1,00 V potencialui, Cl⁻ jonų pašalinimui.

Cu elektrodas buvo ruošiamas PSRS tyrimams tokiu būdu: a) varinio styro elektrodo poliravimas su 0,05 μm Al₂O₃ milteliais, b) plovimas su spiritu ir vandeniu, c) ėsdinimas 2 M HNO₃ + 0,2 M CuSO₄ tirpale (t=180 s), d) plovimas vandeniu, e) išlaikymas fosfatiniame buferiniame tirpale (pH=7,0, t=120 s), f) plovimas vandeniu, g) Cu elektronusodinis iš praskiesto CuSO₄ tirpalo (0,02 M CuSO₄; pH=4,5; E=-0,500 V atž. Ag/AgCl; t=180 s), h) plovimas vandeniu.

Darbinis Ag elektrodas poliruojamas 0,05 μm Al₂O₃ milteliais, sonifikuojamas vandens vonelėje 1 min, plaunamas vandeniu ir acetonu, elektrochemiškai šiurkštinamas celėje, 1M NaClO₄ tirpale, ciklą kartojant tris kartus nuo -0,500 iki 0,600 V (skleidimo greitis 100 mV/s), užlaikomas 30 s esant neigiamam potencialui ir 10 s esant teigiamam potencialui [95].

Po šiurkštinimo procedūros paruošti elektrodai įmerkiami į SAM formavimo tirpalus 4 lentelė 10⁻³ M MOTRP ar MOTYR etanolio tirpalą 16 - 24 valandoms.

SAM formavimo tirpalas Cu elektrodai ruošiamas naudojant C₂H₅OH ir H₂O tirpiklį santykiu 1:1, bei naudojant 10⁻³ M H₂SO₄ (1 ml), kad išvengtų Cu oksidacijos. SAVėliau išėmus elektrodą iš tirpalo, jis praplaunamas etanoliu ir įmerkiamas į etanolio tirpalą 3 min, plaunamas vandeniu ir džiovinamas kambario temperatūroje. Įmerkiamas į darbinį tirpalą 5 lentelė spektroelektrocheminėje celėje (11 pav.). Eksperimentams naudojamas potenciostato PI-50-1 modelis, ir programatorius PR-8. Siekiant sumažinti lazerinės spinduliuotės įtaką rezultatams, spektroelektrocheminė celė kartu su

darbinu elektrodu cikliškaai judėjo (~ 20 mm/s greičiu) lazerio spindulio atžvilgiu [93].

3.4. Medžiagos, tirpalai ir jų paruošimas

SAM formavimo tirpalai ruošiami naudojant susintetintus MOTYR ir MOTRP junginius. Mišrių monosluoksnių formavimui panaudojome ODT (*Aldrich*). 4 lentelėje pateikiama informacija apie darbe naudotus tirpalus SAM formavimui.

4 lentelė. SAM formavimo tirpalai.

Medžiaga	Tirpiklis	Koncentracija	Laikymo trukmė
MOTRP	C ₂ H ₅ OH	10 ⁻³ M	10-30 s iki >16 val.
MOTYR	C ₂ H ₅ OH	10 ⁻³ M	10-30 s iki >16 val.
MOTRP	CH ₃ OH	2×10 ⁻³ M	10-30 s
ODT	C ₂ H ₅ OH	10 ⁻³ M	>16 val.
ODT:MOTRP	C ₂ H ₅ OH	0,25×10 ⁻³ :0,75×10 ⁻³ M	>16 val.

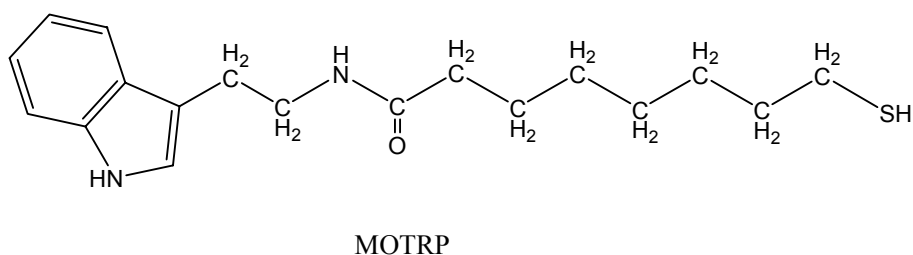
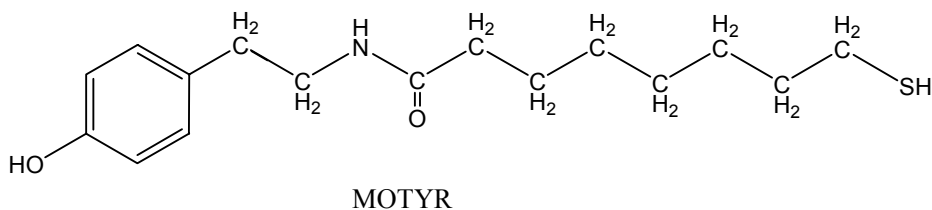
Tirpalams ruošti buvo naudojamas du kartus distiliuotas vanduo ir chemiškai grynai reagentai. Na₂SO₄ bevandenis (firma *Penta*, 0,005% chloridų), NaH₂PO₄ (firmos *Fluka*, Vokietija, 0,01% chloridų), Na₂HPO₄ (firmos *Fluka*, Vokietija, 0,001% chloridų), naudojama ypač švari sieros rūgštis ir natrio šarmas. Naudotų tirpalų sudėtis ir koncentracijos pateikiamos 5 lentelėje.

5 lentelė. Naudotų tirpalų sudėtis ir koncentracijos.

Terpė	Koncentracija	Medžiagos	Tirpiklis
Elektrocheminėje celėje naudojami tirpalai			
pH=12,7	0,1 M+0,01 M	Na ₂ SO ₄ +NaOH	H ₂ O
pH=7	0,1 M+0,01 M	Na ₂ SO ₄ + PBS	H ₂ O
pH=7	0,1 M+0,01 M	Na ₂ SO ₄ + PBS	D ₂ O
Pagalbiniai tirpalai			
	0,1 M	NaCl	H ₂ O
	0,01 M	NaOH	H ₂ O
	0,1 M	H ₂ SO ₄	H ₂ O
	1M	NaClO ₄	H ₂ O
	0,02 M	CuSO ₄	H ₂ O

5. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

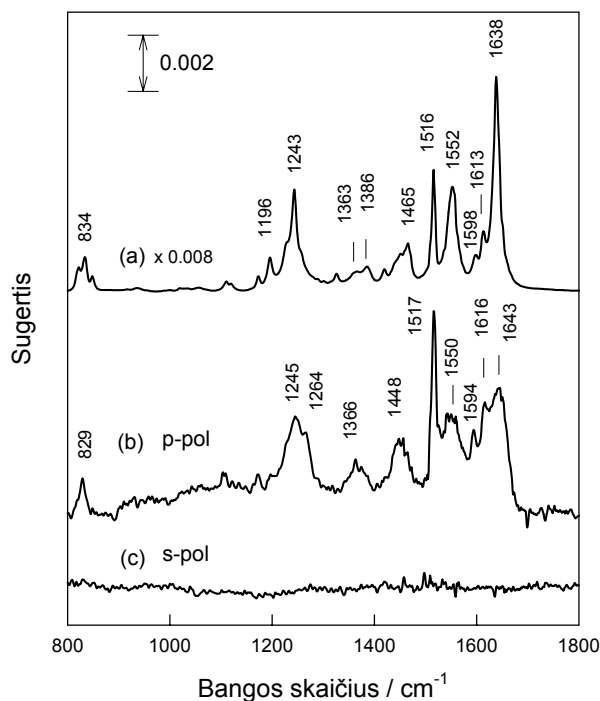
5.1. Monosluoksnių struktūros tyrimas atspindžio-sugerties infraraudonosios spektroskopijos metodu



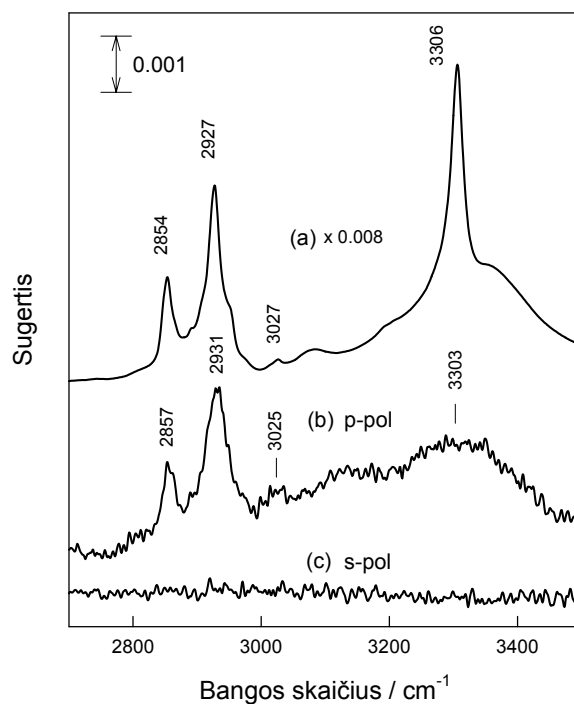
4 schema. Tirtų junginių molekulinės struktūros.

Infraraudonoji ir Ramano spektroskopijos papildo viena kitą ir todėl suteikia informacijos apie skirtingų molekulės funkcinių grupių struktūrą. Siekdami charakterizuoti amidinę jungtį (4 schema) taikėme atspindžio-sugerties FTIR metodą. Paviršiaus spektrą pavyko užregistruoti tik naudojant p-polarizuotą spinduliuotę (13 pav.). Tai rodo, kad ant Au susiformuoja tik vienas monosluoksnis, bet ne polislauksniai. Spektro interpretacija, atlikta pasinaudojant [98] darbu, pateikta 6 lentelėje. Intensyviausia juosta MOTYR junginio kieto būvio spektre yra susijusi su amidinės grupės C=O virpesiu ties 1638 cm^{-1} (13 pav. a). Santykinis juostos intensyvumas žymiai sumažėja paviršiaus spektre. Tai rodo, kad C=O ryšio kryptis artima paviršiaus lygiagretei. Gana žemas amidinio virpesio dažnis rodo, kad MOTYR

molekulės monosluoksnyje susijusios tarpusavyje stipriais vandenilniais ryšiais. Intensityvi juosta ties 1517 cm^{-1} (13 pav. b) atitinka tirozino žiedo C–C valentinį virpesį, vykstantį žiedo plokštumoje [98]. Juostos intensyvumas didesnis paviršiaus spektre, tai rodo, kad žiedo plokštuma nėra lygiagreti paviršiui, bet beveik statmena. Paanalizuokime intensyvias juostas $1243\text{--}1264\text{ cm}^{-1}$ spektro ruože. Paviršiaus spektre atsiranda intensityvi 1264 cm^{-1} juosta. Kadangi ši juosta priskiriama $\nu(\text{C–O})$ [$\nu(7a')$] virpesiui, jos intensyvumo padidėjimas siejamas su artima statmenai paviršiaus atžvilgiu grupės C–O orientacija. Amido III juostos ties 1245 cm^{-1} pusplotis paviršiaus spektre padidėja, tai rodo, kad monosluoksnyje amidinės grupės susijusios vandenilniais ryšiais, kurių energija nežymiai skiriasi (vandenilinio ryšio heterogeniškumas).



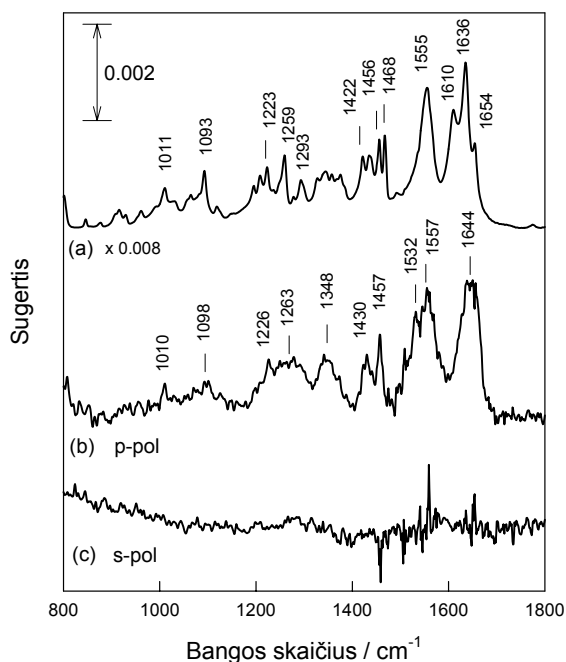
13 pav. MOTYR junginio kietoje būsenoje FTIR spektras (a) ir monosluoksniio ant Au paviršiaus atspindžio-sugerties FTIR spektrai, esant p (b) ir s (c) spindulio poliarizacijoms, $800\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ spektro srityje.



14 pav. MOTYR junginio kietoje būsenoje FTIR spektras **(a)** ir monosluoksnio ant Au paviršiaus atspindžio-sugerties FTIR spektrai, esant p **(b)** ir s **(c)** spindulio poliarizacijoms, 2700-3500 cm^{-1} spektro srityje.

Artimą lygiagrečiai C=O grupės orientaciją paviršiaus atžvilgiu patvirtina aukšto dažnio spektro srities analizė (14 pav.). Paviršiaus spektre N–H valentinio virpesio (3303 cm^{-1}) intensyvumas žymiai sumažėja, lyginant su MOTYR kieto būvio spektru. Taip pat juosta gerokai praplatėja. Tai patvirtina anksčiau nustatyta amidinės grupės vandenilinio ryšio stiprio heterogeniškumą monosluoksnyje. Simetrinio ir asimetrinio (atitinkamai, 2857 ir 2931 cm^{-1}) metileno grupės C–H valentinių virpesių dažnis aukštesnis monosluoksnyje, lyginant su MOTYR junginio spektru kietoje būsenoje KBr tabletėje. Toks dažnio padidėjimas aiškinamas silpnesne CH_2 grupių tarpusavio sąveika. Taigi

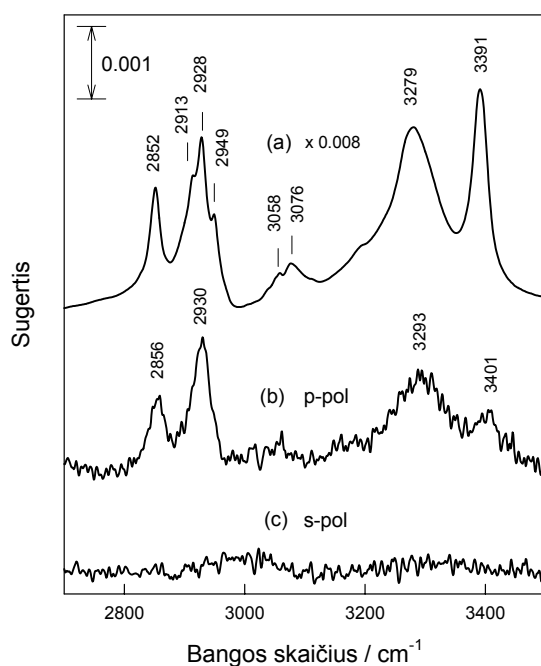
monosluoksnyje atstumas tarp metileno grupių, matomai, yra didesnis negu kietoje būsenoje.



15 pav. MOTRP junginio kietoje būsenoje FTIR spektras **(a)** ir monosluoksnio ant Au paviršiaus FTIR atspindžio-sugerties spektrai, esant p **(b)** ir s **(c)** spindulio poliarizacijoms, 800-1800 cm⁻¹ spektro srityje.

MOTRP junginio adsorbuoto ant lygaus Au paviršiaus ir kietoje būsenoje infraraudonieji spektrai palyginti 15 ir 16 paveiksluose. Kaip ir MOTYR atveju, Amido I ir Amido III juostų (atitinkamai, 1644 ir 1263 cm⁻¹) plotis žymiai padidėjęs, lyginant su kietos būsenos junginio spektru. Be to, amidinės grupės N–H valentinio virpesio smailės intensyvumas žymiai sumažėja (16 pav.). Šie duomenys patvirtina artimą lygiagrečiai amidinės grupės N–H ryšio orientaciją Au paviršiaus atžvilgiu. Amido I ir $\nu(\text{N-H})$ virpesių dažniai panašūs MOTYR ir MOTRP paviršiaus spektruose. Taigi, abiejuose monosluoksniuose molekulės susijusios panašaus stiprio vandenilniais ryšiais.

Įdomu tai, kad MOTRP monosluoksnio spektre žymiai sumažėja indolo žiedo virpesio $\nu(\text{N-H})_{\text{ind}}$ ties 3401 cm^{-1} (6 lentelė) juostos stipris (16 pav.). Šie duomenys rodo, kad $(\text{N-H})_{\text{ind}}$ ryšio orientacija monosluoksnyje yra beveik lygiagreti paviršiaus atžvilgiu. Apie tai kiek stipriai indolo žiedas sąveikauja su šalia esančiomis molekulėmis galime spręsti pagal $\nu(\text{N-H})_{\text{ind}}$ dažnį. Gana aukštas virpesio dažnis monosluoksnio spektre rodo, kad indolo žiedo NH grupė sudaro silpnus vandenilinius ryšius [99].



16 pav. MOTRP junginio kietoje būsenoje FTIR spektras (a) ir monosluoksnio ant Au paviršiaus FTIR atspindžio-sugerties spektrai, esant p (b) ir s (c) spindulio poliarizacijoms, $2700\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ spektro srityje.

6 lentelė. MOTYR ir MOTRP junginių kietame būvyje ir adsorbuotų ant lygaus Au paviršiaus infraraudonosios sugerties juostų dažniai (cm^{-1}) ir priskyrimas.

Kietame būvyje	Adsorbuotas	Priskyrimas
MOTYR		
834 vid	829 vid	$\gamma(\text{CH})$, virpesys vyksta statmenai žiedo plokštumai
1111 sp	1106 sp	$\nu(\text{C-O})$
1173 sp	1172 sp	$\beta(\text{CH})$, virpesys vyksta žiedo plokštumoje
1196 vid	–	
1243 s	1245 s	Amidas III
–	1264 s	$\nu(\text{C-O}) \nu(7a')$, Amidas III
1326 sp		Amidas III
1363 sp	1366 vid	
1386 sp	1375 vid	$\nu(\text{žiedo})$
1451 vid	1448 vid	$\delta(\text{CH}_2)$
1516 s	1517 ls	$\nu(\text{žiedo})$, virpesys vyksta žiedo plokštumoje
1552 s	1550 s	Amidas II
1598 sp	1594 vid	$\nu(\text{žiedo}) \nu(8a)$ ir $\nu(8b)$ modos
1613 vid	1616 s	$\nu(\text{žiedo})$, virpesys vyksta žiedo plokštumoje
1638 ls	1643 s	Amidas I
2854 s	2857 s	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2927 ls	2931 ls	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_2)_{FR}$
3027 s	3025 s	$\nu(=\text{C-H})$, aromatinio žiedo CH
3082 s, pl	–	$\nu(=\text{C-H})$, aromatinio žiedo CH
3306 ls	3303 s, pl	$\nu(\text{N-H})$, amidinio ryšio NH
MOTRP		
1011 sp	1010 sp	$\nu(\text{žiedo})$, $\nu(\text{C-N})$

1093 vid	1098 sp	β (CH), pirolo žiedas
1223 vid	1226 vid	β (CH), ν (benzeno žiedo)
1259 s	1263 s, pl	Amidas III
1293 vid	–	
1344 vid	1348 vid, pl	Amidas III
1422 vid	–	δ (CH ₂)
1436 vid	1430 vid	δ (CH ₂), ν (benzeno žiedo)
1456 s	1457 s	δ (CH ₂)
1468 s	–	δ (CH ₂), ν (benzeno žiedo)
–	1532 s	Amidas II
1555 ls	1557 ls	Amidas II
1610 ls	–	ν (žiedo), virpesys vyksta žiedo plokštumoje
1636 ls	1644 ls, pl	Amidas I
1654 s	–	Amidas I
2852 s	2856 s	ν_s (CH ₂)
2913 s	–	ν (=C–H), aromatinio žiedo CH
2928 ls	2930 ls	ν_{as} (CH ₂), ν (CH ₂) _{FR}
3058 vid	–	ν (=C–H), aromatinio žiedo CH
3076 vid	–	ν (=C–H), aromatinio žiedo CH
3279 ls	3293 s	ν (N–H), amidinis ryšys
3391 ls	3401 vid	ν (N–H) _{ind} , indolo žiedas

Sutrumpinimai: FR, Fermi rezonansas; β , aromatinio žiedo CH deformacinis virpesys, vykstantis žiedo plokštumoje; γ , aromatinio žiedo CH virpesys, vykstantis statmenai plokštumai; ν , valentinis virpesys; ν_s , simetrinis valentinis; ν_{as} , asimetrinis valentinis; sp, silpnas; vid, vidutinis; s, stiprus; ls, labai stiprus; pl, plati;

Apibendrinant šį skyrių galima pažymėti, kad MOTYR ir MOTRP molekulės monosluosksnyje yra susijusios stipriais vandenilniais ryšiais, kurie nėra vienodo stiprio, amidinės grupės cheminė aplinka yra gana heterogeniška, o

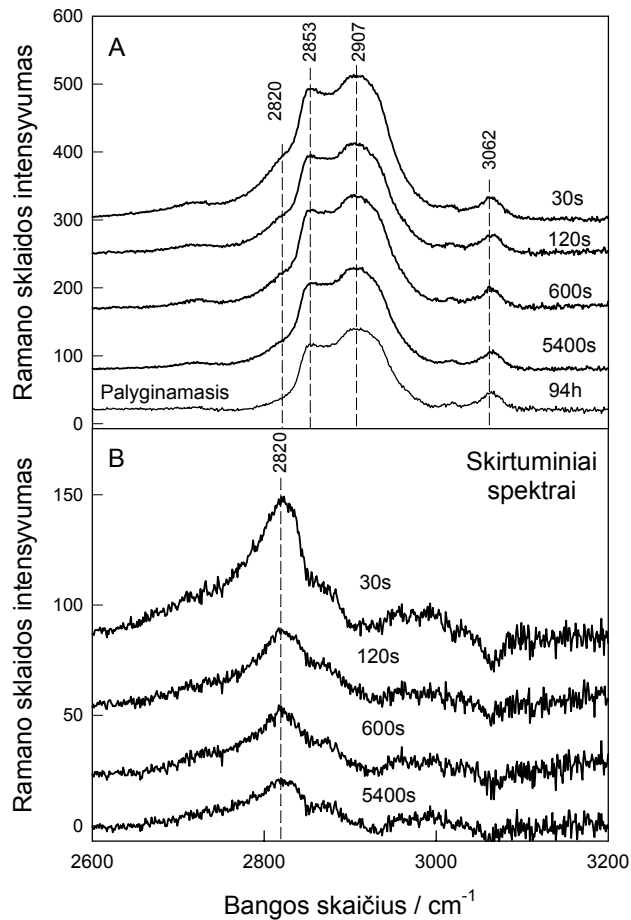
amidiniai ryšiai orientuoti kryptimi, kuri yra artima paviršiaus lygiagrečiai. Angliavandenilinės grandinės stipriai nesąveikauja viena su kita. Spektro analizė rodo, kad indolo žiedas dalyvauja silpnoje vandenilinėje sąveikoje monosluoksnyje, o $(\text{N-H})_{\text{ind}}$ ryšys nukreiptas beveik lygiagrečiai paviršiui.

5.2. Monosluoksnių formavimosi tyrimas PSRS metodu: metileno grupės sąveika su metalo paviršiumi

Organinių molekulių sąveika su metalo paviršiumi yra vienas svarbiausių klausimų paviršiaus moksle, medžiagotyroje, elektrochemijoje ir daugelyje technologinių procesų. Alkantiolio molekulių sąveiką su paviršiumi ir tarpusavyje nulemia struktūros ir savitvarkiai orientuoto monosluoksnio formavimosi greitumas. Suprantant šių sąveikų dėsningumus jos gali būti valdomos ir tokiu būdu konstruojami norimi savybių paviršiai. Tokių sąveikų tyrimams naudojami metodai ypatingai jautrūs cheminių ryšių stiprio ir geometrijos pakitimams. Vienas iš tokių metodų yra PSRS. Šiuo metodu jau anksčiau buvo gauta unikali informacija apie alkantiolių sieros atomo sąveika su metalo paviršiumi [100,101,27]. Buvo parodyta, kad C–S valentinio virpesio dažnis monosluoksnyje sumažėja per $20\text{-}40\text{ cm}^{-1}$, lyginant su tokiu pačiu junginio spektru kietoje būsenoje [101,27]. Tai susiję su elektroninio tankio C–S ryšyje sumažėjimu, sieros atomui sąveikaujant su metalu. Kai kuriais atvejais pavyko tiesiogiai užregistruoti metalo-sieros ryšio valentinį virpesį $240\text{-}290\text{ cm}^{-1}$ spektro ruože [100]. Svarbi informacija apie tvarką monosluoksnyje taip pat buvo gauta analizuojant *gaš* ir *trans* izomerus pagal C–S ir C–C valentinių virpesių juostas [101,27]. Žinoma, kad pradinėse alkantiolių monosluoksnių formavimosi stadijose angliavandenilinės grandinės turi daug *gaš* defektų. Tiriant įvairaus ilgio alkantiolių molekulių $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}]\text{SH}$ ($n=4\text{-}10, 12, 18$) chemisorbciją ant Au(111) mažos energijos elektronų difrakcijos (LEED) metodu buvo pademonstruota, kad pradinėse adsorbcijos stadijose molekulių angliavandenilinės grandinės yra lygiagrečios metalo paviršiui, t.y. guli ant metalo [102]. Tačiau iki šiol PSRS

metodu nebuvo gauta jokių duomenų apie CH₂ arba CH₃ grupių sąveiką su metalu. Giminingoje srityje, tiriant ciklinių ir tiesinių alkanų adsorbciją ant metalų (dažniausiai, pasižyminčių katalizinėmis savybėmis) paviršiaus vakuume adsorbcijos-sugerties infraraudonosios spektroskopijos ir aukštos skiriamosios gebos elektronų energijos netekimo (HREEL) spektroskopijos metodais buvo pastebėtos netikėtai žemo dažnio C–H ryšio valentinio virpesio juostos („minkštosios“ modos) [103-109]. Tokios juostos atsiradavo kai alkanų molekulės adsorbuodavosi „plokščiai“ ant metalų paviršiaus. Šių juostų prigimties teoriniai ir eksperimentiniai tyrimai įgalino padaryti išvadą, apie dipolinės sąveikos svarbą tarp molekulės C–H virpesio dipolio ir susidariusio vaizdinio dipolio metale [108]. C–H grupė taip pat gali sąveikauti su metalu, jeigu įvyksta nežymus krūvio pernešimas nuo metalo link molekulės [109].

Šiame darbe mes PSRS metodu analizavome C–H valentinių virpesių sritį tokiomis sąlygomis, kai MOTYR arba MOTRP monosluoksniai buvo formuojami trumpą laiką (10-30s), t.y. tada kai galima tikėtis, kad monosluoksniai bus netvarkingi ir galima tikėtis dalies CH₂ grupių sąveikos su paviršiumi. Bifunkciniai junginiai kuriuos tyrėme turi tikrai CH₂ grupes (4 schema) (neturi CH₃ grupių), tai žymiai palengvina spektrų interpretaciją. Mes taip pat tikėjomės, kad antra funkcinė grupė (Tyr arba indolo žiedas) stabilizuos molekulės adsorbciją „plokščiai“ ant metalo paviršiaus, kai molekulių paviršinė koncentracija maža (trumpas adsorbcijos laikas).



17 pav. MOTYR junginio adsorbuoto ant Au paviršiaus PSRS spektrai gauti išlaikant elektrodą įvairiais laiko tarpais etanoliniame 2×10^{-3} M MOTYR tirpale (A) ir skirtuminiai spektrai gauti atėmus pilno monosluosknio (išlaikius 96 val adsorbciniame tirpale) palyginamąjį spektrą. Spektrai normalizuoti pagal tirozino žiedo juostą ties 644 cm^{-1} . Spektrai gauti išdžiovinus Au/MOTYR bandinį ore. Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (20 mW), spektrų kaupimo laikas – 500s.

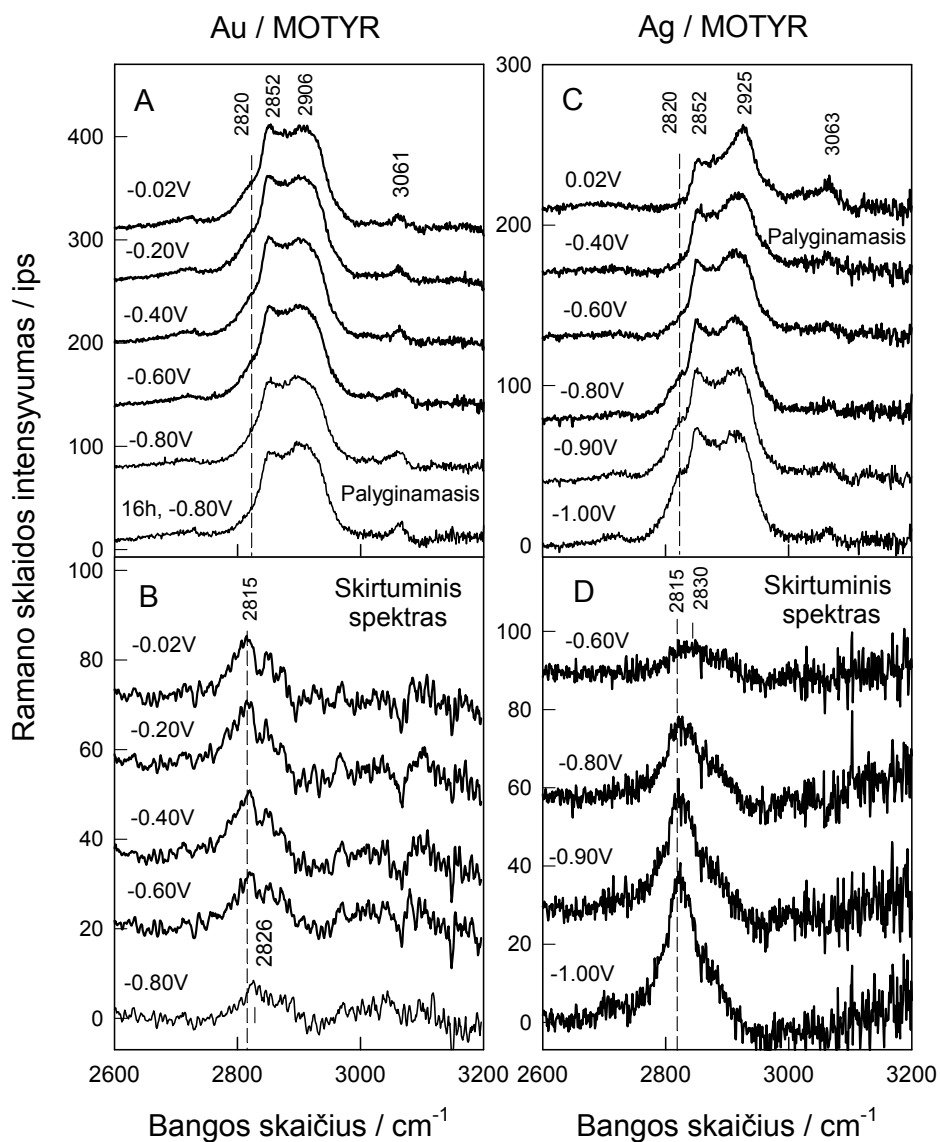
17 pav. MOTYR molekulių adsorbuotų ant Au elektrodo PSRS spektrai C–H ryšio valentinių virpesių srityje. Dvi intensyvios juostos ties 2853 ir 2907 cm^{-1} priskiriamos metileno grupių, atitinkamai, simetriniams ir asimetriniams valentiniams C–H virpesiams [100]. Plačios juostos ties 2907 cm^{-1} struktūrą įtakoja Fermi rezonansinė sąveika tarp deformacinio ir valentinio CH_2 grupės virpesių [110]. Aromatinio žiedo buvimas fazių riboje nustatome pagal 3062 cm^{-1} juostą, kuri susijusi su $\nu(\text{=C-H})$ valentiniu virpesiu. PSRS spektrų forma priklauso nuo to kiek laiko elektrodas buvo laikomas etanoliniame adsorbcijos tirpale turinčiame 2×10^{-3} M MOTYR. Bandinių, kurie buvo pakankamai trumpai laikomi adsorbciniame tirpale, PSRS spektruose matosi neįprasta žemesnio dažnio juosta ties 2820 cm^{-1} (17 pav.). Ši juosta išnyko, kai elektrodas buvo laikomas adsorbciniame tirpale pakankamai ilgai (96 val.), tiek, kad laiko užtektų kompaktiniam ir pakankamai tvarkingam monosluoksnio susiformavimui. Žinoma, kad kompaktiniai monosluoksniai formuojasi gana ilgai [100,101]. Žemesnio dažnio C–H komponentė geriau matosi skirtuminiuose spektruose, kurie buvo sukonstruoti atimant sunormintą kompaktinio monosluoksnio spektrą (elektrodas išlaikytas 96 val) (17 pav. B). Žemesnio dažnio juostos pusplotis (54 cm^{-1}) buvo gerokai didesnis negu 2853 cm^{-1} piko (28 cm^{-1}), kuris buvo įvertintas išskaidžius eksperimentinį spektrinį kontūrą į Gauso-Lorencio formos komponentes (buvo analizuojamas 30 s spektras).

Siekdami suprasti 2820 cm^{-1} juostos prigimtį atlikome potencialo ir temperatūros kitimo eksperimentus. Kintant potencialui matosi pokyčiai PSRS spektruose, kurie lengvai paaiškinami skirtuminių spektrų analizės metu (18 pav):

1) Elektrodo prigimtis įtakoja žemesnio dažnio juostos intensyvumo dydį parenkant potencialą. Au elektrodo atveju juostos intensyvumas mažėja, tuo tarpu Ag atveju didėja, kai elektrodo potencialas yra labiau neigiamesnis.

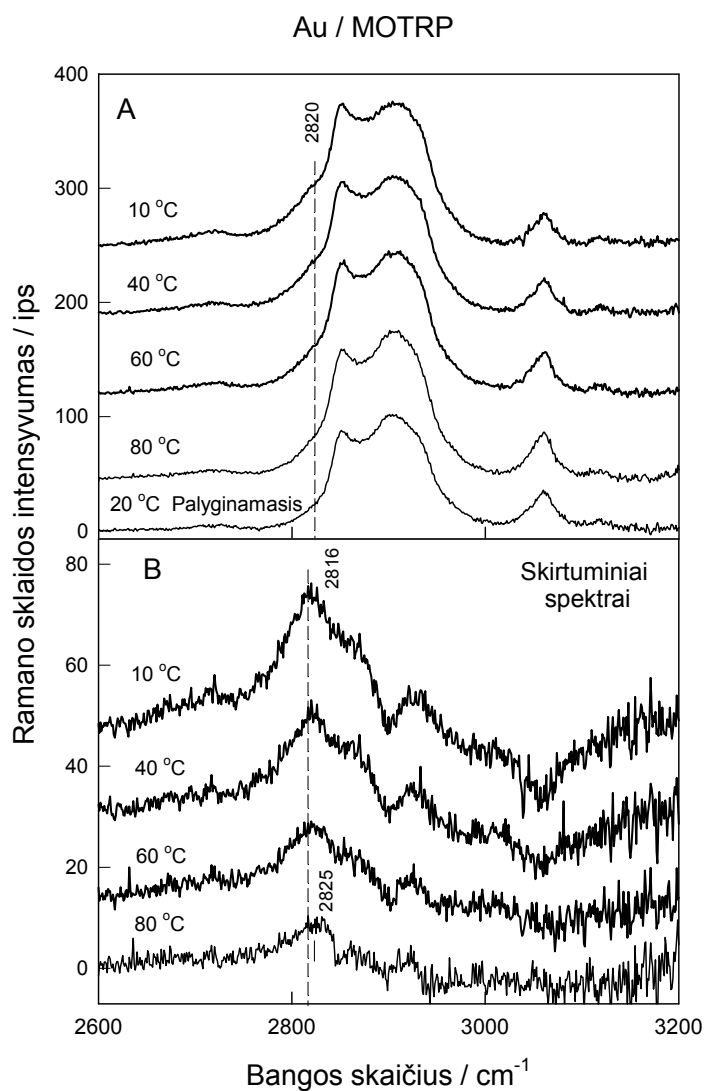
2) Žemesnio dažnio C–H juostos dažnis nežymiai priklauso nuo elektrodo potencialo.

19 pav. parodyta temperatūros įtaka PSRS spektrams. Šiuo atveju tirta Au/MOTRP sistema vandeniniame 0,01 M fosfatinio buferio tirpale (pH=7,0), turinčiame 0,1 M Na₂SO₄. Kaip ir MOTYR junginio atveju spektruose yra žemesnio dažnio juosta ties 2820 cm⁻¹. Tai rodo, kad galinės grupės prigimtis (Tyr ar indolo žiedas) neturi esminės įtakos žemesnio dažnio C–H juostai. Iš skirtuminių spektrų aiškiai matosi, kad žemesnio dažnio juostos intensyvumas mažėja, didėjant temperatūrai (19 pav. B). Be to, juostos padėtis nežymiai slenka didesnių bangos skaičių pusėn, kai temperatūra padidinama.



18 pav. MOTYR junginio adsorbuoto ant Au (A, B) ir Ag (C, D) paviršių PSRS spektrai gauti esant skirtingiems elektrodo potencialams. Skirtuminiai spektrai (B, D) gauti atėmus palyginamąjį spektrą, prieš tai jį sunorminus pagal 2905 cm⁻¹ juostą. Au ir Ag elektrodai buvo išlaikyti etanoliniame 10⁻³ M MOTYR adsorbcijos tirpale, atitinkamai 10 ir 30s. Spektrai registruoti vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na₂SO₄.

Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW),
spektrų kaupimo laikas – 300 s.



19 pav. MOTRP junginio adsorbuoto ant Au paviršiaus PSRS spektrai gauti esant skirtingoms temperatūroms (A) ir skirtuminiai spektrai (B) gauti atėmus palyginamąjį spektrą, prieš tai jį sunorminus pagal 2905 cm^{-1} juostą. Palyginamasis spektras užregistruotas po kelių temperatūros ciklų nuo $10 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Elektrodas buvo įmerktas į 10^{-3} M MOTRP tirpalą 30s. Spektrai

registruoti vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na₂SO₄. Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW), spektrų kaupimo laikas – 500 s.

Paanalizuokime C–H juostos prigimtį. Kadangi tiriami junginiai neturi CH₃ grupių, juosta turi būti susijusi su metileno grupės virpesiais. Juostos dažnis gerokai žemesnis negu „įprasto“ CH₂ grupės simetrinio valentinio virpesio dažnis, paprastai registruojamas ties 2850 cm⁻¹. CH₂ grupė įtakojama tam tikrų veiksnių, taip kad virpesio dažnis sumažėtų. *Oklejas* ir *Harris* anksčiau stebėjo panašias žemesnio dažnio juostas PSRS metodu tirdami maišytus monosluoksnius (merkaptodekantiolis/heptantiolis) ant Ag elektrodo [111]. Remdamiesi kvantinės chemijos skaičiavimais (Hartree-Fock /6-311 G(d,p) lygio) jie padarė išvadą, kad žemesnio dažnio 2819 cm⁻¹ juosta susijusi su *goš* defektais angliavandenilinėje grandinėje. Tačiau tokia interpretacija nepaaiškinamas 2820 cm⁻¹ juostos intensyvumo mažėjimas, didėjant temperatūrai mūsų eksperimentuose, kadangi *goš* defektų skaičius šiomis sąlygomis gali tik didėti. Taip pat ši interpretacija nepaaiškina juostos dažnio kitimo, kintant potencialui. Mes atlikome modelinio junginio (oktantiolio) virpesinių spektrų skaičiavimus panaudodami DFT teorijos metodą B3LYP/6-311++G(12d,p) lygyje. Skaičiavome 5 struktūrų, vienos *trans* konformacijoje ir keturių *goš* konformacijose (20 pav.) Ramano spektrus. Žemiausio dažnio intensyvi juosta atitinkanti CH₂ grupės valentinius simetrinius virpesius *trans* konformero atveju buvo stebima ties 2992 cm⁻¹ (21 pav.). Kitų konformacijų atveju juostos padėtis nesislinko žemesnių dažnių kryptimi (2 cm⁻¹ tikslumu). Tokiu būdu, vien tik *goš* defektų atsiradimas angliavandenilinėje grandinėje nepaaiškina 2820 cm⁻¹ juostos atsiradimo.

Kita C–H virpesio dažnio sumažėjimo priežastis siejama metileno grupės sąveika su metalo paviršiumi. Panašios žemesnio dažnio C–H juostos pirmą kartą buvo stebėtos tiriant angliavandenilių adsorbciją ant kataliziškai aktyvių metalų (Pt, Ru, Ni), panaudojant atspindžio-sugerties IR spektroskopijos ir HREEL spektroskopijos metodus [103,104]. Žymus virpesio dažnio

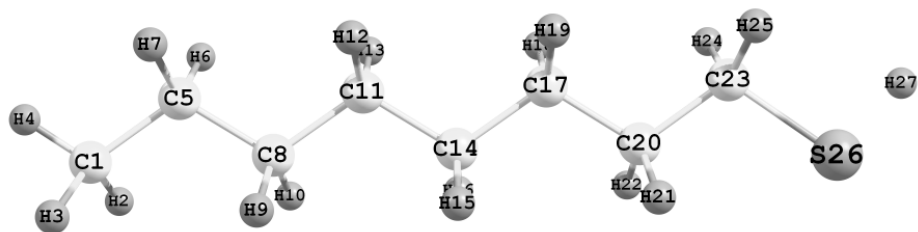
sumažėjimas (daugiau nei 400 cm^{-1} Ru atveju) buvo aiškinamas dipolio – vaizdinio dipolio metale sąveika. Analizuojant cikloheksano adsorbuoto ant Ni, Pt ir Cu virpesinius spektrus buvo padaryta prielaida, kad tarp C–H grupės ir metalo susidaro vandenilinis ryšys [105-107]. Ilgos grandinės n-alkanų (tetratetrakontanas, n-C₄₄H₉₀) adsorbcijos ant Ag(111) ir Au(111) metalų tyrimuose atspindžio-sugerties IR spektroskopijos metodu žemesnio dažnio juostos buvo nustatytos $2814\text{-}2817\text{ cm}^{-1}$ srityje [108,112]. Virpesio dažnio sumažėjimas buvo aiškinamas sąveika tarp indukuoto dipolio ir dipolio vaizdo metale. Neseniai buvo atkreiptas dėmesys, kad žemesnio dažnio juostos atsiradimui gali turėti įtakos nežymus krūvio pernešimas nuo metalo link adsorbuotos molekulės [109]. Reikia atkreipti dėmesį, kad $2814\text{-}2817\text{ cm}^{-1}$ spektro intervalas, kuriame buvo stebėtos žemo dažnio juostos adsorbuojantis alkanams ant Au ir Ag paviršių vakuume [108,112] labai artimas spektrinei sričiai, kurioje mes registruojame žemo dažnio juostą PSRS metodu. Šiame darbe pateikti eksperimentiniai rezultatai rodo, kad C–H ryšio virpesio dažnis sumažėja dėl CH₂ grupių kontakto su metalo paviršiumi:

1) Žemesnio dažnio juostos intensyvumas priklauso nuo potencialo ir nuo elektrodo prigimties; Ag elektrodo atveju juostos intensyvumas visada didėja neigiamėjant potencialui.

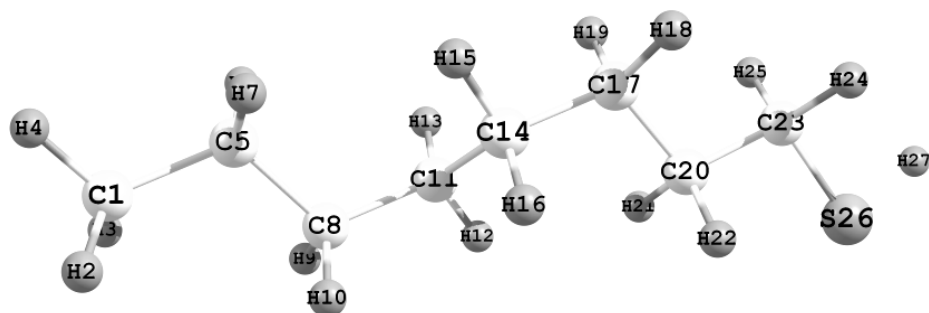
2) Juostos dažnis priklauso nuo potencialo, tai rodo, kad kinta CH₂ grupių sąveika su metalu.

3) Juostos intensyvumas mažėja, o dažnis didėja, didėjant temperatūrai. Dažnio didėjimas rodo, kad silpnėja CH₂ grupių sąveika su metalu (virpesio dažnis tampa artimesnis „įprastam“).

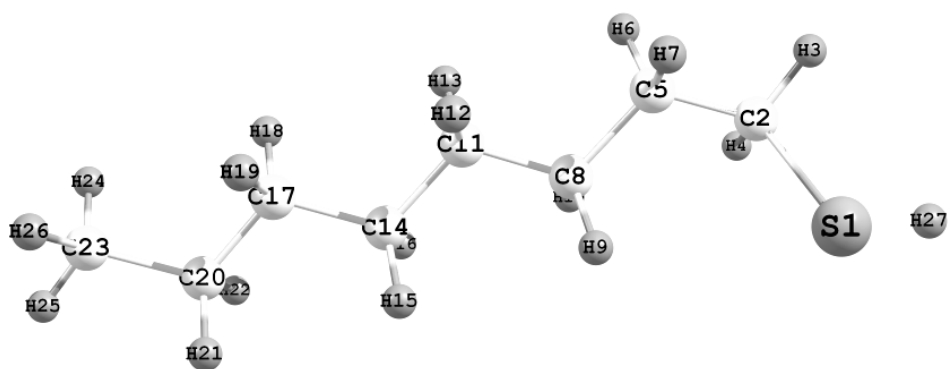
Nesenai, panašias žemesnio dažnio C–H juostas mes stebėjome tirdami bombicino tipo peptidų darinių adsorbciją ant Ag elektrodo PSRS metodu, esant pakankamai neigiamiems elektrodo potencialams [113]. Taigi, C–H ryšio valentinio virpesio dažnio sumažėjimas yra gana bendras reiškinys ir gali būti svarbus analizuojant PSRS metodu alkantiolių, alkanų ir biomolekulių sąveiką su metalais.



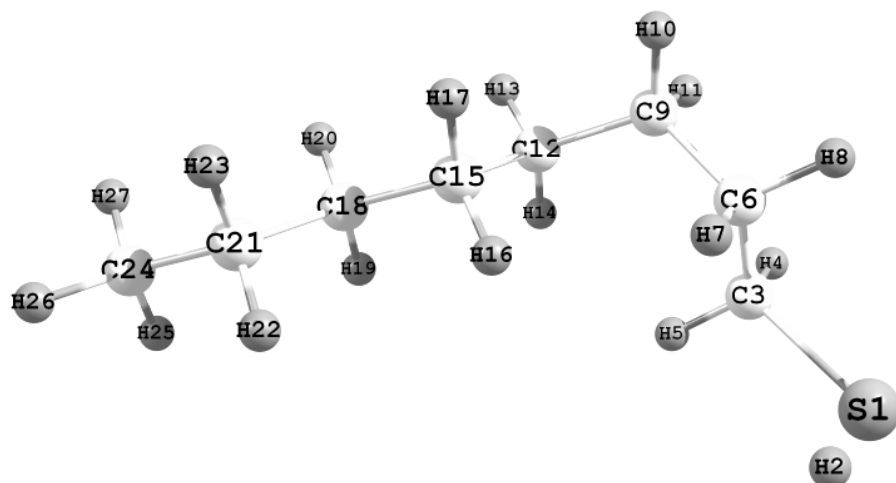
Struktūra 1 (*trans* konformēras)



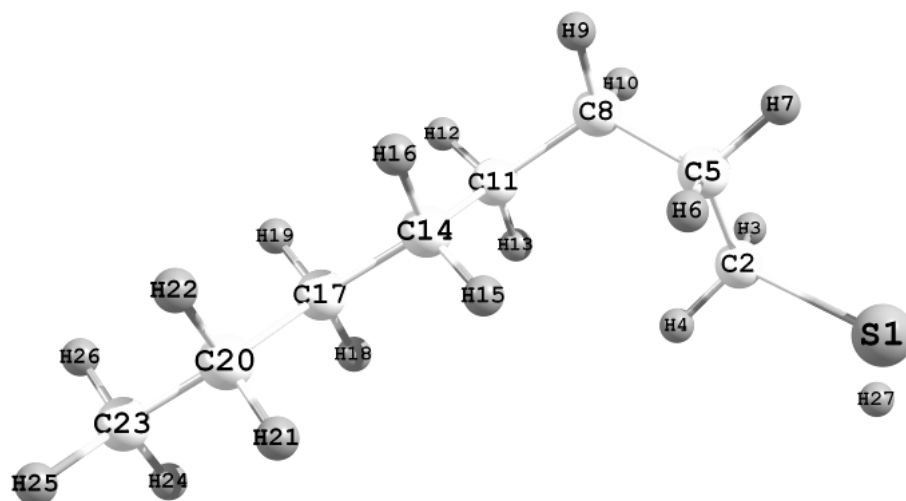
Struktūra 2 (*goš* konformēras)



Struktūra 3 (*goš* konformēras)

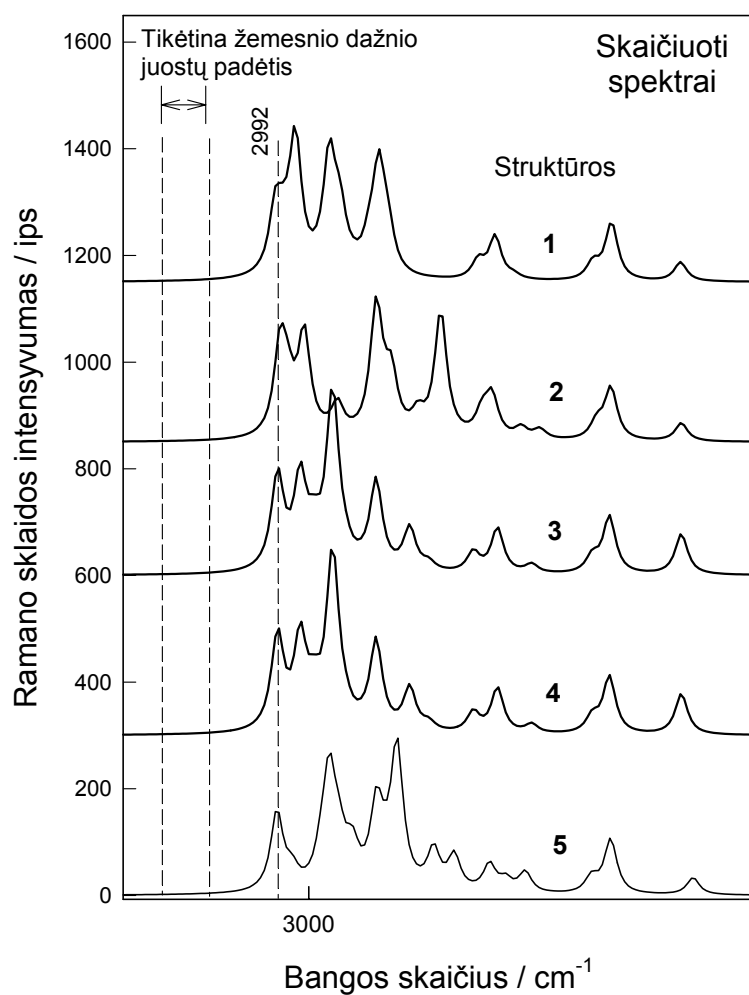


Struktūra 4 (goš konformeras)



Struktūra 5 (goš konformeras)

20 pav. Optimizuotos *trans* (1) ir *goš* (4-5) konformerų struktūros, naudotos Ramano spektrų skaičiavimams kvantinės chemijos metodu DFT B3LYP/6-311++G(2d, p).



21 pav. Modelinio junginio, oktantiolio *trans* (**1**) ir *goš* (**2-5**) konformerų skaičiuotas Ramano spektras C–H jungties valentinių virpesių srityje.

Apibendrinant šį skyrių galima pažymėti, kad PSRS metodu tiriant MOTYR ir MOTRP monosluoksnius suformuotus trumpai laikant adsorbciniame tirpale (10-30 s), pirmą kartą užregistruota juosta, susijusi su CH₂ grupėmis, kurios tiesiogiai sąveikauja su metalo paviršiumi. Juostos parametrų kitimas nuo

potencialo, temperatūros ir elektrodo prigimties (Au arba Ag) parodė, kad juostos atsiradimui būtinas tiesioginis metileno grupių kontaktas su metalu. Dėl sąveikos su paviršiumi C–H ryšio valentinio simetrinio virpesio dažnis sumažėja nuo 2850 cm^{-1} iki $2820\text{--}2830\text{ cm}^{-1}$. Žemesnio dažnio C–H juostos registravimas PSRS spektruose atveria galimybę molekuliniam lygmenyje tyrinėti organinių molekulių (tame tarpe peptidų) metileno grupių sąveikas su metalo paviršiumi vandeninėje terpėje.

5.3. Indolo žiedo sąveikos su sidabro elektrodo paviršiumi pradinėje monosluoksnių formavimosi stadijoje tyrimas PSRS metodu

Dėl svarbios biologinės funkcijos stabilizuojant tretinę baltymų struktūrą indolo žiedo (2 pav.) virpesiai paskutiniu metu intensyviai tiriami, nustatyti svarbūs konformacijos ir vandenilinės sąveikos stiprio spektriniais žymekliai. Žymiai mažiau dėmesio buvo skirta žiedo sąveikai su metalu. PSRS metodu tiriant Trp aminorūgšties sąveiką su Ag nanodalelėmis nustatyta, kad pagrindiniai adsorbcijos centrai yra karboksilo arba amino grupės [114], nebuvo stebėta tiesioginės žiedo sąveikos su metalu. Iki šiol nepavyko gauti spektrinių įrodymų apie galimą indolo žiedo sąveiką. Tai gali būti susiję su anksčiau tyrimams naudotų molekulių struktūra. Šiame darbe tirtas junginys MOTRP (4 schema) pasižymi keliais adsorbciniais centrais (S atomas, amidinė grupė) ir kaip buvo parodyta anksčiau aptartame skyriuje, sąveikauja su metalu CH_2 grupėmis, jeigu monosluoksnių formavimo laikas pakankamai trumpas (10-30 s). Todėl buvo tikimasi, kad šiomis sąlygomis MOTRP molekulės indolo žiedas galėtų tiesiogiai sąveikauti su metalu.

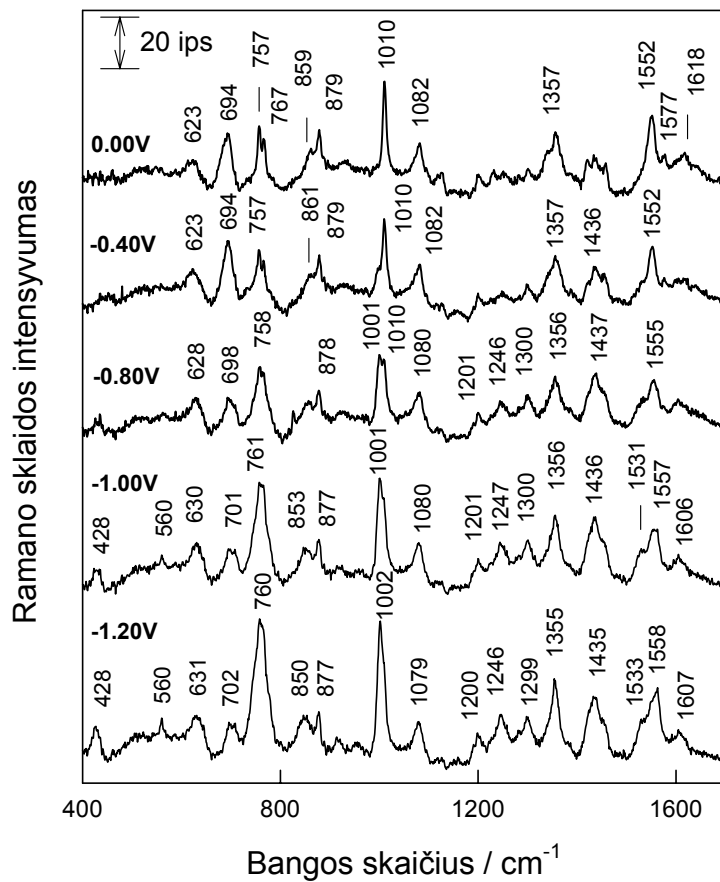
MOTRP monosluoksnių, kuris buvo suformuotas išlaikant elektrodą 10 s etanoliniame 10^{-3} M MOTYR tirpale, PSRS spektrai pateikti 22 pav. Esant elektrodo potencialui 0,00 V spektre vyrauja 1010 cm^{-1} juosta W16 susijusi su benzeno ir pirolo žiedo kvėpuojamaisiais virpesiais, vykstančiais priešingomis fazėmis. Kitas aiškiai matomas indolo žiedo virpesys yra ties 757 cm^{-1} . Ši juosta priskirtina benzeno ir pirolo žiedų kvėpuojamiesiems virpesiams

vykstantiems toje pačioje fazėje (W18). Abu virpesiai, W16 ir W18 yra simetriniai, todėl gana intensyvūs. Indolo žiedo konformacijai jautrus W3 virpesys [$\nu(\text{C2}=\text{C3})$] matomas ties 1552 cm^{-1} . W3 žymeklis siejamas su C3 atomo virpesiu, kurio dažnis priklauso nuo anglies sukimosi kampo (χ) apie $\text{C2}=\text{C3}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha$ dalį (sukimasis vyksta apie $\text{C}\beta-\text{C3}$ jungtį). Smailė ties 879 cm^{-1} (W17) jautri indolo žiedo vandenilinės saveikos dalyvaujant NH grupei stipriui. Plačios juostos ties 623 ir 694 cm^{-1} susijusios su MOTRP molekulės C–S ryšio valentiniu virpesiu. Šios modos dažnis priklauso nuo *gaš/trans* izomerizacijos C–C–S molekulinėje grupėje. Didesnio dažnio virpesys atitinka *trans* konformerą.

Negiamėjant potencialui spektrai akivaizdžiai kinta:

- 1) Indolo žiedo juosta W16 praplatėja, atsiranda dubletas;
- 2) Indolo žiedo juosta W18 praplatėja ir jos santykinis intensyvumas žymiai išauga;
- 3) W3 juostos dažnis padidėja iki 1558 cm^{-1} (esant $-1,20\text{ V}$ potencialui);
- 4) Santykinis 623 ir 694 cm^{-1} C–S juostų intensyvumas ir šių virpesių dažniai kinta.

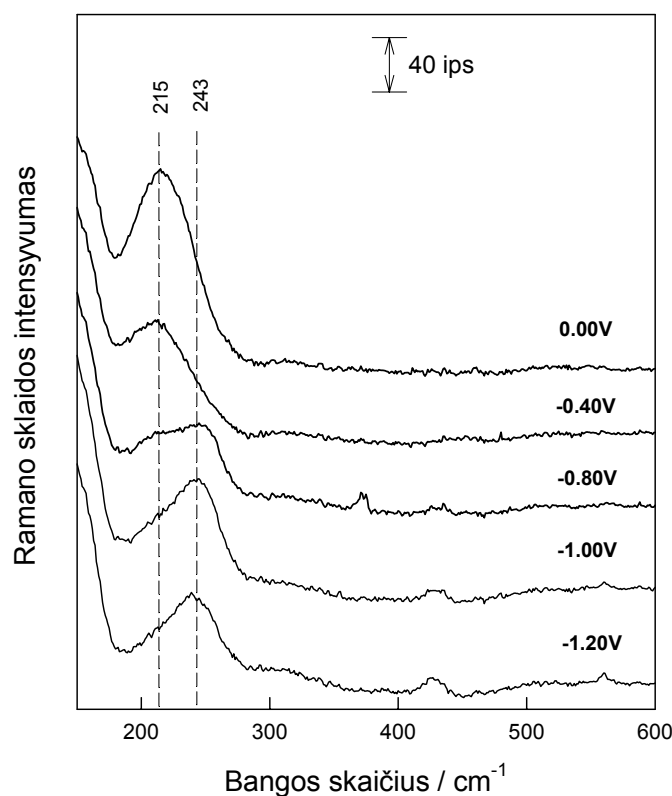
Šiuos kitimus detaliau analizuosime vėliau. Panagrinėkime kaip kinta žemo dažnio PSRS spektrai (23 pav.). Šioje srityje ($150-600\text{ cm}^{-1}$) vyksta svarbūs metalo-ligando virpesiai. Galima išskirti dvi plačias virpesines modas (215 ir 243 cm^{-1}), kurių intensyvumas kinta priešingai neigiamėjant elektrodo potencialui.



22 pav. MOTRP junginio adsorbuoto ant Ag paviršiaus PSRS spektrai $400\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ spektro ruože gauti esant skirtingiems elektrodo potencialams. Elektrodas buvo 10 s įmerktas į etanolinį 10^{-3} M MOTRP tirpalą. Spektrai registruoti vandeniniame $0,01 \text{ M}$ fosfato buferiniame tirpale, turinčiame $0,1 \text{ M}$ Na_2SO_4 . Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW), spektrų kaupimo laikas – 500 s .

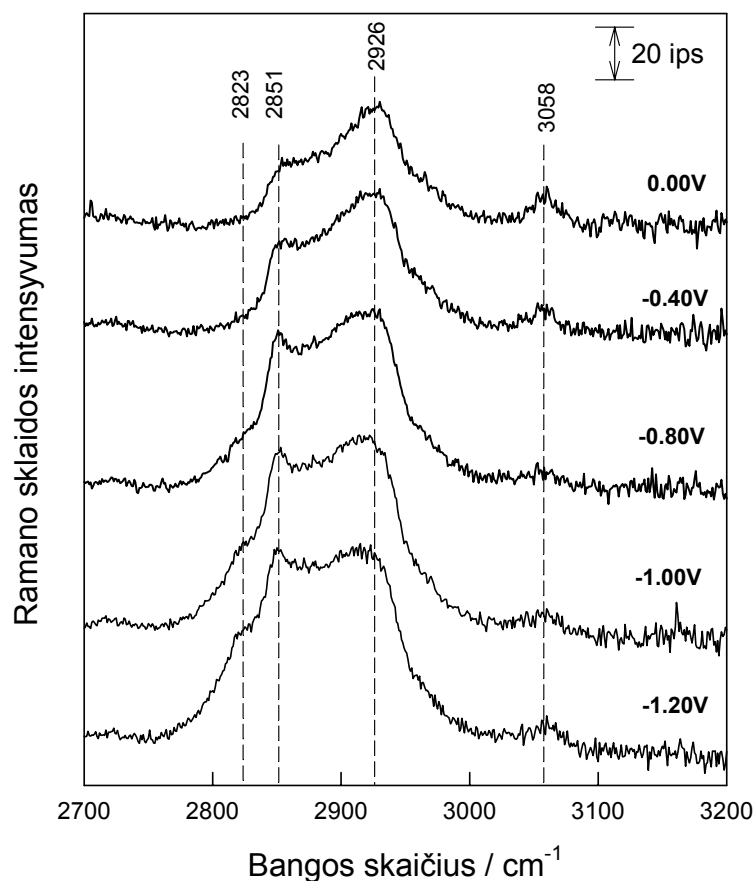
Panagrinėkime detaliau kaip kinta W16 (ties 1010 cm^{-1}) smailės parametrai, kai elektrodo potencialas tampa neigiamesnis. Šių juostų priskyrimas nėra vienareikšmis. Tačiau, turint omenyje informaciją, kuri bus pateikta vėliau šiame darbe, plati 215 cm^{-1} juosta priskirtina Ag–S ryšio valentiniam virpesiui. Neigiamėjant potencialui šios juostos intensyvumas

mažėja, kartu pradeda augti aukštesnio dažnio (243 cm^{-1}) komponentės intensyvumas. Aukštesnio dažnio juosta gali būti susijusi su kita Ag–S ryšio koordinacija (pavyzdžiui pereinant nuo monodentatinės į tridentatinę) neigiamų potencialų srityje. Alternatyviai, 243 cm^{-1} juosta galėtų būti priskirta Ag–N ryšio virpesiui (kur N – amidinio ryšio arba indolo žiedo azoto atomas). Tuo atveju, jeigu abi juostos susijusios su Ag–S ryšio virpesiu, aukštesnio dažnio komponentė rodo, kad neigiamėjant elektrodo potencialui sustiprėja Ag–S ryšio kovalentiškumas. Įdomu tai, kad esant netgi gana neigiamam potencialui ($-1,20\text{ V}$) MOTRP junginys nesidesorbuoja nuo paviršiaus, o lieka susijęs kovalentiniu ryšiu.



23 pav. MOTRP junginio adsorbuoto ant Ag paviršiaus PSRS spektrai žemo dažnio srityje ($150\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) esant skirtingiems elektrodo potencialams.

Elektrodas buvo 10 s įmerktas į etanolinį 10^{-3} M MOTRP tirpalą. Spektrai registruoti vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na_2SO_4 . Spektą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW), spektrų kaupimo laikas – 500 s.



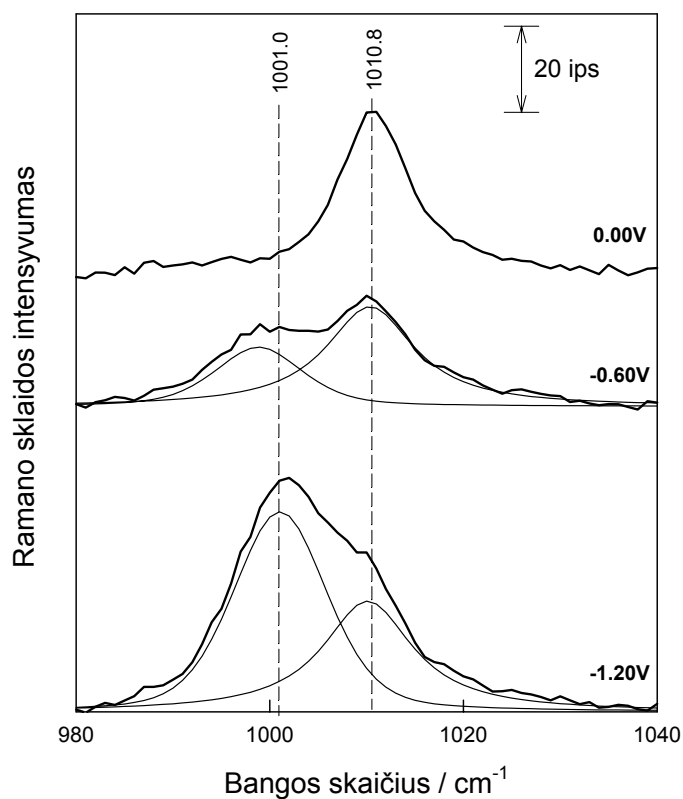
24 pav. MOTRP junginio adsorbuoto ant Ag paviršiaus PSRS spektrai aukšto dažnio C–H valentinių virpesių ruože ($2700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) gauti esant skirtingiems elektrodo potencialams. Elektrodas buvo 10 s įmerktas į etanolinį 10^{-3} M MOTRP tirpalą. Spektrai registruoti vandeniniame 0,01 M fosfato

buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na₂SO₄. Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW), spektrų kaupimo laikas – 500s

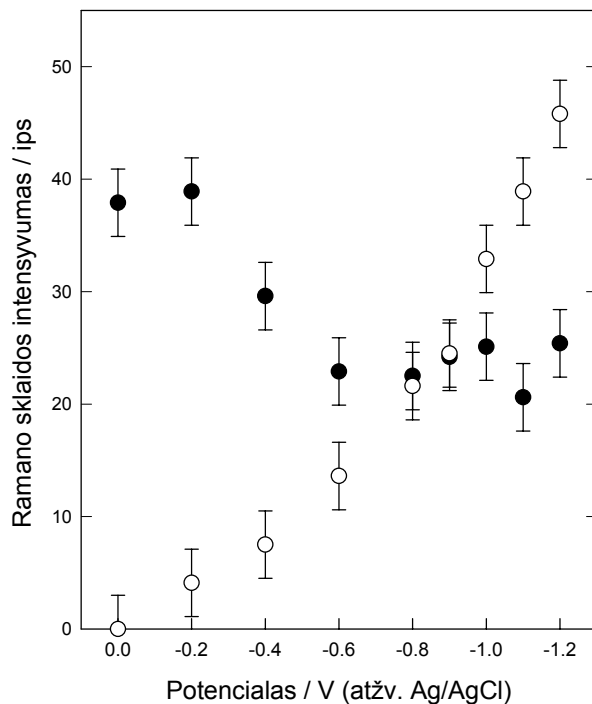
Papildomos informacijos apie monosluoksnių struktūrą gaunama analizuojant aukšto dažnio C–H valentinius virpesius 2700-3200 cm⁻¹ spektro ruože (24 pav.). Aiškiai matome, kad neigiamėjant elektrodo potencialui atsiranda žemesnio dažnio „minkšta“ C–H juosta ties 2823 cm⁻¹, kurios atsiradimo dėsnį jau aptarėme ankstesniame skyriuje. Tai rodo, kad CH₂ grupės tiesiogiai kontaktuoja su metalu, taigi galima tikėtis ir indolo žiedo sąveikos su Ag atomais.

Detalesnė charakteringos indolo žiedo modos W16, paprastai stebimos ties 1010 cm⁻¹, analizė pateikta 25 pav. Šiame paveiksle eksperimentiniai spektrai aproksimuoti Gauso-Lorento formos komponentėmis. Tokiu būdu galima tiksliai nustatyti pagrindinius juostų parametrus, dažnį, integralinį intensyvumą, piko intensyvumą ir pusplotį (juostos plotį toje vietoje kur intensyvumas siekia pusę maksimalios vertės, fwhm). Spektrų analizė rodo, kad potencialui pasiekus -0,60 V, pradinio piko ties 1011 cm⁻¹ intensyvumas sumažėja beveik dvigubai, kartu atsiranda žemesnio dažnio (999 cm⁻¹) juosta. Toliau neigiamėjant potencialui šios juostos intensyvumas auga. 1011 cm⁻¹ juostos pusplotis nežymiai didėja neigiamėjant potencialui, nuo 8,6 cm⁻¹, kai E=0,00 V iki 11,2 cm⁻¹, kai E=-1,20 V. Žemesnio dažnio komponentės pusplotis (11,4 cm⁻¹, kai E=-1,20 V) panašus kaip ir aukštesnio dažnio smailės, esant tam pačiam potencialui, tačiau didesnis negu 1011 cm⁻¹ juostos pusplotis ties 0,00 V. Žemesnio dažnio W16 modos komponentės atsiradimas spektre rodo, kad indolo žiedas sąveikauja su metalo paviršiumi, esant pakankamai neigiamiems potencialams. Atskirų komponentių intensyvumo evoliucija nuo potencialo pateikta 26 paveiksle. 1011 cm⁻¹ juostos intensyvumas mažėja potencialui neigiamėjant iki -0,60 V ir toliau mažai kinta, tuo tarpu 1001 cm⁻¹ juostos intensyvumas visą laiką didėja. Intensyvumo didėjimas gali būti susijęs ne tik su sąveikaujančių molekulių skaičiaus augimu, bet ir su orientaciniais efektais. Pagal PSRS atrankos taisyklės, spektre intensyvioji ta juosta, kurias

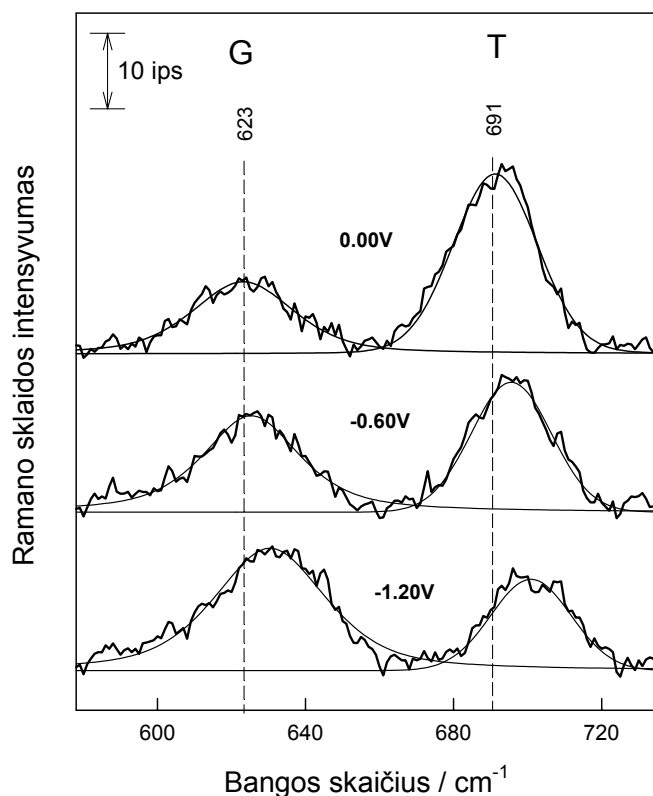
atitinkantys virpesiai vyksta statmenai paviršiui arba turi didelę statmeną paviršiui dedamąją.



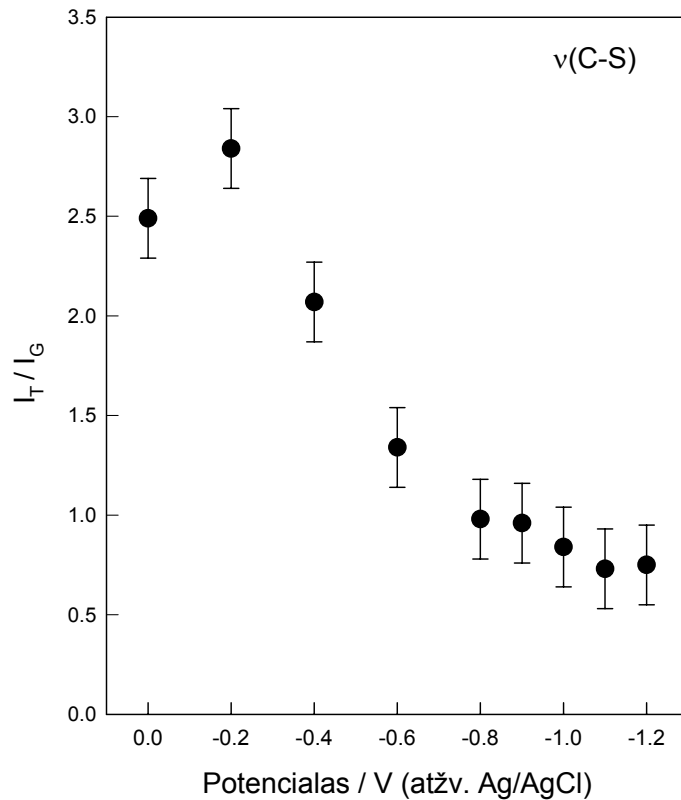
25 pav. MOTRP junginio adsorbuoto ant Ag paviršiaus PSRS spektrai indolo žiedo W16 virpesio srityje (980-1040 cm⁻¹) gauti esant skirtingiems elektrodo potencialams. Parodytos taip pat Gauso-Lorencio komponentės kuriomis buvo aproksimuotas eksperimentinis spektro kontūras. Elektrodas buvo 10 s įmerktas į etanolinį 10⁻³ M MOTRP tirpalą. Spektrai registruojami vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na₂SO₄. Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW), spektrų kaupimo laikas – 500 s.



26 pav. Indolo žiedo W16 virpesio juostos ties 1010 cm^{-1} (●) ir 1001 cm^{-1} (○) intensyvumo PSRS spektre evoliucija nuo Au elektrodo potencialo. Elektrodas buvo 10 s įmerktas į etanolinį 10^{-3} M MOTRP tirpalą. Spektrai registruoti vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na_2SO_4 . Spektą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW), spektrų kaupimo laikas – 500 s.



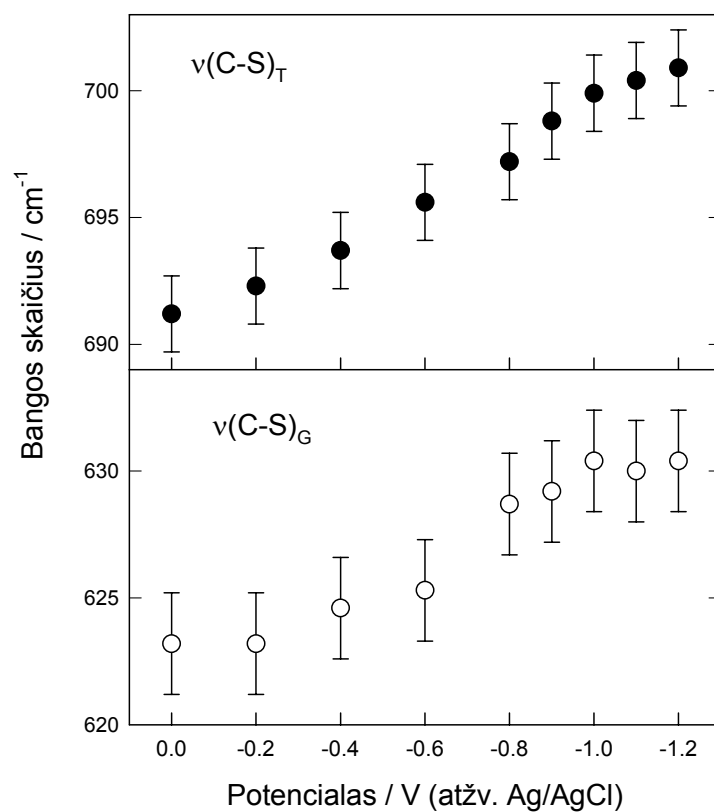
27 pav. MOTRP junginio adsorbuoto ant Ag paviršiaus PSRS spektrai C–S ryšio valentinio virpesio srityje (580-735 cm⁻¹) gauti esant skirtingiems elektrodo potencialams. Parodytos taip pat Gauso-Lorenco komponentės kuriomis buvo aproksimuotas eksperimentinis spektro kontūras. Juostos susijusios su *goš* ir *trans* konformerais pažymėtos, atitinkamai G ir T raidėmis. Elektrodas buvo 10 s įmerktas į etanolinį 10⁻³ M MOTRP tirpalą. Spektrai registruoti vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na₂SO₄. Spektą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW), spektrų kaupimo laikas – 500 s.



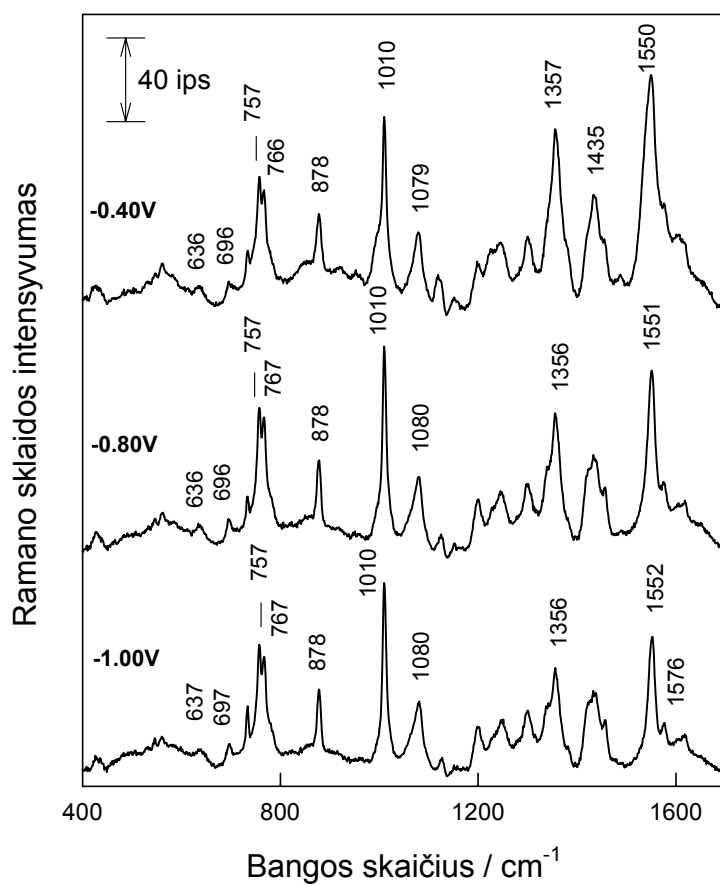
28 pav. C–S ryšio *trans* ir *goš* konformerų valentinio virpesio santykinio intensyvumo (I_T / I_G) evoliucija nuo elektrodo potencialo. Elektrodas buvo 10 s įmerktas į etanolinį 10^{-3} M MOTRP tirpalą. Spektrai registruoti vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na_2SO_4 . Spektą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW), spektrų kaupimo laikas – 500 s.

Gilesniam supratimui MOTRP molekūlės sąveikos su Ag paviršiumi analizavome C–C–S fragmento konformacijai jautrius C–S ryšio valentinius virpesius, kurie vyksta $550\text{-}735\text{ cm}^{-1}$ spektro ruože (27 pav.). Eksperimentinis spektro kontūras aprašytas dvejomis Gauso-Lorencio formos komponentėmis, kurios atitinka *goš* ir *trans* konformerų C–S ryšio valentinius virpesius.

Nustatyta, kad žemesnio dažnio komponentės (*goš*) pusplotis visada didesnis negu aukštesnio dažnio (*trans*) komponentės (atitinkamai, 32 ir 27 cm^{-1} , kai $E=0,00$ V ir 36 bei 26 cm^{-1} , kai $E=-1,20$ V). C-S juostos registravimas, rodo, kad adsorbuotoje būsenoje molekulė išlieka integrali, t.y. nesuyra netgi kai elektrodo potencialas pasiekia -1,20 V. *Trans* konformerų dalis paviršiuje mažėja, neigiamėjant potencialui, t.y. jie virsta *goš* konformeriais (27 pav.). Tokia tendencija aiškiai matosi analizuojant santykinio intensyvumo (I_T / I_G) evoliuciją kintant elektrodo potencialui (28 pav.). Tačiau kinta ne tik santykinis komponentių intensyvumas, bet taip pat ir juostų padėtis (29 pav.). Jeigu intensyvumas susijęs su adsorbuotų molekulių koncentracija paviršiuje, tai dažnis koreliuoja su C–S ryšio stipriu, kuo aukštesnis dažnis, tuo ryšys stipresnis. Taigi PSRS tyrimai rodo, kad kiek *goš*, tiek ir *trans* konformerų C–S virpesio dažnis didėja, neigiamėjant elektrodo potencialui. *Trans* konformero atveju evoliucija beveik tiesinė, tuo tarpu *goš* konformero C–S virpesio dažnis mažai kinta, kai potencialas pasiekia -0,90 V (29 pav.). C–S ryšio stiprėjimą, neigiamėjant potencialui, galima paaiškinti Ag–S ryšio silpnėjimu. Silpnėjant sidabro ir sieros sąveikai elektronų debesėlis vis mažiau nutraukiamas nuo C–S ryšio ir jis sustiprėja.



29 pav. C–S ryšio *trans* ir *goš* konformerų valentinio virpesio dažnio evoliucija nuo elektrodo potencialo. Elektrodas buvo 10 s įmerkta į etanolinį 10^{-3} M MOTRP tirpalą. Spektrai registruojami vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na_2SO_4 . Spektą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW), spektrų kaupimo laikas – 500 s.



30 pav. MOTRP junginio adsorbuoto ant Au paviršiaus PSRS spektrai 400-1700 cm^{-1} spektro ruože gauti esant skirtingiems elektrodo potencialams. Elektrodas buvo 10 s įmerktas į etanolinį 10^{-3} M MOTRP tirpalą. Spektrai registruoti vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na_2SO_4 . Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW), spektrų kaupimo laikas – 300 s.

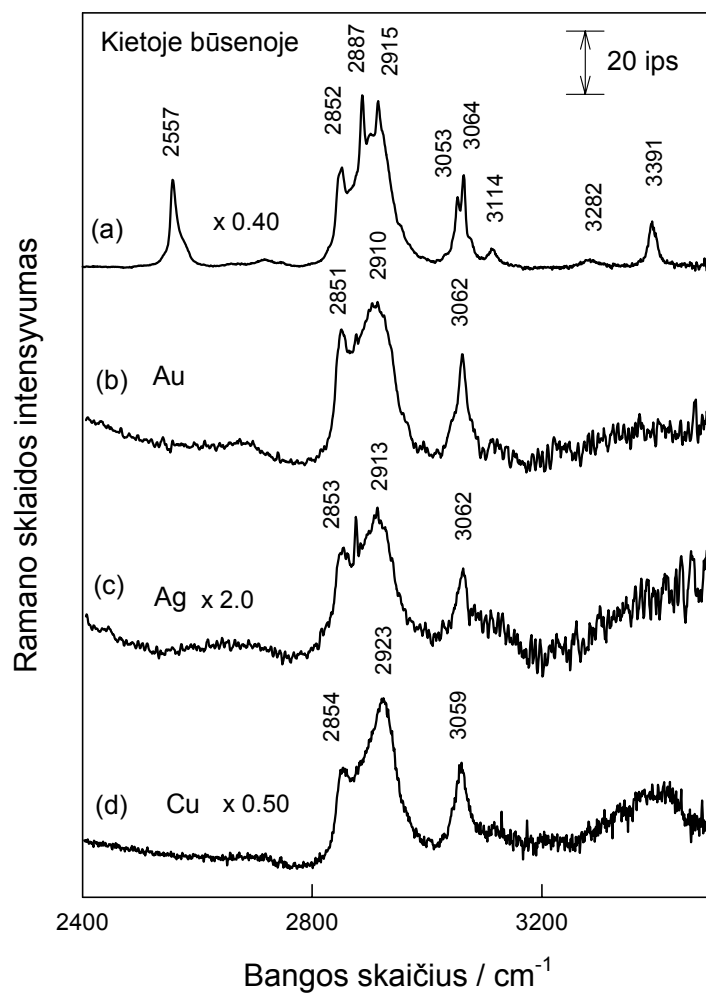
Pateikti spektriniai duomenys rodo, kad indolo žiedas sąveikauja su Ag elektrodo paviršiumi. Ar tokia sąveika vyksta ir su Au elektrodu? Siekdami atsakyti į šį klausimą atlikome analogiškus tyrimus su aukso elektrodu.

Rezultatai pateikti 30 pav. Skirtingai negu Ag elektrodo atveju, W16 juostos dažnis išliko stabilus, neigiamėjant elektrodo potencialui, taip pat W18 juostos ($\sim 757 \text{ cm}^{-1}$) pusplotis išliko nepakitęs, o W3 moda buvo stebima įprastoje vietoje (1552 cm^{-1}). Nežymius pakitimus spektre galima nustatyti, esant santykinai teigiamesniems elektrodo potencialams ($E=-0,40 \text{ V}$). Šiuo atveju W3 juosta (1550 cm^{-1}) praplatėja, o W16 modos aplinkoje galima pastebėti neintensyvią žemesnio dažnio komponentę.

Šiame skyriuje pateikti rezultatai ir jų analizė parodė, kad indolo žiedas sąveikauja su Ag elektrodo paviršiumi, esant pakankamai neigiamiems potencialams. Ta sąveika atpažįstama pagal W16 modą, kuri paprastai stebima ties 1010 cm^{-1} dažnio sumažėjimu iki $\sim 1001 \text{ cm}^{-1}$. Dėl sąveikos taip pat padidėja W18 juostos (757 cm^{-1}) santykinis intensyvumas ir padidėja W3 modos dažnis. Neigiamėjant potencialui taip pat didėja santykinis C–C–S fragmento *goš* konformerų kiekis paviršiuje ir didėja *goš* bei *trans* konformerų C–S virpesio dažnis, rodantis, kad S atomo sąveika su paviršiumi silpnėja.

5.4. Metalų prigimties įtaka bifunkcinio alkantiolio su galine indolo žiedo grupe savitvarkių monosluoksnių struktūrai.

Metalų prigimtis įtakoja savitvarkių monosluoksnių struktūrą, o taip pat funkcijas ir stabilumą. Didesnis Au atomų skersmuo gali padidinti atstumą tarp gretimų S atomų monosluoksnyje, tuo tarpu Cu paviršiaus polinkis greitai oksiduotis komplikuoja monosluoksnių integralumą, kadangi oksidu padengtose vietose formuojasi kitos adsorbcinės struktūros. Siekdami suprasti molekuliniam lygmenyje metalo prigimties įtaką bifunkcinių savitvarkių monosluoksnių struktūrai, mes suformavome MOTRP junginio savitvarkius monosluoksnius ant Au, Ag ir Cu elektrodų ir ištyrėme juos PSRS metodu.



31 pav. MOTRP junginio kietoje būsenoje ir adsorbuoto ant Au, Ag, bei Cu paviršiaus PSRS spektrai aukšto dažnio (2400-3400 cm⁻¹) spektro ruože. Elektrodai buvo įmerkti etanoliniame 10⁻³ M MOTRP tirpale ilgiau negu 16 val. Spektrai registruoti vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na₂SO₄, esant elektrodo potencialui -0,800 V. Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW).

MOTRP junginio, adsorbuoto ant Au, Ag ir Cu elektrodų PSRS spektrai palyginti 31-34 paveiksluose, o juostų interpretacija pateikta 7 lentelėje. Siekdami giliau suprasti adsorbuoto MOTRP paviršiaus sustiprintą Ramano spektrą atlikome modelinio junginio Cu₃-MOTRP (35 pav.) virpesinio spektro skaičiavimus kvantinės chemijos metodais. Skaičiavimų rezultatai apibendrinti 8 lentelėje. Interpretuodami eksperimentinius spektrus naudojomes kitų autorių darbais [115,116] ir mūsų atliktais modelinio junginio virpesinio spektro skaičiavimais.

Intensyvi smailė kieto MOTRP junginio Ramano spektre (31 pav.) ties 2557 cm⁻¹ priskirtina valentiniam S–H ryšio virpesiui. Ši smailė pranyksta monosluoksnių suformuotų ant Au, Ag ir Cu elektrodų spektruose. Tai rodo, kad MOTRP junginiui sąveikaujant su metalu, nutrūksta S–H ryšys. Paviršiaus spektruose vyrauja intensyvios ir gana plačios juostos ties ~2851-2854 ir 2910-2923 cm⁻¹, susijusios su valentiniais metileno grupių C–H ryšio atitinkamai, simetriniais [v_s(CH₂)] ir asimetriniais [v_{as}(CH₂)] virpesiais (7 lentelė). Asimetrinio virpesio dažnis priklauso nuo elektrodo prigimties, mažiausias Au elektrodo atveju (2910 cm⁻¹), o didžiausias monosluoksniu suformuoto ant Cu elektrodo spektre (2923 cm⁻¹). Skirtinga juostos padėtis atspindi sąveikos tarp gretimai esančių metileno grupių ypatumus. Juostos v_{as}(CH₂) dažnis didėja eilutėje Au > Ag > Cu, ta pačia kryptimi mažėja atomų radiusas, todėl dažnio kitimas gali būti susijęs su sąveikos tarp angliavandenilinių grandinių stiprėjimu. Reikia pažymėti, kad spektro ruože 2880-2930 cm⁻¹ pasireiškia Fermi rezonansinė sąveika tarp CH₂ grupės deformacinio virpesio virštonio ir valentinio C–H virpesio. Gali būti, kad paviršiaus spektruose kinta 2887 ir 2915 cm⁻¹ juostų, aiškiai matomų kieto MOTRP spektre, santykiniai intensyvumai. Aromatinio žiedo C–H ryšio valentinio virpesio ν(=C–H) dažnis ties 3062 cm⁻¹ mažai priklauso nuo elektrodo prigimties.

Žemo dažnio spektruose išskyrėme intensyvias ir plačias juostas, atitinkančias metalo-sieros valentinį virpesį. Stebėjimas šių juostų, kurios tiesiogiai rodo kovalentinio ryšio tarp metalo ir sieros atomo susidarymą yra

svarbus PSRS metodo pranašumas lyginant su kitais paviršiaus tyrimo metodais. Palyginus $\nu(\text{Me-S})$ modos dažnius, išsiskiria žemas $\nu(\text{Ag-S})$ virpesio dažnis (227 cm^{-1}). Tai rodo, kad Ag-S ryšys yra daugiau joninis, lyginant su Au-S ir Cu-S ryšiais. Apskaičiuotasis $\nu(\text{Cu-S})$ dažnis modeliniame junginyje aukštesnis. Tai gali būti susiję su tuo, kad modelyje metalo paviršius pakeistas tik 3 vario atomais. Tačiau, apskaičiuotasis $\nu(\text{C-S})$ dažnis tik 6 cm^{-1} skiriasi nuo eksperimentiškai nustatytos reikšmės. Taigi modelis gana tiksliai aprašo C-S ryšį, kurio valentinio virpesio dažnis dėl sąveikos su metalu sumažėja daugiau nei 50 cm^{-1} (7 lentelė), kadangi susidarant Me-S ryšiui, sumažėja C-S ryšio elektroninis tankis, ryšys susilpnėja (pailgėja) ir sumažėja $\nu(\text{C-S})$ dažnis. Iš 7 lentelės matosi, kad labiausiai susilpnėja C-S ryšys MOTRP junginiui adsorbuojantis ant Cu metalo. Indolo žiedo virpesiai monosluoksniuose ant Au, Ag ir Cu elektrodų gana panašūs, tačiau išsiskiria W16 moda, šio virpesio dažnis akivaizdžiai sumažėja MOTRP monosluoksnyje susidariusiame ant Au elektrodo (7 lentelė, 33 pav.). Viena iš dažnio sumažėjimo priežasčių gali būti stipri sąveika tarp indolo žiedų monosluoksnyje. Siekdami patikrinti šią prielaidą suformavome mišrų MOTRP:ODT monosluoksnį ant Au elektrodo ir užregistravome jo PSRS spektrą (36 pav.). Mišraus monosluoksniu spektre vyrauja C-C ryšio valentinių virpesių juostos ties 1296 , 1130 ir 1102 cm^{-1} (36 pav. a). Šios juostos yra jautrios angliavandenilinės grandinės *gaš/trans* konformacija. Mišraus monosluoksniu atveju visų trijų juostų dažniai rodo, kad angliavandenilinės molekulių grandinės yra *trans* konformacijoje. Tokiu atveju, galima tikėtis, kad ODT molekulės, būdamos ilgesnės už MOTRP junginį, sugebės atskirti sąveikaujančias MOTRP junginio indolo žiedo grupes. Skirtuminiame spektre lengvai galime atpažinti charakteringas indolo žiedo juostas (36 pav. b). Įdomu tai, kad W16 modos virpesio dažnis padidėja iki 1011 cm^{-1} , tuo tarpu Au/MOTRP struktūros spektre šios juostos dažnis buvo 1007 cm^{-1} (33 pav.). Pateikti spektriniai duomenys įrodo, kad MOTRP monosluoksnyje ant Au elektrodo indolo žiedai sąveikauja vienas su kitu π -

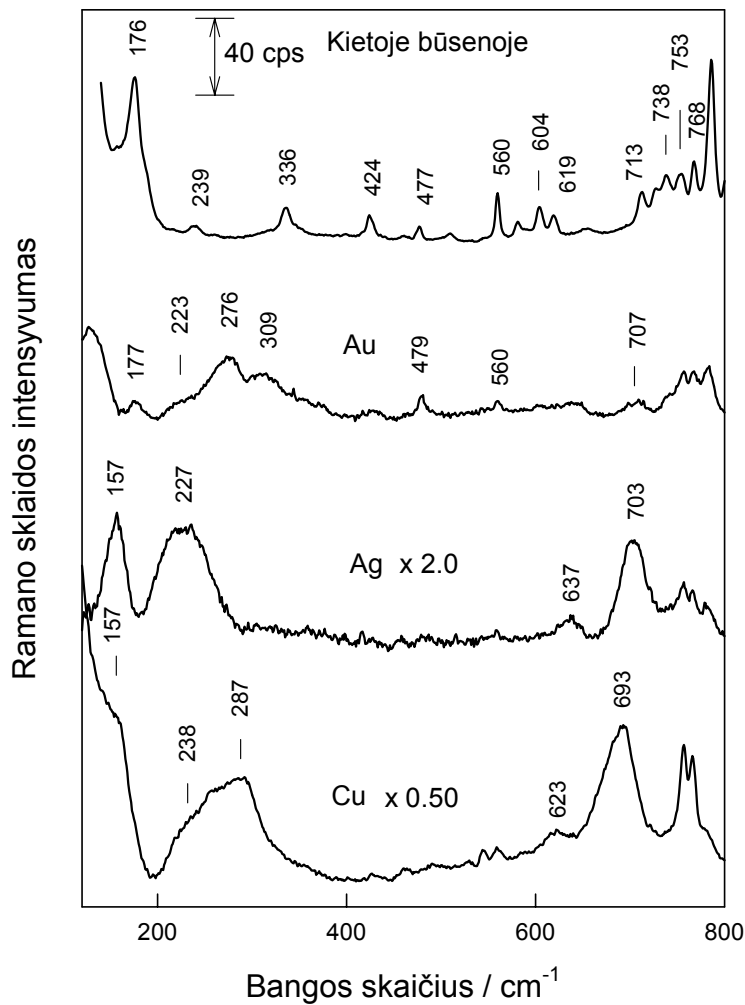
elektroninėmis sistemomis ir tą sąveiką galima nustatyti pagal W16 dažnio sumažėjimą $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$. Sąveika tarp indolo žiedų monosluoksniuose priklauso nuo metalo prigimties ir silpnėja eilėje: $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$, kadangi toje pačioje eilėje didėja W16 dažnis. Monosluoksniuose suformuotuose ant Cu elektrodo W16 dažnis (1010 cm^{-1}) tampa artimas nesąveikaujančių indolo žiedų atitinkamos modos dažniui (1011 cm^{-1}).

7 lentelė. MOTRP junginio kietoje būsenoje ir adsorbuoto ant Au, Ag ir Cu elektrodų, esant $-0,80 \text{ V}$ potencialui, eksperimentiniai Ramano sklaidos spektrinių juostų dažniai (cm^{-1}) bei skaičiuoti modelinio kompleksu $\text{Cu}_3\text{-MOTRP}$ virpesių dažniai ir priskyrimas

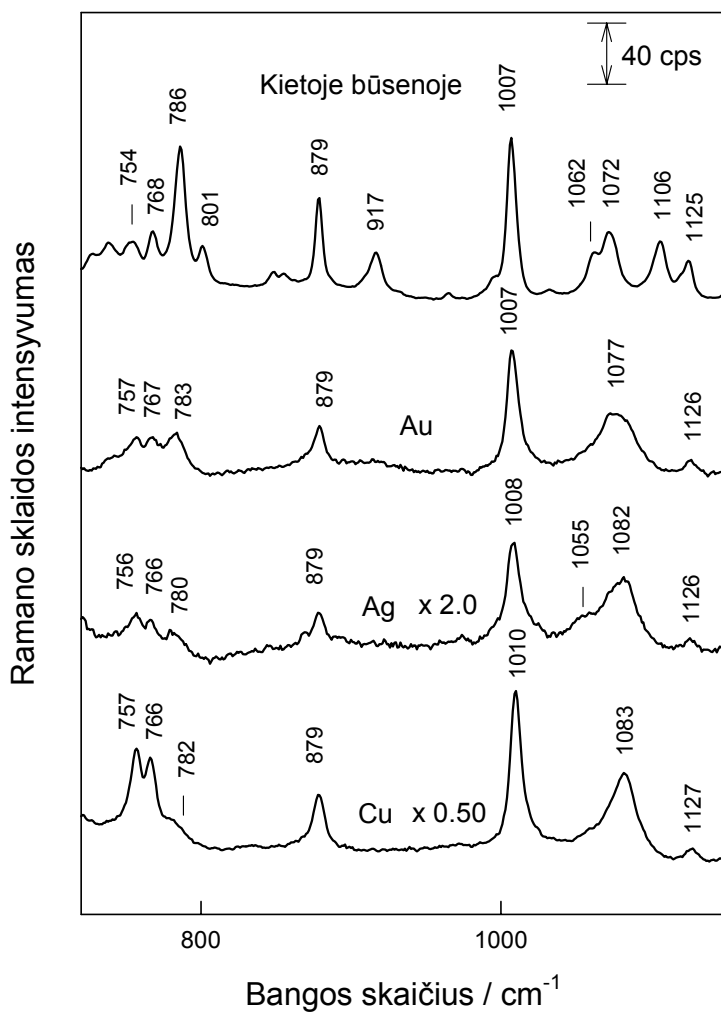
Au	Ag	Cu	$\text{Cu}_3\text{-MOTRP}$ (skaičiuotas spektras)^a	Kietoje būsenoje	Indolo žiedo modos pavadinimas	Priskyrimas^b
177	157	157	137	–	–	$\nu(\text{Me}_n)$, Metalo klasterių virpesiai (n, atomų skaičius klasteryje)
276	227	287	366	–	–	$\nu(\text{Me-S})$
635	637	623	–	–	–	$\nu(\text{C-S})_G$, <i>goš</i> konformeras
707	703	693	687	754	–	$\nu(\text{C-S})_T$, <i>trans</i> konformeras
757	756	757	767	786	W18	$\nu_s(\text{Indolas})$
767	766	766	781			
879	879	879	892	879	W17	$\nu_{12}(\text{benzenas}) + \delta(\text{NH})$
1007	1008	1010	1032	1007	W16	$\nu_s(\text{benzenas})$
1077	1082	1083	1094	1072	–	$\nu(\text{C-C})_T$, <i>trans</i> konformeras
1126	1126	1127	1150	1125	W13	$\nu_{9b}(\text{benzenas})$

1244	1243	1249	1269	1243		Amidas III ?
1301	1300	1301	1330	1299	W8	$\nu(\text{C3-C9}) + \delta(\text{NH})$
1348/ 1356	1346/ 1355	1341/ 1356	1364	1348/1 359	W7	Fermi dubletas
1437	1436	1435	1443	1440	W6	$\nu(\text{N1-C2}) + \nu(\text{C2=C3}) + \delta(\text{NH}); \delta(\text{CH}_2)$
1457	1456	1457	1485	1450	W5	$\nu_{19a}(\text{benzenas}); \delta(\text{CH}_2)$
1490	–	1491	1523	1491	W4	$\nu_{19b}(\text{benzenas}) + \delta(\text{NH})_{\text{indolas}}$
1552	1552	1551	1586	1551	W3	$\nu(\text{C2=C3})$ Pirolo žiedas
1575	1576	1577	1612	1577	W2	$\nu_{8b}(\text{benzenas})$
1619	1619	1619	1655	1619	W1	$\nu_{8a}(\text{benzenas}) + \nu(\text{N-C8})$
–	–	–	1726	1636	–	Amidas I
–	–	–	2670	2557	–	$\nu(\text{S-H})$
2851	2853	2854	3023	2852	–	$\nu_s(\text{CH}_2)$
–	–	–	3052/ 3059	2887	–	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2), \nu(\text{CH}_2)_{\text{FR}}$
2910	2913	2923	3137/ 3117	2915	–	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2), \nu(\text{CH}_2)_{\text{FR}}$
–	–	–	3166	3053	–	$\nu(=\text{C-H})$
3062	3062	3059	3187	3064	–	$\nu(=\text{C-H})$
–	–	–	3630	3282	–	$\nu(\text{N-H})$ amidas
–	–	–	3674	3391	–	$\nu(\text{N-H})_{\text{indolas}}$

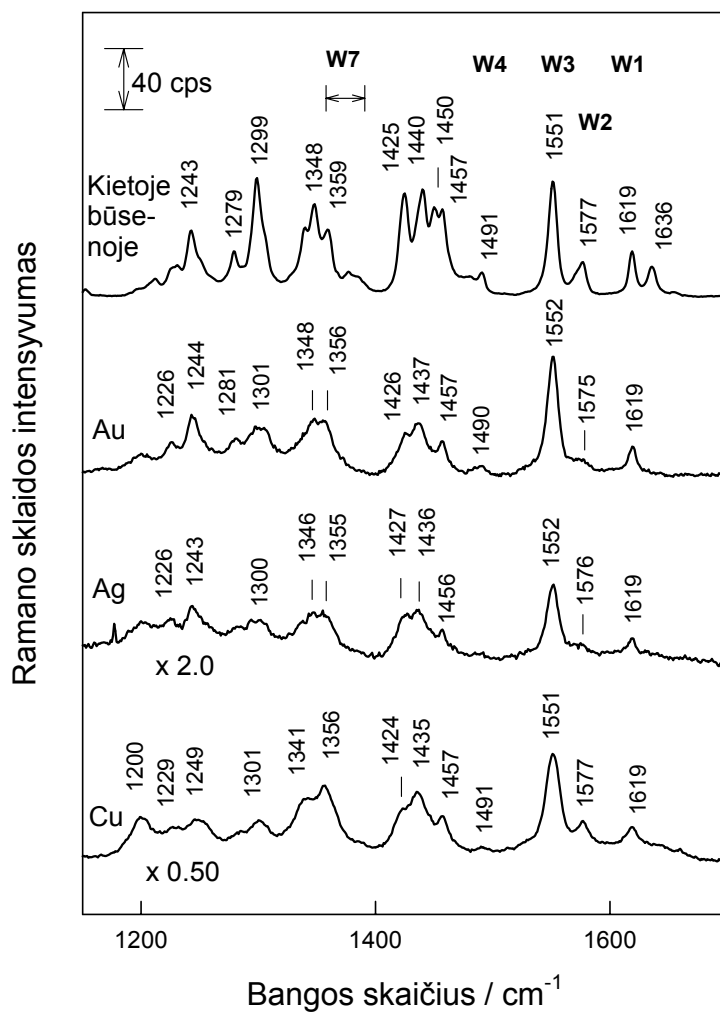
^aDažniai nekoreguoti. ^bPriskiriant virpesius buvo naudojamosi kitų autorių darbai [700, 701] ir modelinio junginio virpesinio spektro kvantocheminiais skaičiavimais. Paaiškinimai: ν , valentinis; ν_s , valentinis simetrinis; ν_{as} , valentinis asimetrinis;



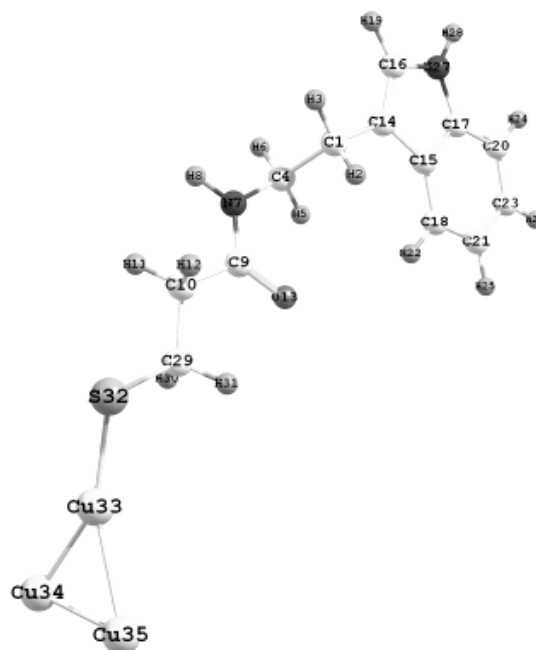
32 pav. MOTRP junginio kietoje būsenoje ir adsorbuoto ant Au, Ag, bei Cu paviršiaus PSRS spektrai žemo dažnio ($110\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) spektro ruože. Elektrodai buvo įmerkti etanoliniame 10^{-3} M MOTRP tirpale ilgiau negu 16 val. Spektrai registruojami vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na_2SO_4 , esant elektrodo potencialui $-0,800$ V. Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW).



33 pav. MOTRP junginio kietoje būsenoje ir adsorbuoto ant Au, Ag, bei Cu paviršiaus PSRS spektrai 700-1200 cm⁻¹ spektro ruože. Elektrodai buvo įmerkti etanoliniame 10⁻³ M MOTRP tirpale ilgiau negu 16 val. Spektrai registruojami vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na₂SO₄, esant elektrodo potencialui -0,800 V. Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW).



34 pav. MOTRP junginio kietoje būsenoje ir adsorbuoto ant Au, Ag, bei Cu paviršiaus PSRS spektrai 1150-1700 cm^{-1} spektro ruože. Elektrodai buvo įmerkti etanoliniame 10^{-3} M MOTRP tirpale ilgiau negu 16 val. Spektrai registruojami vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na_2SO_4 , esant elektrodo potencialui $-0,800$ V. Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW).



35 pav. Modelinio junginio Cu₃-MOTRP optimizuota struktūra ir atomų žymėjimo schema. Sieros atomas koordinuotas su trimis vario atomais.

8 lentelė. Modelinio junginio Cu₃-MOTRP skaičiuoto virpesinio spektro kvantinės chemijos metodu DFT B3LYP/6-311++G(2d,p) virpesinių modų dažniai, Ramano sklaidos intensyvumai, Ramano modų depoliarizacijos santykiai (ρ), santykiniai IR sugerties intensyvumai ir priskyrimai.

Dažnis (cm ⁻¹), nekoreguotas	Ramano sklaidos	ρ	IR sugerties intensyvumas	Priskyrimas	Pastabos
73	3	0,73	1	$\delta(\text{Cu34-Cu35-Cu33-S32})$	
137	152	0,61	1	$\delta(\text{Cu33-S32-C29})$	
148	5	0,62	1	$\delta(\text{Cu33-Cu34-Cu35})$	Vienas virpesys
173	84	0,35	1	Torsinis(S32-C29-C10) + $\nu(\text{Cu34-Cu35-Cu33})$	

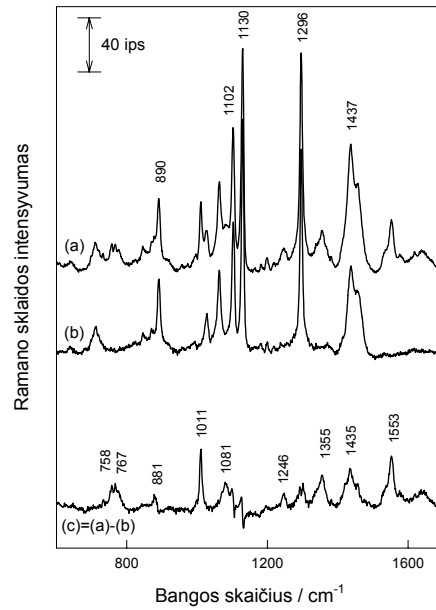
191	57	0,27	1	$\delta(\text{Cu33-S32-C29}) + \nu(\text{Cu33-Cu34-Cu35})$	
232	12	0,35	3	$\nu(\text{Cu33-Cu34-Cu35})$, pilnai simetrinis, kvėpuojamasis virpesys	Aiškus, vienas virpesys
312	465	0,35	20	$\delta(\text{S32-C29-C10})$	
366	2218	0,38	7	$\nu(\text{Cu33-S32}) + \delta(\text{S32-C29-C10})$	Aiškus Cu-S virpesys, pagrindinis
687	713	0,31	80	$\nu(\text{S32-C29}) + \nu(\text{C10-C9})$	Aiškus S-C valentines virpesys; MOTRP junginio kietoje būsenoje: 753 cm^{-1}
189	1,0	0,37	14	$\delta(\text{indolas}) \text{ oop} + \delta(\text{CCC})$ grandinė	
217	0,9	0,18	8	$\delta(\text{indolas}) \text{ oop}$	
225	0,7	0,59	4	$r(\text{C1H}_2) + r(\text{C4H}_2)$	
243	2	0,19	5	$\delta(\text{N27H}) \text{ oop}$ indolo žiedas + $\text{rock}(\text{C1H}_2)$	
285	0,7	0,75	32	$\delta(\text{N27H}) \text{ oop}$ indolo žiedas	Vienas virpesys
398	0,7	0,38	43	$\delta(\text{N27H}) \text{ oop}$ indole žiedas + $\delta(\text{indolo žiedas})$	
428	1,0	0,35	62	$\delta(\text{N7H}) \text{ oop}$ statmena N-C jungčiai	Vienas virpesys
553	5	0,19	0,3	$\delta(\text{benzenas}) \text{ ip}$	
587	0,4	0,59	6	$\delta(\text{indolas}) \text{ oop}$	
600	5	0,75	5	$\delta(\text{indolas}) \text{ ip}$	
610	3	0,26	2	$\delta(\text{C9N17})$ amido grupė + $\delta(\text{C9O})$ amido grupė	
643	1,5	0,73	0,3	$\delta(\text{indolo žiedo C-H}) \text{ oop}$	
748	1	0,64	81	$\gamma(\text{benzenas})$	Vienas virpesys
755	7	0,14	1	$\gamma(\text{C16H}) + \nu(\text{C1-C4})$	
767	30	0,13	3	$\nu(\text{benzenas})$ kvėpuojamasis (yra oop nemazai žiedo C-C) + $\text{rock}(\text{C1H}_2) + \text{rock}(\text{C10H}_2) + \text{rock}(\text{25H}_2) + \nu(\text{C-S})$	
781	5	0,17	7	$\gamma(\text{indolas})$	Vienas virpesys
785	6	0,25	0,7	$\text{rock}(\text{C1H}_2) + \text{rock}(\text{C4H}_2) + \text{rock}(\text{C10H}_2) + \text{rock}(\text{C29H}_2) \text{ oof}$	Alifatines grandines rock virpesiai oof
801	4	0,36	11	$\gamma(\text{C16H19})$ pirola žiedas	Aiški virpesio lokalizacija

802	9	0,51	1	$\gamma(\text{C16H19}) + \text{rock}(\text{C10H}_2) + \text{rock}(\text{C29H}_2) + \text{rock}(\text{C4H}_2) + \delta(\text{HSC29})$	
855	1	0,45	0,7	$\gamma(\text{benzenas})$	
870	13	0,24	2	$\delta(\text{HSC})$	
892	6	0,09	0,6	$\nu(\text{C17N27C16})_s$ [gal pirolo žiedo kvèpuojamasis] + $\nu(\text{benzenas})$	Aiški virpesio lokalizacija virpesys
927	14	0,12	6	$\nu(\text{C10-C9}) + \text{twist}(\text{C4H}_2) + \delta(\text{CSH})$	
938	0,7	0,73	1,5	$\gamma(\text{benzenas})$ oof	
977	0,18	0,66	0,15	$\gamma(\text{benzenas})$ oof	
992	0,86	0,47	3	$\text{twist}(\text{C29H}_2) + \text{rock}(\text{C10H}_2)$	
1020	21	0,27	1,6	$\gamma(\text{C4-C1})$	Vienas virpesys, labia aiskus, anksčiau nebuvo nustatytas Trp spektroskopijoje
1032	31	0,06	8	$\nu(\text{benzenas})$ if	Atitinka 1011 cm^{-1} juosta
1042	1	0,26	3	$\nu(\text{N7-C4}) + \nu(\text{C10-C9}) + \nu(\text{C29-C10}) + \nu(\text{C4-C1})$	Grandines C-C ir C-N virpesiai
1049	1	0,29	11	$\delta(\text{N27-H})$ ip + $\nu(\text{C14C16N27})_s + \text{twist}(\text{C1H}_2) + \text{rock}(\text{C4H}_2)$	
1094	5	0,21	6	$\beta(\text{C16H}) + \beta(\text{N27H})$ pirolo žiedas + $\nu(\text{C29-C10}) + \text{twist}(\text{C1H}_2)$	
1100	3	0,15	9	$\beta(\text{C16H}) + \beta(\text{N27H})$ pirolo žiedas + $\nu(\text{C29-C10})$	
1107	5	0,07	28	$\beta(\text{C16H}) + \beta(\text{N27H})$ pirolo žiedas	
1150	5	0,62	3	$\beta(\text{benzenas})$	
1153	2	0,41	11	$\text{twist}(\text{C29H}_2) + \text{twist}(\text{C10H}_2)$ oof	
1178	2	0,47	3	$\beta(\text{benzenas})$	
1209	19	0,07	56	$\text{wag}(\text{C10H}_2) + \delta(\text{N7H}) + \text{twist}(\text{C1H}_2) + \text{twist}(\text{C4H}_2)$	
1232	18	0,11	85	$\delta(\text{N27H})$ pirolo žiedas + $\beta(\text{C16H})$ pirolo žiedas + $\text{twist}(\text{C1H}_2) + \text{wag}(\text{C29H}_2) + \text{wag}(\text{C10H}_2)$	

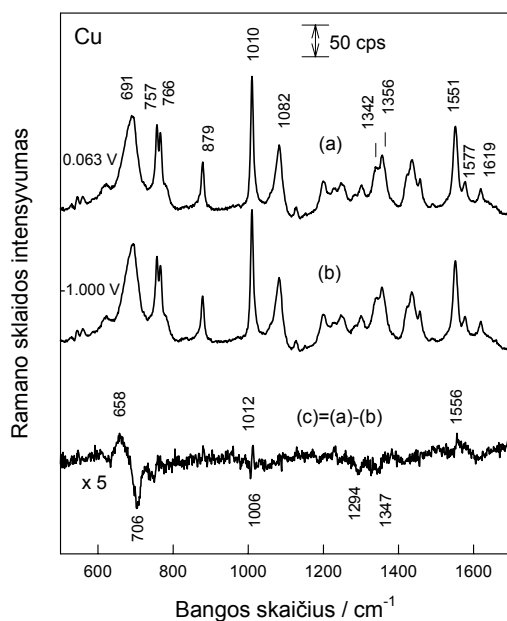
1244	4	0,17	38	v(C16N27C17)as pirolo žiedas + δ (C1H2)	
1269	5	0,75	28	wag(C29H ₂) + v(C9-N7) amide + δ (N7H) amido grupė (amidas III)	
1279	9	0,24	2	β (benzenas) + δ (N27H) ip	
1307	8	0,34	7	v(CNC) pirolo žiedas + β (C16H) pirolo žiedas + wag(C1H ₂)	
1315	4	0,64	2	twist(C10H ₂) + twist(C29H ₂)	Vien tik twist virpesiai
1330	17	0,59	6	v(C1-C14) + v(CNC) Im + wag(C1H ₂) + wag(C4H ₂)	
1340	6	0,33	10	twist(C4H ₂) + twist(C1H ₂) if	Vien tik twist virpesiai
1364	20	0,11	22	v(benzenas) + v(pirolas)	
1379	10	0,47	60	wag(C10H ₂) + v(C10-C9)	
1381	24	0,30	3	v(C14C16C15)as pirolo žiedas + twist(C1H ₂) + wag(C10H ₂) + δ (N7H) amido grupė	
1443	52	0,65	20	δ (N27H) pirolo žiedas + v(pirolas) + v(benzenas)	Turi būti jautrus H/D
1474	9	0,55	9	δ (C10H ₂) + δ (C4H ₂) + δ (C1H ₂)	Deformacinis (žirklinis)
1475	23	0,52	5	δ (C10H ₂) + δ (C4H ₂) + δ (C1H ₂)	Deformacinis (žirklinis)
1485	9	0,57	27	v(benzenas) + v(pirolas) oof + β (benzenas)	
1493	2	0,74	7	δ (C1H ₂) (pagrindinis) + δ (C4H ₂)	Deformacinis (žirklinis); Prie indolo ziedo deformacinių (žirklinių) virpesių dažnis aukštesnis
1495	5	0,51	5	δ (C29H ₂) prie S	Deformaciniai (žirkliniai)
1523	3	0,67	3	v(benzenas) + δ (N27H)	
1537	3	0,30	247	δ (N17H) + v(C9-N17) amidas II	
1586	95	0,16	13	v(C14-C16) + v(C1-C14) pirolo žiedas + v(benzenas)	
1612	28	0,18	0,1	v(indolas)	
1655	19	0,75	4	v(indolas)	yra mazai δ (NH)

					Pirola žiedo, turėtų būti jautrus NH/ND kaitai
1726	8	0,13	178	v(C9=O) + v(C9-N17) amidas I	
2670	208	0,025	3	v(S-H)	
3022	64	0,10	25	vs(C1H ₂)	Prie pat indolo žiedo
3023	189	0,02	16	vs(C10H ₂) + vs(C1H ₂) if	
3052	90	0,42	12	vas(C1H ₂) + vs(C4H ₂)	Prie indolo žiedo
3059	49	0,75	13	vas(C10H ₂)	Prie S atomo
3064	35	0,17	29	vs(C1H ₂) + vs(C4H ₂)	
3074	64	0,02	12	vs(C29H ₂) + vas(C10H ₂)	
3117	21	0,54	7	vas(C4H ₂)	
3137	30	0,59	2	vas(C29H ₂)	
3160	37	0,67	1	v(C-H) benzeno žiedo oof	
3166	153	0,59	6	v(C-H) benzeno žiedo oof	
3176	41	0,71	17	v(C-H) benzeno žiedo oof	
3187	296	0,12	17	v(C-H) benzeno žiedo ip	visi 4 benzeno žiedo C-H ryšiai
3235	107	0,32	1	v(C-H) pirola žiedo	Auksčiausias dažnis
3630	82	0,14	22	v(N-H) amido grupės	
3674	160	0,21	80	v(N-H) pirola žiedo	

Paaiškinimai: β - aromatinio žiedo plokštumoje vykstantis CH virpesys; γ - statmenai aromatinio žiedo plokštumai vykstantis CH deformacinis virpesys; ip, žiedo plokštumoje vykstantis virpesys; oof, statmenai žiedo plokštumai vykstantis virpesys; oof, priešinga faze vykstantys virpesiai; if, toje pačioje fazėje vykstantys virpesiai; wag, vėdukliniai; rock, svyrakliniai, twist, sukamieji.



36 pav. PSRS spektrai: (a) mišraus monosluoksnio ODT:MOTRP suformuoto ant Au elektrodo iš etanolinio turpalo, turinčio ODT ir MOTRP atitinkamai 0,25 ir 0,75 μM ; (b) ODT monosluoksnio ant Au elektrodo, suformuoto iš etanolinio tirpalo, turinčio 1 mM ODT; (c) skirtuminis spektras, gautas sunorminus (a) ir (b) spektrus pagal intensyviausią C–C ryšio valentinio virpesio juostą ties 1130 cm^{-1} . Elektrodai buvo išlaikomi adsorbcijos tirpaluose ilgiau nei 16 val. Spektrai registruoti vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na_2SO_4 , esant elektrodo potencialui 0,20 V. Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW), spektrų kaupimo laikas – 500 s.



37 pav. MOTRP junginio adsorbuoto ant Cu elektrodo PSRS spektrai 500-1700 cm^{-1} spektro ruože, esant 0,063 V (a) ir -1,000 V (b) elektrodo potencialams. Parodytas taip pat skirtuminis spektras (c). Elektrodai buvo įmerkti etanoliniame 10^{-3} M MOTRP tirpale ilgiau negu 16 val. Spektrai registruoti vandeniniame 0,01 M fosfato buferiniame tirpale, turinčiame 0,1 M Na_2SO_4 . Spektrą žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis – 785 nm (30 mW).

MOTRP monosluoksniai suformuoti ant Au, Ag ir Cu elektrodų yra labai stabilūs. PSRS metodu nepavyko nustatyti žymių pakitimų monosluoksnių spektruose ilgai poliarizuojant pakankamai neigiamų potencialų srityje (-1,00 - -1,200 V). (Tokia stabilizacija gali būti susijusi su vandenilinių ryšių susidarymu tarp gretimų molekulių monosluoksnyje, dalyvaujant amidinėms grupėms. Analizuojant potencialo įtaką MOTRP monosluoksnių, suformuotų ant Cu elektrodo spektrams, nustatyta, kad $\nu(\text{C-S})$, W16 ir W3 virpesiai nežymiai pasislenka (37 pav.). Skirtuminis spektras rodo, kad $\nu(\text{C-S})$ dažnis

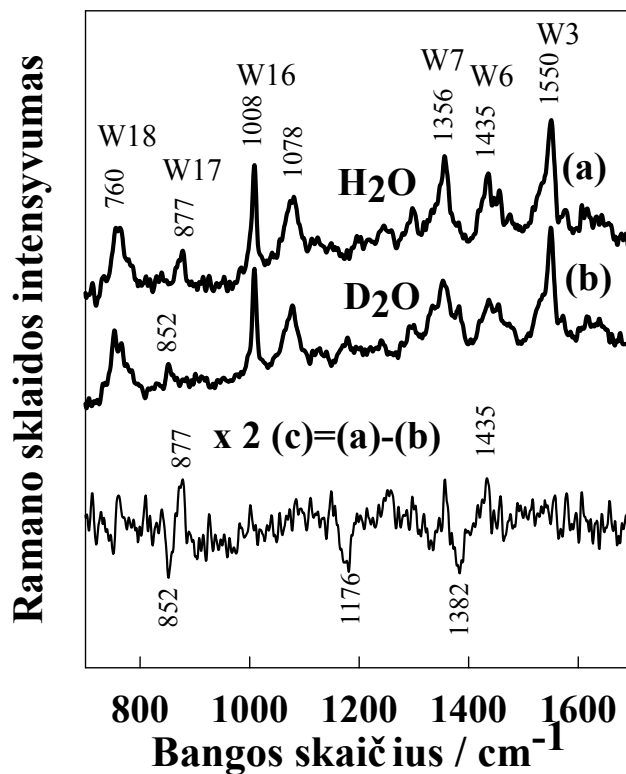
padidėja, o W16 ir W3 modų dažnis nežymiai sumažėja neigiamesnių potencialų srityje (37 pav. c).

Šiame skyriuje PSRS metodu tiriant elektrodo prigimties įtaką MOTRP monosluoksnių struktūrai nustatytos žemo dažnio metalo–sieros ryšio virpesinės juostos ties 276, 227 ir 287 cm^{-1} susijusios atitinkamai su Au–S, Ag–S ir Cu–S ryšių virpesiais. Šios juostos tiesiogiai įrodo kovalentinio ryšio tarp metalo ir sieros atomo susidarymą formuojantis MOTRP savitvarkiam monosluoksniui. Žemo dažnio juostų analizė rodo, kad labiausiai joninis yra Ag–S ryšys. PSRS eksperimentai su mišriais MOTRP ir oktadekantiolio monosluoksniais parodė, kad indolo žiedai sąveikauja vienas su kitu monosluoksnyje. Sąveika tarp indolo žiedų monosluoksniuose priklauso nuo metalo prigimties ir silpnėja eilėje: Au > Ag > Cu, kadangi toje pačioje eilėje didėja W16 dažnis. Monosluoksniuose suformuotuose ant Cu elektrodo W16 dažnis (1010 cm^{-1}) tampa artimas nesąveikaujančių indolo žiedų atitinkamos modos dažniui (1011 cm^{-1}). Tokiu būdu nustatytas spektrinis žymeklis (W16 juostos dažnio sumažėjimas $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$) signalizuojantis apie indolo žiedų tarpusavio sąveiką. Žymeklis gali būti naudojamas ne tik monosluoksnių tyrimuose, bet ir Ramano spektroskopijos metodais analizuojant sąveikas tarp biomolekulių.

5.5. Savitvarkio monosluoksniu ant aukso elektrodo indolo žiedo NH grupės in-situ tyrimas.

PSRS metodu neutraliuose vandeniniuose tirpaluose buvo tirtami savitvarkio monosluoksniu ant aukso elektrodo indolo žiedo NH grupės izotopiniai H/D mainai ir vandenilinio ryšio sąveika. Analizuojant W17 smaile H_2O ir D_2O tirpaluose, nustatyta, kad, esant $-0,70$ V potencialui vanduo lengviau pasiekia NH grupę, lyginant su $0,30$ V (atž. Ag/AgCl, 3M KCl) reikšme. W17 smailės padėties evoliucijos nuo potencialo duomenys rodo, kad NH grupės vandenilinio ryšio sąveika sustiprėja, esant pakankamai neigiamiems elektrodo potencialams.

Indolo žiedo aromatinė sistema yra santykinai hidrofobinė ir atlieka svarbias funkcijas sąveikaujant biomolekulėms su lipidų acilinėm grandinėm [117]. Indolo žiede esantis hidrofilinis centras, NH grupė (2 pav.) dalyvauja vandenilinio ryšio sąveikoje. Indolo žiedu terminuotuose savitvarkiuose monosluoksniuose NH grupės pasiekiamumas vandens molekulėmis ribojamas kompaktiškai išsidėsčiusių didelių aromatinių grupių. Šiame darbe, naudojant virpesinės spektroskopijos metodus, buvo siekiama suprasti NH grupės vandenilinės sąveikos ypatumus savitvarkiuose indolo žiedu terminuotuose monosluoksniuose. MOTRP junginio adsorbuoto ant Au elektrodo PSRS spektrai H_2O ir D_2O tirpaluose pateikti 38 pav. Dominuojančių juostų spektrai susiję su indolo žiedo viepesiais.



38 pav. PSRS spektrai indolo žiedu terminuoto SAM-io ant Au elektrodo, esant 0,30 V potencialui 0,1 M Na₂SO₄ tirpale, kuriame yra 0,01 M natrio fosfatinio buferio (pH 7,0) paruošto H₂O (a) arba D₂O (b) tirpikliuose. Taip pat pateiktas skirtuminis spektras (c). Spektrą žadinančios spinduliuotės bangos ilgis 1064 nm. Spektrai gauti palaikius elektrodą ties -0,70 V potencialu 20 min.

Indolo žiedo charakteringųjų smailių padėtys H₂O ir D₂O tirpaluose palygintos 9 lentelėje. Monosluoksnių spektruose nustatyta poslinkių kryptis ir dydis atitinka anksčiau užregistruotus indolo žiedo spektro pokyčius vandeniniuose tirpaluose [118].

9 lentelė. Dažniai, deuteracijos poslinkiai (Δ), ir virpesių priskyrimas indolo žiedu-terminuotame monosluoksnyje ant Au elektrodo 0,1 M Na₂SO₄ tirpale, turinčiame 0,01 M fosfatinio buferio ir paruoštame H₂O arba D₂O pagrindu. Elektrodo potencialas buvo 0,30 V.

Dažniai ^a (cm ⁻¹)		Δ^b (cm ⁻¹)	Žymeklis	Virpesių priskyrimas ^c
H ₂ O	D ₂ O			
1550	1550	0	W3	Pirolas $\nu(\text{C2}=\text{C3})$
1435	1382	-53	W6	Pirolas [$\nu(\text{N1}-\text{C2}=\text{C3}) + \delta(\text{NH})$] + benzenas $\delta(\text{CH})$
1356	1353	-3	W7	Indolas $\nu(\text{N1}-\text{C8})$, Fermi rezonansas
1008	1008	0	W16	Benzeno žiedo kvėpuojamasis
876	852	-24	W17	Benzenas + $\delta(\text{N1H})$
760	758	-2	W18	Indolo žiedo kvėpuojamasis

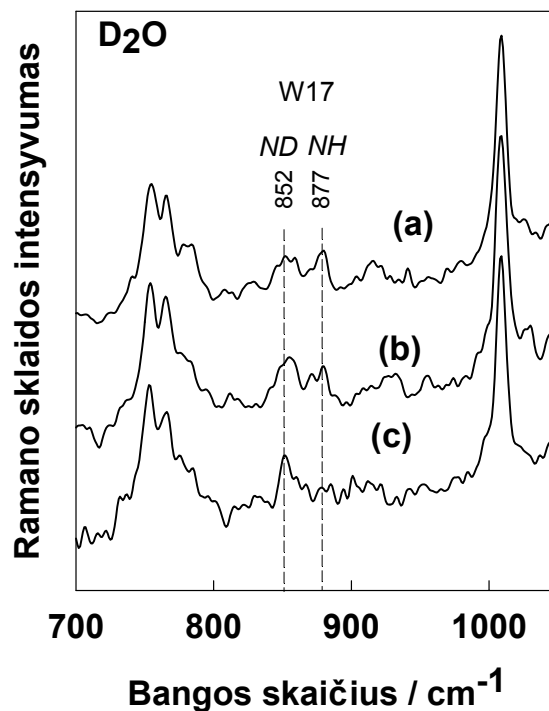
^aPSRS spektrai žadinti 1064 nm spinduliuote; ^b $\Delta = \nu(\text{D}_2\text{O}) - \nu(\text{H}_2\text{O})$; Sutrumpinimai: ν , valentiniai virpesiai; δ , deformaciniai virpesiai.

Dvi juostos eančios ties 1078 ir netoli 1445 cm⁻¹ priskiriamos atitinkamai C-C valentiniams ir CH₂ alkilinės grandinės žirkliniams svyravimams [119]. Žemo dažnio srityje galima identifikuoti Au-S valentinius virpesius ties 280 cm⁻¹ tiesiogiai parodančius aukso-sieros jungties susidarymą. Kita juosta susijusi su aukso ir sieros atomų virpesiu, registruojama netoli 180 cm⁻¹.

PSRS metodas suteikia informacijos apie tirpalo vandens molekulių įtaką indolo žiedui pagal W17 smailės susijusios su N1H grupe spektro analizę (2 pav.). W17 moda susijusi su N1–H grupės deformacinius virpesiu, todėl jos

dažnis sumažėja nuo 877 cm^{-1} H_2O tirpale iki 852 cm^{-1} D_2O . Buvo parodyta, kad šios modos dažnis mažėja stiprėjant vandenilinei sąveikai, todėl W17 moda dar vadinama vandenilinės sąveikos spektriniu žymekliu. Tačiau tiriant H/D kaitą patogiau naudoti W6 juostą, kadangi pati juosta yra intensyvesnė, o dažnių poslinkis gana didelis (9 lentelė). Tačiau indolo žiedu terminuoto monosluoksnio spektrų analizėje W6 juostą naudoti nėra patogu, kadangi toje pačioje vietoje vyksta CH_2 grupių deformaciniai (žirkliniai) virpesiai. Tiksliai skirtuminiame ($\text{H}_2\text{O} - \text{D}_2\text{O}$) spektre (38 pav. c) aiškiai matosi tiegiama W6 smailė ties 1435 cm^{-1} , atitinkanti N1H grupę ir neigiama W6 smailė ties 1382 cm^{-1} , atitinkanti N1D grupę. Poslinkiai spektre atsiranda todėl, kad W6 smailė susijusi su valentiniais pirolo žiedo N1-C2=C3 dalies virpesiais ir N1H deformaciniu virpesiu (9 lentelė) [118]. Būtina pastebėti, kad neigiamos smailės ties 1170 cm^{-1} priskyrimas lieka neaiškus. 38 pav. pateikti spektrai vienareikšmiškai rodo, kad indolo žiedu terminuotame monosluoksnyje įvyksta N1H/N1D kaita. Kad tokia kaita įvyktų D_2O molekulės turi pasiekti indolo žiedo N1 atomą, t.y. prasiskverbti tarp hidrofobinių žiedu. Tačiau, pateikti spektrai buvo užregistruoti poliarizavus elektrodą 20 min pakankamai neigiamų potencialų srityje.

Prelimanarių tyrimų metu buvo pastebėta, kad H/D mainų proceso greitis priklauso nuo potencialo. Elektrodo potencialo įtaka H/D mainų procesui žiede esančio azoto atomo vietoje parodyta 39 pav. H/D kaita buvo tiriama analizuojant 852 cm^{-1} (N1D) ir 877 cm^{-1} (N1H) smailes. Iš paveikslo matosi, kad įmerkus elektrodą į D_2O tirpalą ir uždavus 0,30 V potencialą, tik dalis N1H grupių pavirsta N1D grupėmis. Poliarizuojant elektrodą dar 20 min ties 0,30 V potencialu, snatykinis N1D grupių kiekis nežymiai padidėja. Tačiau, padėtis iš esmės pasikeičia jeigu elektrodas poliarizuojamas ties pakankamai neigimu (-0,70 V) potencialu 20 min. Šiuo atveju N1H grupės pilnai pavirsta N1D grupėmis.

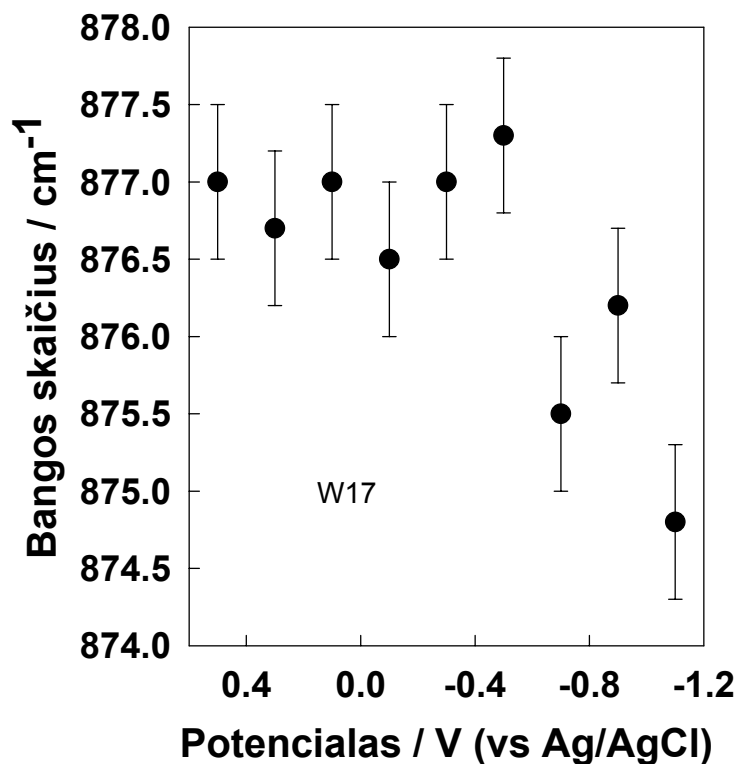


39 pav. H/D mainų proceso indolo žiedu terminuotame monosluoksnyje ant Au elektrodo tyrimas PSRS metodu. Spektrai gauti (a) iš karto įmerkus elektrodą į 0,01 M fosfato buferinį D₂O tirpalą, turintį 0,1 M Na₂SO₄, esant elektrodo potencialui 0,30 V, (b) po 20 min poliarizavus elektrodą ties 0,30 V, (c) po to kai elektrodas 20 min buvo poliarizuojamas ties -0,70 V ir nustatyta vėl pradinė potencialo reikšmė (0,30 V). Spektlą žadinančios spinduliuotės bangos ilgis 1064 nm.

Pateikti duomenys rodo, kad vandens molekulių prasiskverbimas pro hidrofobinius indolo žiedus pagerėja neigiamėjant elektrodo potencialui. Tai gali būti susiję su monosluoksniu stuktūros pakitimais, defektų padidėjimu ar kitais efektais, kurie palengvina vandens molekulių priėjimą prie N1H grupės.

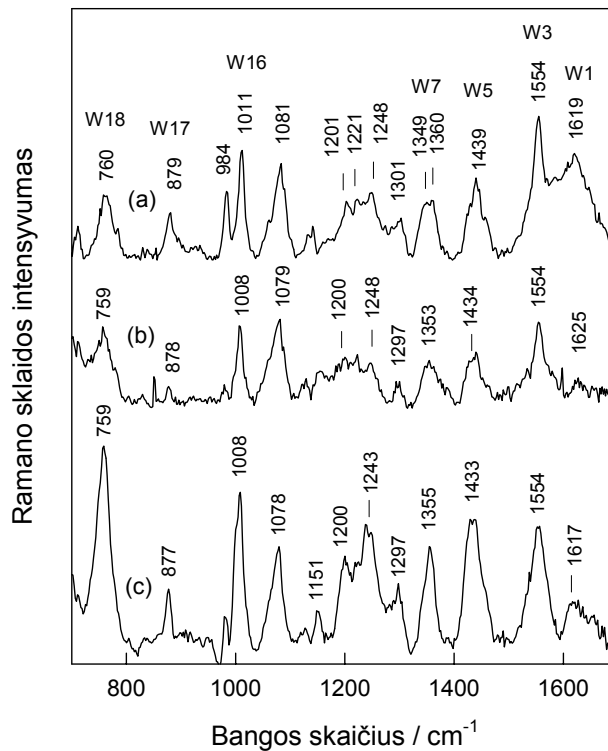
Indolo žiedas dalyvauja vandenilinėje sąveikoje kaip protonų donoras N1H grupe. Vadinasi analizuojant virpesines juostas susijusias su N1H grupės

virpesiais galima tirti vandenilinę sąveiką. Pastebėta, kad W17 modos dažnis nežymiai priklauso nuo elektrodo potencialo (40 pav.).



40 pav. W17 smailės padėties evoliucija nuo potencialo indolo žiedu terminuoto monosluoksnio ant Au elektrodo PSRS spektre. Eksperimentai atlikti 0,1 M Na₂SO₄ tirpale turnčiame 0,01 M natrio fosfatinio buferio (pH 7,0). Žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 1064 nm.

Atsižvelgiant į W17 modos dažnio jautrumą vandeniliniam ryšiui (žemesni dažniai atitinka stipresnį ryšį), pateikti duomenys parodo vandenilinės sąveikos stiprumo didėjimą esant neigiamiems elektrodo potencialams.

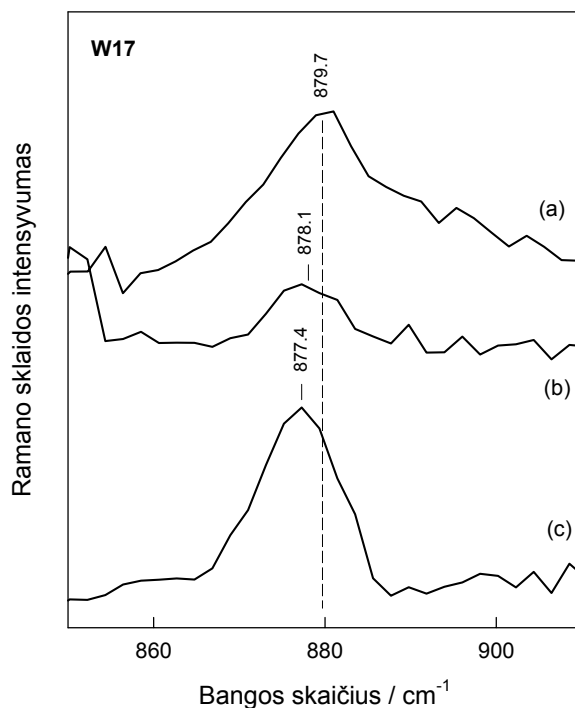


41 pav. Indolo žiedu terminuoto monosluoksnio ant Ag elektrodo PSRS spektrai skirtingos sudėties tirpaluose: (a) 0,1 M Na₂SO₄ + 0,01 M H₂SO₄, esant -0,40 V potencialui, (b) 0,1 M Na₂SO₄ + 0,01 M fosfatinio buferio (pH=7,0), esant -1,10 V potencialui, (c) 0,1 M Na₂SO₄ + 0,01 M NaOH, esant -1,10 V potencialui. Žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis 647,1 nm.

Charakteringų indolo žiedo smailių parametrai priklauso ne tik nuo elektrodo potencialo, bet ir nuo tirpalo pH. 41 pav. parodyta, kaip kinta MOYTP junginio adsorbuoto ant sidabro elektrodo spektras skirtingo rūgštingumo 0,1 M Na₂SO₄ tirpaluose. Visų tirtų tirpalų spektruose matosi charakeringos indolo žiedo Ramano smailės. Pateikti duomenys rodo, kad MOTRP monosluoksnis ant Ag stabilus plačioje tirpalų pH srityje. W3 modos padėtis nekinta, taigi galima teigti, kad posūkio kampas $\chi^{2.1}$ (2 pav.) taip pat išlieka pastovus. Tačiau, matosi, kad šarminiame tirpale W3 modos pusplotis

padidėja. Tai gali būti susiję su tam tikru konformaciniu nevienalytiškumu aukštesnio pH tirpaluose.

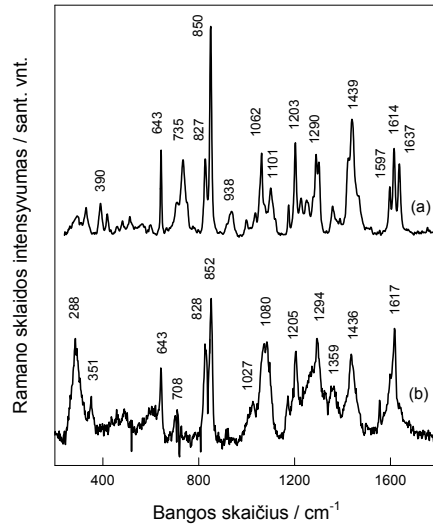
Detaliau analizuojant W17 juostą (42 pav.) matosi, kad modos dažnis sumažėja $2,3 \text{ cm}^{-1}$ (nuo $879,7$ iki $877,4 \text{ cm}^{-1}$) kai $0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ tirpale buvo pakeista į $0,01 \text{ M NaOH}$. Šie duomenys rodo, kad N1H grupės vandenilinė sąveika sustiprėja labiau šarminiame tirpale.



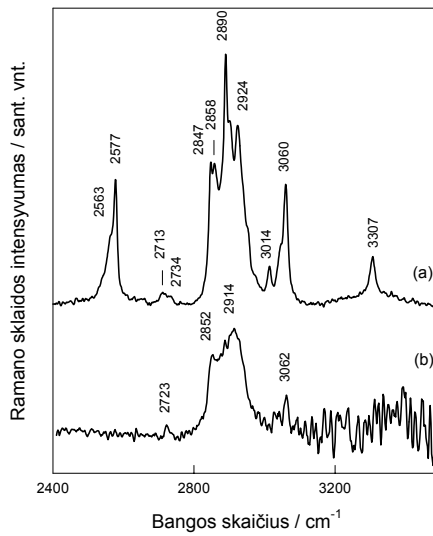
42 pav. Indolo žiedu terminuoto monosluoksniu ant Ag elektrodo PSRS spektrai skirtingos sudėties tirpaluose W17 juostos spektro srityje: (a) $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, esant $-0,40 \text{ V}$ potencialui, (b) $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M}$ fosfatinio buferio ($\text{pH}=7,0$), esant $-1,10 \text{ V}$ potencialui, (c) $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M NaOH}$, esant $-1,10 \text{ V}$ potencialui. Žadinančios lazerinės spinduliuotės bangos ilgis $647,1 \text{ nm}$.

5.6. Monosluoksnių terminuotų tirozino aminorūgšties funkcinė grupė struktūros tyrimas PSRS

Skirtingai negu IR, Ramano spektruose vyrauja tirozino žiedo virpesiai (43 pav ir 44 pav.). Ramano spektro interpretacija pateikta 10 lentelėje, o tirozino žiedo struktūra ir atomų žymėjimo schema pateikta paveiksle 3. Intensyvi žemo dažnio juosta ties 288 cm^{-1} (43 pav. b) susijusi su Au–S valentiniu virpesiu ir tiesiogiai rodo, kad adsorbuojantis MOTYR molekulėms ant aukso paviršiaus, susidaro cheminis ryšys tarp Au ir S atomų. Tokią sąveiką patvirtina ir aukšto dažnio Ramano spektrai (44 pav.) rodantys, kad paviršiaus spektre išnyksta intensyvi S–H ryšio valentinio virpesio juosta ties 2577 cm^{-1} . Kitas virpesys, susijęs su MOTYR junginio sieros atomu, matomas kietos būsenos molekulės spektre ties 735 cm^{-1} (43 pav. a). Tai C–S jungties valentinis virpesys, jautrus alkilo grandinės konformacijai. *gaš* ir *trans* konformerų atveju juosta stebima, atitinkamai, ties ~ 730 ir 650 cm^{-1} . Kaip matosi iš 43 pav., paviršiaus spektre C–S virpesio dažnis sumažėja 27 cm^{-1} . Dažnio sumažėjimas patvirtina S atomo dalyvavimą cheminiame ryšyje su paviršiaus Au atomu. Pateikta Ramano spektrų analizė rodo, kad adsorbuotos MOTYR molekulės alkilo grandinė ties S atomu yra *trans* konformacijoje.



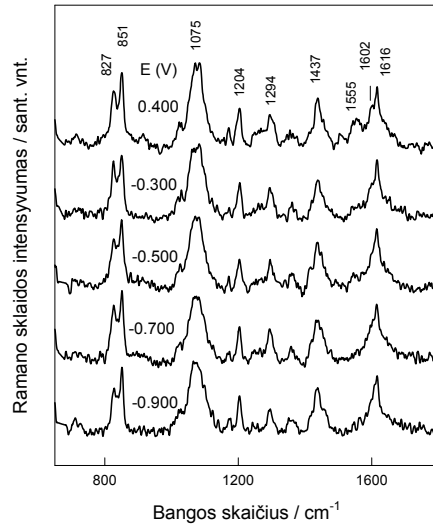
43 pav. MOTYR junginio kietoje būsenoje Ramano spektras **(a)** ir monosluoksnio ant Au elektrodo išdžiovinto ore paviršiaus sustiprintas Ramano spektras **(b)** 200-1800 cm^{-1} spektro srityje.



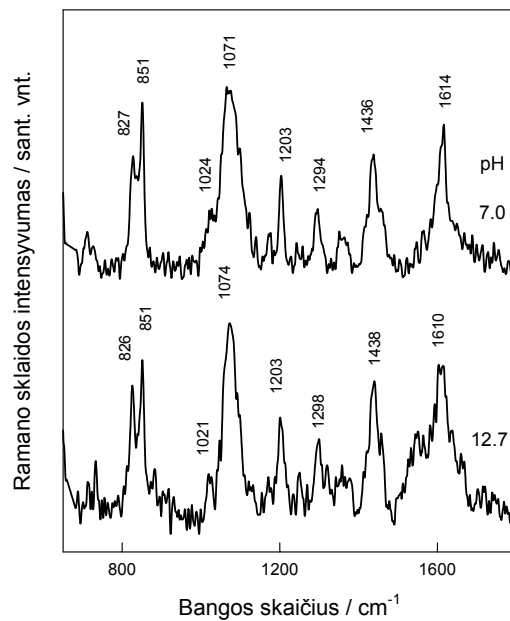
44 pav. MOTYR junginio kietoje būsenoje Ramano spektras **(a)** ir monosluoksnio ant Au elektrodo išdžiovinto ore paviršiaus sustiprintas Ramano spektras **(b)** 2400-3500 cm^{-1} spektro srityje.

Paviršiaus spektre matosi kiti alkilo grandinės virpesiai. Tai C–C valentiniai (1027 ir 1080 cm^{-1}), CH_2 vėduokliniai (1294 ir 1359 cm^{-1}), CH_2 deformaciniai (1436 cm^{-1}) ir metileno grupių valentiniai (2852 ir 2914 cm^{-1}) virpesiai. Tačiau paviršiaus spektre nepavyko užregistruoti nei Amido I (pagrindiniai C=O virpesys) nei N–H grupės valentinio virpesio.

Tirozino žiedo virpesiai aiškiai matosi paviršiaus sustiprintame Ramano spektre (43 pav.). Žinoma, kad dubleto juostų ties 850 ir 830 cm^{-1} santykinis intensyvumas (I_{850}/I_{830}) charakterizuoja tirozino žiedo vandenilinio ryšio sąveiką. Intensyvumų santykio reikšmė mažėja, stiprėjant OH grupės protono donorinėms savybėms. Lyginant MOTRP kietos būsenos ir monosluoksnių spektrus (43 pav.), matosi, kad O–H protono donorinės savybės žymiai sustiprėja monosluoksnyje. I_{850}/I_{830} dydis taip pat nežymiai priklauso nuo elektrodo potencialo (45 pav.), bei tirpalo pH (46 pav.). 11 lentelėje palygintos MOTRP junginio I_{850}/I_{830} reikšmės. Įdomu tai, kad OH grupės protono donorinės savybės stipriausios, esant $-0,300\text{ V}$ (atž. Ag/AgCl) elektrodo potencialui ir pastebimai sumažėja neigiamėjant potencialui iki $-0,900\text{ V}$, arba teigiamėjant iki $0,400\text{ V}$. Pateikti duomenys rodo, kad tirozino žiedo OH grupės vandenilinio ryšio stiprį galima valdyti, keičiant elektrodo potencialą.



45 pav. MOTYR junginio savitvarkio monosluoksnio ant Au elektrodo paviršiaus sustiprintų Ramano spektrų evoliucija nuo elektrodo potencialo 0,01 M fosfatinio buferio tirpale (pH=7,0), turinčiame 0,1 M Na₂SO₄.



46 pav. MOTYR junginio savitvarkio monosluoksnio ant Au elektrodo paviršiaus sustiprinti Ramano spektrai 0,1 M Na₂SO₄ tirpaluose, turinčiuose 0,01 M fosfato buferinių druskų (pH=7,0) ir 0,01 M NaOH (pH=12,7).

Monosluoksnio paviršiaus sustiprinto Ramano spektro evoliucija nuo tirpalo pH gana netikėta (44 pav.). Žinoma, kad tirozino žiedo OH grupės $pK_a=10,5$, tuo tarpu spektrai užregistruoti šarminiame tirpale ($pH=12,7$), rodo, kad monosluoksnyje hidroksilo grupė nepraranda protono. Vykstant deprotonizacijai Y8a juostos dažnis turėtų sumažėti iki 1601 cm^{-1} , tuo tarpu mūsų užregistruotame spektre juostos dažnis sumažėja tik 4 cm^{-1} . Taip pat nežymiai sumažėja I_{850}/I_{830} santykis.

10 lentelė. MOTYR kietoje būsenoje ir monosluoksnio Ramano sklaidos juostų priskyrimas

Kietoje būsenoje	Dažnis (cm^{-1})		Priskyrimas
	Monosluoksnis išdžiovintas ore	Monosluoksnis tirpale ($pH=7,0$), $E=0,400\text{ V}$	
–	288 (s)	284 (m)	Au–S valentinis
–	351 (w)	350 (w)	
643 (s)	643 (m)	643 (m)	Y6b, deformacinis virpesys, Tyr žiedas
735 (s)	708 (w)	–	C–S valentinis, <i>trans</i> konformacija
827 (s)	828 (s)	827 (s)	2Y16a + Y1 FR, pilnai simetrinis virpesys, Tyr žiedas
850 (vs)	852 (vs)	851 (vs)	2Y16a + Y1 FR, pilnai simetrinis virpesys, Tyr žiedas
938 (w)	–	–	
	1027 (w)	–	C–C valentinis
1062 (s)	1080 (s)	1075 (s)	C–C valentinis
1101 (m)	–		C–C valentinis, <i>trans</i> konformacija
1175 (w)	1172 (w)	1171 (w)	Y9a, CH deformacija žiedo plokštumoje, Tyr žiedas
1203 (s)	1205 (s)	1204 (m)	Y7a, $C\beta$ –C1 valentinis, Tyr žiedas
1290 (s)	1294 (s)	1294 (m)	CH_2 vėduokliniai
1359 (w)	1359 (w)	1358 (w)	CH_2 vėduokliniai
1439 (s)	1436 (s)	1437 (s)	CH_2 deformacinis
1597 (m)	–	1602 (w, sh)	Y8b, valentinis, Tyr žiedas
1614 (s)	1617 (s)	1616 (s)	Y8a, valentinis, Tyr žiedas
1637 (m)	–	–	C=O valentinis + NH

			deformacinis, Amidas I
2563 (m, sh)	–	–	S–H valentinis, stiprus H–ryšys
2577 (s)	–	–	S–H valentinis
2847 (s)	–	–	CH ₂ valentinis simterinis
2858 (s)	2852 (s)	2861 (m)	CH ₂ valentinis simetrinis
2890 (vs)	–	–	CH ₂ valetinis asimetrinis
2924 (s)	2914 (s)	2921 (s)	CH ₂ valentinis simetrinis, FR
3014 (w)	–	–	=C–H valentinis, Tyr žiedas
3060 (s)	3062 (w)	–	=C–H valentinis, Tyr žiedas
3307 (m)	–	–	N–H valentinis

Žymėjimai: FR – Fermi rezonansas, vs – labai stipri, s – stipri, m – vidutinė, w – silpna, sh – pilnai neišsiskiria.

11 lentelė. Ramano sklaidos juostų I_{850}/I_{830} santykinis intensyvumas MOTRP kietoje būsenoje ir monosluoksniuose¹

I_{850}/I_{830}	Sąlygos
3,17	Kietoje būsenoje
1,41	Savitvarkis MOTRP monosluoksnis ore
1,32	E=0,400 V; pH=7,0
1,03	E=-0,300 V; pH=7,0
1,07	E=-0,700 V; pH=7,0
1,53	E=-0,900 V; pH=7,0
1,21	E=-0,900 V; pH=12,7

¹Matavimų paklaida $\pm 0,07$

5.7. Monosluoksnių struktūros ir tvarkingumo tyrimas suminio dažnio generacijos spektroskopijos metodu.

PSRS spektroskopijos pagalba tiriami adsorbavęsi monosluoksniai metalo paviršiuje su ypatingai aukštu jautrumu ir detektuojami nežymūs pakitimai junginio struktūroje dėl potencialo, temperatūros ar kitų faktorių. Šiuos tyrimus galima atlikti vandeninėje terpėje, tačiau naudojami pašiurkštinti, nelygūs elektrodus. Infraraudonoji spektroskopija leidžia tirti polines grupes turinčių molekulių adsorbciją (tame tarpe baltymų antrinės struktūros tyrimus) ant lygių arba pašiurkštintų metalinių paviršių, tačiau sunkiau atliekami didelio jautrumo reikalaujantys tyrimai vandeninėje terpėje dėl intensyvios vandens sugerties. Suminio dažnio generacijos spektroskopija pasižymi keliomis ypatingomis, tik šiam metodui būdingomis savybėmis ir papildo PSRS bei infraraudonosios spektroskopijos metodus monosluoksnių tyrimuose. Metodas yra netiesinis ir suminio dažnio signalas negali generuotis aplinkoje pasižyminčioje centrine simetrija, tačiau, kadangi fazių riboje centrinė simetrija visada išnyksta, atsiranda galimybė užregistruoti adsorbuotų molekulių ant lygių paviršių virpesinį spektrą [120,121]. Metodas ypatingai jautrus molekulių ir atskirų funkcinių grupių orientacijai ir tvarkai monosluoksnyje. Netvarkingai orientuotos funkcinės grupės nematomos SFG metodu. Reikia pažymėti, kad virpesys turi būti aktyvus kiek Ramano tiek ir IR spektre, kad taptų aktyvus SFG metode [120,121].

Mes atlikome MOTRP ir MOTYR savitvarkių monosluoksnių ant lygių (garintų) Au elektrodų tyrimus ore siekdami įvertinti monosluoksnių tvarkingumą ir nustatyti atskirų funkcinių grupių orientaciją metalo paviršiaus atžvilgiu. MOTYR junginio infraraudonasis spektras (kietoje būsenoje) ir monosluoksnių ant Au elektrodo SFG spektrai palyginti 45 pav. SFG spektruose rezonansų smailės nukreiptos žemyn, kadangi nuo aukso paviršiaus generuojasi intensyvus nerezonansinis fonas, kuris sąveikauja su MOTYR molekulės rezonansais. SFG spektre gautame su ppp spindulių poliarizacija matosi intensyvūs rezonansai ties 2860 ir 2921 cm^{-1} , priskirtini metileno

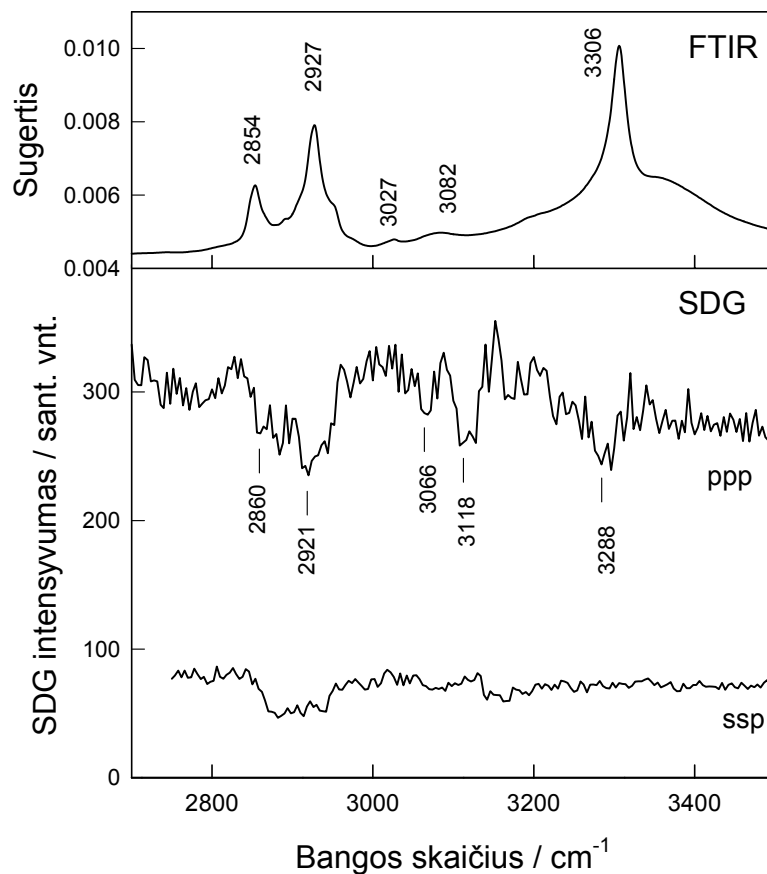
grupės C–H ryšio valentiniams simetriniams ir antisimetriniams virpesiams, atitinkamai. Šuos rezonansus infraraudonajame spektre atitinka 2854 ir 2927 cm^{-1} sugerties juostos. Šių rezonansų atsiradimas SFG spektre rodo, kad CH_2 grupės turi *goš* defektų, kadangi pilnos-*trans* konfigūracijos atveju metileno grupių išsidėsčiusių skirtingose C–C grandinės pusėse signalai anuliuoja vienas kitą, dėl lokalinės centrinės simetrijos buvimo [122]. SFG spektre taip pat matosi gana intensyvūs hidroksi-fenilo žiedo $\nu(\text{=C-H})$ valentinių virpesių rezonansai ties 3066 ir 3118 cm^{-1} . Tai rodo, kad aromatiniai žiedai gana tvarkingai išsidėstę monosluoksnyje. Aukšto dažnio rezonansas SFG spektre ties 3288 cm^{-1} atitinka amidinės grupės N–H valentinius virpesius. IR spektre šie virpesiai matomi ties 3306 cm^{-1} . Analizuojant N–H rezonansą galima padaryti dvi išvadas:

1) Žemas virpesio dažnis rodo, kad amidinės grupės monosluoksnyje yra susijusios stipriais vandeniliniiais ryšiais. Panašūs rezultatai gauti tiriant monosluoksnį atspindžio-sugerties infraraudonosios spektroskopijos metodu.

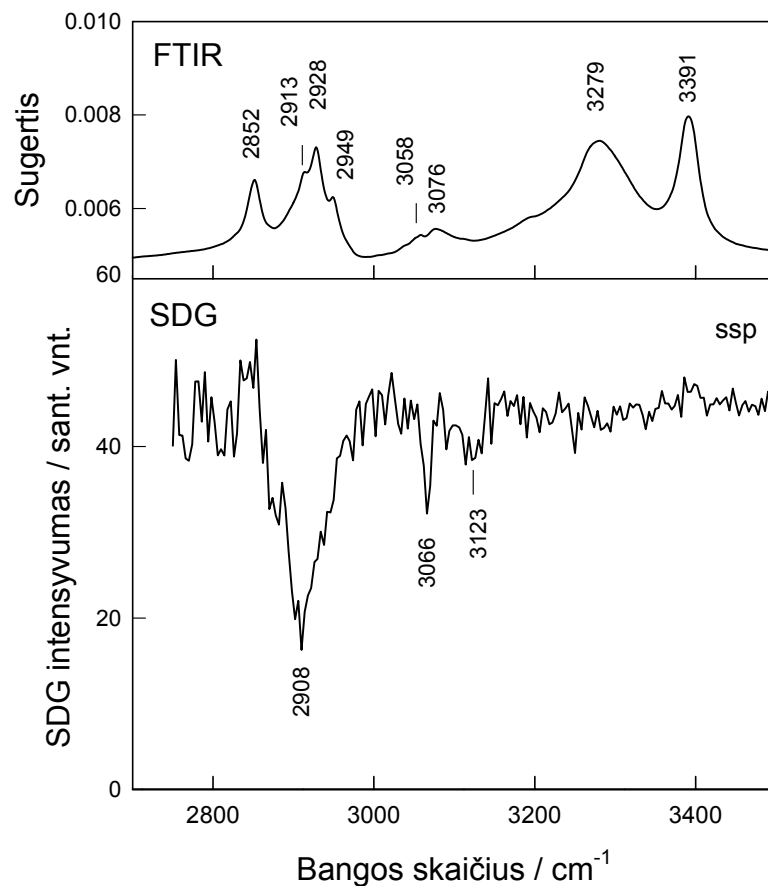
2) N–H dipoliai tvarkingai išsidėstę monosluoksnyje, jie orientuoti viena kryptimi. Netvarkingos orientacijos atveju rezonansai nebūtų stebimi SFG spektre.

Analizuodami SFG spektrus gautus su ppp poliarizacija galime gauti naudingos informacijos apie tvarką monosluoksnyje ir angliavandenilinių grandinių defektiškumą, tačiau nieko negalime pasakyti apie molekulinę grupių orientaciją paviršiaus atžvilgiu [120,121]. Tuo tarpu ssp spektrai jautrūs molekulinę grupių orientacijai. Žinoma, kad ssp rezonansus generuoja tik tos molekulinės grupės, kurių virpesio perėjimo dipolis orientuotas statmenai paviršiaus atžvilgiu [120-122]. MOTYR monosluoksniu ant Au elektrodo ssp spektre matomi du gana neintensyvūs rezonansai ties 3070 ir 3120 cm^{-1} , susiję su aromatinio žiedo $\nu(\text{=C-H})$ virpesiais (47 pav.). Tai rodo, kad aromatinis žiedas monosluoksnyje yra nežymiai pakrypęs paviršiaus atžvilgiu, jeigu būtų orientuotas lygiagrečiai rezonansai nebūtų stebimi. Angliavandenilinės grandinės taip pat pakrypusios paviršiaus atžvilgiu, kadangi ssp spektre

matomas platus metileno grupių rezonansas ties $\sim 2910 \text{ cm}^{-1}$. Įdomu tai, kad SFG spektre, gautame su ssp spindulių poliarizacijomis nepavyko užregistruoti amidinės grupės N–H virpesio rezonanso ties $\sim 3290 \text{ cm}^{-1}$. Galima padaryti išvadą, kad amidinių grupių N–H ryšys orientuotas monosluoksnyje lygiagrečiai arba beveik lygiagrečiai paviršiaus atžvilgiu.



47 pav. MOTYR junginio kietoje būsenoje FTIR spektras ir savitvarkio monosluoksniu ant Au elektrodo suminio dažnio generacijos (SFG) spektras. SFG spektrai buvo registruojami esant ppp (p-SFG, p-532 nm, p-IR) ir ssp (s-SFG, s-532 nm, p-IR) spindulių poliarizacijai.



48 pav. MOTRP junginio kietoje būsenoje FTIR spektras ir savitvarkio monosluoksnio ant Au elektrodo suminio dažnio generacijos (SFG) spektras. SFG spektras buvo registruojamas esant ssp (s-SFG, s-532 nm, p-IR) spindulių poliarizacijai.

MOTRP junginio kietoje būsenoje infraraudonasis ir monosluoksnio ant lygaus Au paviršiaus SFG spektrai palyginti 48 pav. Kaip ir MOTYR junginio atveju, intensyvūs SFG rezonansai ssp spindulių poliarizacijos spektre matomi ties 2908, 3066 ir 3123 cm^{-1} . Rezonansai ties 3066 ir 3123 cm^{-1} yra susiję su indolo žiedo $\nu(\text{=C-H})$ virpesiais ir jų buvimas spektre rodo, kad indolo žiedo plokštuma sudaro tam tikrą kampą su paviršiaus lygiagrete. Angliavandenilinė

grandinė taip pat pasvirus paviršiaus atžvilgiu, o amidinio grupės N–H ryšys orientuotas lygiagrečiai paviršiaus atžvilgiu.

Šiame skyriuje pateikti rezultatai ir jų analizė parodė, kad MOTYR ir MOTRP molekulių orientacija metalo paviršiaus atžvilgiu yra gana panaši. Aromatiniai žiedai sudaro nežymų kampą su paviršiaus lygiagrete, o amidinės grupės N–H ryšys orientuotas lygiagrečiai paviršiaus atžvilgiu.

6. IŠVADOS

1) Pirmą kartą PSRS metodu parodyta, kad adsorbuojantis alkantioliams ant Au ir Ag elektrodų pradinėse monosluoksniu formavimosi stadijose (10-30s išlaikant adsorbiciniame tirpale) spektre atsiranda žemesnio dažnio C–H valentinio virpesio juosta (ties 2820 cm^{-1}) susijusi su CH_2 grupių sąveika su metalo paviršiumi. Juostos atsiradimas rodo, kad pradinėse adsorbicijos stadijose tirtų bifunkcinių alkantiolio molekulių angliavandenilinės grandinės kontaktuoja su metalo paviršiumi.

2) Nustatyta, kad indolo žiedas sąveikauja su Ag elektrodo paviršiumi, esant pakankamai neigiamiems potencialams. Tą sąveiką galima atpažinti pagal W16 modos, kuri paprastai stebima ties 1010 cm^{-1} dažnio sumažėjimą iki $\sim 1001\text{ cm}^{-1}$. Dėl sąveikos taip pat padidėja W18 juostos (757 cm^{-1}) santykinis intensyvumas ir padidėja W3 modos dažnis. Sąveika nustatyta tiriant bifunkcinių alkantiolių su galine indolo grupe monosluoksnius pradinėse formavimosi stadijose (išlaikant 10 s adsorbiciniame tirpale).

3) Tiriant bifunkcinių alkantiolių su galine indolo grupe monosluoksnius pradinėse formavimosi stadijose (išlaikant 10 s adsorbiciniame tirpale) nustatyta, kad, neigiamėjant potencialui, didėja santykinis C–C–S fragmento *goš* konformerų kiekis paviršiuje ir didėja *goš* bei *trans* konformerų C–S virpesio dažnis. *trans* konformerų C–S virpesio dažnio evoliucija nuo potencialo tiesinė.

4) PSRS eksperimentai atlikti su mišriais MOTRP ir oktadekantiolio monosluoksniais parodė, kad indolo žiedai sąveikauja vienas su kitu monosluoksnyje. Sąveika tarp indolo žiedų monosluoksniuose priklauso nuo metalo prigimties ir silpnėja eilėje: $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$, kadangi toje pačioje eilėje didėja W16 dažnis. Monosluoksniuose suformuotuose ant Cu elektrodo W16 dažnis (1010 cm^{-1}) tampa artimas nesąveikaujančių indolo žiedų atitinkamos

modos dažniui (1011 cm^{-1}). Tokiu būdu nustatytas spektrinis žymeklis (W16 juostos dažnio sumažėjimas $\sim 4\text{ cm}^{-1}$) signalizuojantis apie indolo žiedų tarpusavio sąveiką. Žymeklis gali būti naudojamas ne tik monosluoksnių tyrimuose, bet ir Ramano spektroskopijos metodais analizuojant sąveikas tarp biomolekulių.

5) PSRS metodu tiriant savitvarkio monosluoksniu ant Au elektrodo indolo žiedo NH grupės izotopinius H/D mainus, nustatyta, kad elektrodo potencialas įtakoja grupės pasiekiamumą vandeniui, esant neigiamesniai potencialui vanduo lengviau pasiekia NH grupę. Parodyta, kad W17 smailės padėtis ir NH grupės vandenilinio ryšio stipris priklauso nuo elektrodo potencialo, pastarajam neigiamėjant dažnis mažėja, o vandenilinė sąveika stiprėja.

6) Bifunkcinių monosluoksnių su galine tirozino aminorūgšties funkcinė grupe PSRS tyrimai parodė, kad tirozino žiedo OH grupės vandenilinio ryšio stiprį galima valdyti, keičiant elektrodo potencialą.

7) Suminio dažnio generacijos ir atspindžio-sugerties infraraudonosios spektroskopijos metodais parodyta, kad bifunkcinės molekulės monosluoksnyje yra susijusios amidinės grupės vandeniliniaisiais ryšiais, o amidinės grupės N–H ryšys yra orientuotas beveik lygiagrečiai metalo paviršiui.

8. PUBLIKUOTŲ DARBŲ SĄRAŠAS

Moksliniai straipsniai disertacinio darbo tema:

1. Inga Razmutė-Razmė, Zenonas Kuodis, Olegas Eicher-Lorka, Gediminas Niaura.

In-situ surface-enhanced Raman spectroscopic investigation of NH site of indole ring-terminated self-assembled monolayers on gold electrode, *Chemija*, 18, 2007, No.4, 16-20.

2. Inga Razmutė, Zenonas Kuodis, Olegas Eicher-Lorka, Gediminas Niaura.

Surface-enhanced Raman spectroscopy of indole ring-terminated self-assembled monolayer on silver electrode, *Chemija*, 17, 2006, Nr.1, 25-30.

Kiti straipsniai:

1. O. Gylienė, O. Nivinskienė and I. Razmutė Copper(II)–EDTA sorption onto chitosan and its regeneration applying electrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 137, Issue 3, (2006) 1430-1437.

2. O. Gylienė, I. Razmutė, R. Tarozaitė, O. Nivinskienė Chemical composition and sorption properties of chitosan produced from fly larva shells. *Chemija*, 14 (2003) 121-127.

Konferencijų darbų sąrašas disertacijos tema:

1. I. Razmutė, Z. Kuodis, O. Eicher-Lorka, G. Niaura, „Surface-enhanced Raman spectroscopy of indole ring-terminated self-assembled monolayer on silver and gold electrode“, „Chemija ir cheminė technologija, skirtos prof. J. Janickio 100-osioms gimimo metinėms“, Kaunas, 2006 m. balandžio 26 d.

2. I. Razmutė-Razmė, Z. Kuodis, O. Eicher-Lorka ir G. Niaura, „Temperature dependence of the structure of indole ring-terminated self-assembled monolayer on gold electrode“, „Lietuvos 8-oji chemikų konferencija skirta VU chemijos fakulteto 210 metų sukakčiai“, Vilnius, 2007 m., spalio 12 d..

3. I. Razmutė-Razmė, Z. Kuodis, O. Eicher-Lorka ir G. Niaura, „Indole ring-terminated self-assembled monolayers at gold electrode as studied by SERS“, „The 9-th International Conference-School. Advanced Materials and Technologies“, Palanga, Lituania, 27-31 August 2007.

Moksliniai straipsniai disertacijos tema pateikti redakcijoms:

1. Inga Razmutė-Razmė, Zenonas Kuodis, Olegas Eicher-Lorka, Gediminas Niaura. SERS observation of soft C-H vibrational mode of bifunctional alkanethiol molecules adsorbed at Au and Ag electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009 (under review).
2. Inga Razmutė-Razmė, Zenonas. Kuodis, Olegas Eicher-Lorka, Gediminas Niaura. Surface enhanced Raman spectroscopic observation of indole ring interaction with silver electrode surface. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009 (under review).

PADĖKA

Noriu padėkoti savo darbo vadovui habil. dr. Gediminui Niaurai, kuris vadovavo moksliniam darbui visus doktorantūros studijų metus. Jis suteikė man naujų žinių ir galimybę atlikti įdomius mokslinius tyrimus. Šis žmogus visada geranoriškai padėdavo, patardavo. Dėkoju jam už pasitikėjimą ir šaunią darbinę atmosferą komandoje.

Už tiriamų medžiagų sintezę reiškiu padėką dr. Z. Kuodžiui, už virpesinių spektrų teorinio modeliavimo skaičiavimus dr. Olegui Eicher-Lorka. Už nuolat paruoštą bidistiliuotą vandenį dr. R. Mažeikienei, už galimybę atlikti SFG eksperimentus Z. Kuprioniui.

Dėkoju *Biochemijos instituto Biospektroskopijos ir bioelektrochemijos skyriui* už galimybę atlikti eksperimentus FT-Ramano spektrometru (Perkin-Elmer, Spectrum GX).

Dėkoju Chemijos institutui už suteiktą galimybę siekti daktaro laipsnio, įdomią darbo tematiką.

Padėka visiems, kurie manimi tikėjo ir palaikė visus studijų metus. Ačiū jums.

VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC STUDIES ON THE
STRUCTURE AND INTERACTION WITH SOLUTION COMPONENTS
OF BIFUNCTIONAL ORGANIC COMPOUNDS ADSORBED AT METAL
ELECTRODES

ABSTRACT

The indole and phenole rings comprise the main part of tryptophan and tyrosine side chains in proteins and play an important role in the stabilization of tertiary structure, interaction with active centers in biomolecules, and electron transfer phenomena. To get better insight into the interactions of these functional groups, the artificial monomolecular structures have been constructed from the synthesized bifunctional compounds with thiol and indole or phenole ring functional groups able to form self-assembled monolayers on gold, silver and copper electrodes. Properties of these monolayers were studied by Raman, infrared, and sum-frequency generation spectroscopies.

The main tasks of this work were to assess the adsorption peculiarities of the bifunctional thiols at the initial stage of the monolayer formation, to determine the influence of the electrode nature on the monolayer structure, and to establish the potential influence on the properties of the terminal functional groups.

It was demonstrated for the first time that at the initial stage of monolayer formation the methylene groups interact with the metal surface. Evidence for the metal-induced lowering of the C–H stretching mode frequency down to 2820 cm^{-1} was provided. It was demonstrated that indole ring interacts with the Ag electrode surface at sufficiently negative potentials and this interaction can be recognized from the downshift of the W16 mode from $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ to $\sim 1001\text{ cm}^{-1}$. Investigations of indole ring terminated and mixed with octadecanethiol monolayers have revealed new spectroscopic marker for the mutual interactions of indole rings (decrease of W16 mode frequency by $\sim 4\text{ cm}^{-1}$), which might be used for interaction studies in biomolecules by Raman spectroscopy.

8. LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. W. B. Fischer and H. H. Eysel. Polarized Raman spectra and intensities of aromatic amino acids phenylalanine, tyrosine and tryptophan. *Spectrochimica Acta*, 1992, 48A (5), p. 725-732.
2. R. Chelli, F. L. Gervasio, P. Procacci, and V. Schettino. Stacking and T-shape competition in aromatic-aromatic amino acid interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, p. 6133-6143.
3. T. Maruyama and H. Takeuchi. Effects of Hydrogen bonding and side-chain conformation on the Raman bands of tryptophan-2,4,5,6,7-d₅. *Journal of Raman spectroscopy*, 1995, 26, p. 319-324.
4. L. A. Peteanu and D. H. Levy. Spectroscopy of complexes of tryptamine and 3-indolepropionic acid with various solvents. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, p. 6554-6561.
5. S. E. Walden and R. A. Wheeler. Distinguishing features of indolyl radical and radical cation: implications for tryptophan radical studies. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, p. 1530-1535.
6. A. Combs, K. McCann, D. Austrey, J. Laan, S. A. Overman, G. J. Thomas Jr.. Raman signature of the non-hydrogen-bonded tryptophan side chains in proteins: experimental and ab initio spectra of 3-methylindole in the gas phase. *Journal of molecular structure*, 2005, 735-736, p. 271-278.
7. G. Meng, J. C. K. Chan, D. Rousseau and E. C.Y. Li-Chan. Study of protein-lipid interactions at the bovine serum albumin/oil interface by Raman microspectroscopy. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 2005, 53, p. 845-852.
8. H. Takeuchi. Raman structural markers of tryptophan and histidine side chains in proteins. *Biopolymers*, 2003, 72, p. 305-317.
9. R. C. Lord Jr. and F. A. Miller. The Vibrational Spectra of Pyrrole and Some of Its Deuterium Derivatives. *J. Chem. Phys.*, 1942, 10 (8), p. 328-342.
10. I. Harada, T. Miura and H. Takeuchi. Origin of the doublet at 1360 and 1340 cm⁻¹ in the Raman spectra of tryptophan and related compounds. *Spectrochimica Acta*, 1986, 42A (2/3), p. 307-312.
11. H. Takeuchi, Y. Nemoto and I. Harada. Environments and conformations of tryptophan side chains of gramicidin A in phospholipid bilayers studied by Raman spectroscopy. *Biochemistry*, 1990, 29, p. 1572-1579.
12. T. Miura, H. Takeuchi and I. Harada. Characterization of individual tryptophan side chains in proteins using Raman spectroscopy and hydrogen-deuterium exchange kinetics. *Biochemistry*, 1988, Vol. 27, p. 88-94.
13. H. Sugeta, A. Go, T. Miyazawa. Vibrational Spectra and Molecular Conformations of Dialkyl Disulfides. *Bull. Chem Soc. Jpn*, 1973, 46 (11), p. 3407-3411.
14. N. Nogami, H. Sugeta, T. Miyazawa. Vibrational Spectra and Molecular Conformations of Dialkyl Disulfides *Bull. Chem Soc. Jpn*, 1975, 48, p. 2417-2420.

15. R. Takahashi and T. Noguchi. Criteria for determining the hydrogen-bond structures of a tyrosine side chain by Fourier transform infrared spectroscopy: density functional theory analyses of model hydrogen-bonded complexes of p-cresol. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, p. 13833-13844.
16. M. N. Siamwiza, R. C. Lord, M. C. Chen, T. Takamatsu, I. Harada, H. Matsuura, T. Shimanouchi. Interpretation of the doublet at 850 and 830 cm^{-1} in the Raman spectra of tyrosyl residues in proteins and certain model compounds. *Biochemistry*, 1975, 14, p. 4870-4876.
17. M. N. Siamwiza, R. C. Lord, M. C. Chen, T. Takamatsu, I. Harada, H. Matsuura, and T. Shimanouchi. Interpretation of the doublet at 850 and 830 cm^{-1} in the Raman spectra of tyrosyl residues in proteins and certain model compounds. *Biochemistry*, 1975, 14 (22), p. 4870-4876.
18. S. Bloxham, O. Eicher-Lorka, R. Jakubėnas and G. Niaura. Surface-enhanced Raman spectroscopy of ethanethiol adsorbed at copper electrode. *Chemija*, 2002, 13 (4), p. 185-189.
19. F. Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 2000, 65, p. 151-256.
20. A.-S. Duwez. Exploiting electron spectroscopies to probe the structure and organization of self-assembled monolayers: a review. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2004, 134, p. 97-138.
21. A. T. Hubbard. Electrochemistry at well-characterized surfaces. *Chem. Rev.* **1988**, 88, p. 633-637.
22. E. Sabatini, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening, I. Rubinstein. Thioaromatic monolayers on gold: a new family of self-assembling monolayers 1993, *Langmuir* 9 (11), p. 2974-2981.
23. Li. Sun, B. Johnson, T. Wade, R. M. Crooks. Selective electrostatic binding of ions by monolayers of mercaptan derivatives adsorbed to gold substrates. *J. Phys. Chem.*, 1994, 94 (26), p. 8869-8871.
24. V. Ganesh, Ravi R. Pandey, B. D. Malhotra, V. Lakshminarayanan. Electrochemical characterization of self-assembled monolayers (SAMs) of thiophenol and aminothiophenols on polycrystalline Au: Effects of potential cycling and mixed SAM formation. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2008, 619-620, p. 87-97.
25. C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski, A. M. Mujsce. Coadsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold: electroactive self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112 (11), p. 4301-4306.
26. B. Wrzosek, J. Bukowska, A. Kudelski. Place-exchange reactions of thiols on electrochemically roughened SERS-active silver. *Vibrational Spectroscopy*, 2005, 39, p. 257-261.
27. M. A. Bryant and J. E. Pemberton. Surface Raman Scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols: behavior of films at Au and comparison to films at Ag. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, p. 8284-8293.
28. G. M. Whitesides and P. E. Laibinis. Wet chemical approaches to the characterization of organic surfaces: self-assembled monolayers, wetting, and

the physical-organic chemistry of the solid-liquid interface. *Langmuir*, 1990, 6 (1), p. 87–96.

29. M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara and C. E. D Chidsey. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of normal-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared-spectroscopy and electrochemistry. *J. Am. Soc.*, 1987, 109 (12), p. 3559-3568.

30. C. J. Sandroff and D. R. Herschbach. Surface-enhanced Raman study of organic sulfides adsorbed on silver: facile cleavage of sulfur-sulfur and carbon-sulfur bonds.

J. Phys. Chem., 1982, 86 (17), p. 3277–3279.

31. L. H. Dubios, B. R. Zegarski and R. G. Nuzzo. Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 2. Interaction of secondary adsorbates with chemically-textured organic monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112 (2), p. 570-579.

32. T. Vondrak, H. Wang, P. Winget, C. J. Cramer and X. Y. Zhu. Interfacial electronic structure in thiolate self-assembled monolayers: implication for molecular electronics. *J. Am. Soc.*, 2000, 122 (19), p. 4700–4707.

33. R. G. Nuzzo and D. L. Allara. Organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Soc.*, 1983, 105, p. 4481-4483.

34. M. Liley, T. A. Keller, C. Duschl and H. Vogel. Direct Observation of self-assembled monolayers, ion complexation, and protein conformation at the Gold/Water interface: An FTIR spectroscopic approach. *Langmuir*, 1997, 13 (16), p. 4190-4192.

35. Y. Maeda, T. Fukuda, H. Yamamoto and H. Kitano. Regio- and stereoselective complexation by a self-assembled monolayer of thiolated cyclodextrin on a gold electrode. *Langmuir*, 1997, 13 (16), p. 4187–4189.

36. A. Cindra, C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter. The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 310, p. 335-359.

37. A. Ulman, J. E. Eilers and N. Tilman. The packing and molecular orientation of alkyl thiol monolayers on gold surfaces. *Langmuir*, 1989, 5 (5), p. 1147-1151.

38. M. M. Walczak, C. Chung, S. M. Stole, C. A. Widrig and M. D. Porter. Structure and interfacial properties of spontaneously adsorbed n-alkanethiolate monolayers on evaporated silver surfaces. *J. Am. Soc.*, 1991, 113 (7), p. 2370-2378.

39. E. Y. Katz and A. A. Solov'ev. Chemical modification of platinum and gold electrodes by naphthoquinones using amines containing sulphhydryl or disulphide groups. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 291, p. 171-186.

40. R. G. Nuzzo, L. H. Dubios and D. L. Allara. Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. I: formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112 (2), p. 558-569.

41. T. Kawaguchi, H. Yasuda, K. Shimazu and M. D. Porter. Electrochemical quartz crystal microbalance investigation of the reductive desorption of self-

assembled monolayers of alkanethiols and mercaptoalkanoic acids on Au. *Langmuir*, 2000, 16 (25), p. 9830–9840.

42. M. C. Vargas, P. Giannozzi, A. Selloni and G. J. Scoles. Coverage-dependent adsorption of CH₃S and (CH₃S)₂ on Au(111): a density functional theory study. *Phys. Chem. B*, 2001, 105 (39), p. 9509-9513.

43. M. Tachibana, K. Yoshizawa, A. Ogawa, H. Fujimoto and R. J. Hoffmann. Sulfur–gold orbital interactions which determine the structure of alkanethiolate/Au(111) self-assembled monolayer systems. *Phys. Chem. B*, 2002, 106 (49), p. 12727–12736.

44. H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman and J. E. Eilers. Structure and binding of alkylthiolates on gold and silver surface: implications for self-assembly. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, p. 9389-9392.

45. D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx and M. Parrinello. Interaction of short-chain alkane thiols and thiolates with small gold clusters: Adsorption structures and energetics. *J. Chem. Phys.*, 2001, 115 (10), p. 4776-4786.

46. Y. Yourdshahyan, H. K. Zhang and A. M. Rappe. *n*-alkyl thiol head-group interactions with the Au(111) surface. *Phys. Rev. B*, 2001, 63: 081405R1

47. C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, Whitesides and R. G. Nuzzo. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111(1), p. 321–335.

48. T. Shibue, T. Nakanishi, T. Matsuda, T. Asahi and T. Osaka. Thermal desorption high-resolution mass spectrometry of mixed self-assembled monolayers on gold. *Langmuir*, 2002, 18 (5), p. 1528–1534.

49. K. Tamada, J. Nagasawa, F. Nakanishi, K. Abe, M. Hara, W. Knoll, T. Ishida, H. Fukushima, S. Miyashita, T. Usui, T. Koini, T. R. Lee. Structure of SAMs generated from functionalized thiols on gold. *Thin Solid Films*, 1998, 327-329, p. 150-155.

50. Y. Yamamoto, H. Nishihara and K. Aramaki. Self-assembled layers of alkanethiols on copper for protection against corrosion. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140 (2), p. 436-442.

51. L. C. F. Blackman and M. J. S. Dewar. *J. Chem. Soc.*, 117, 1957.

52. K. Suwa, T. Nishimoto, Y. Nagaoka and S. Aida. *Bull. Soc. Sal. Sci. Jpn.*, 1961, 15 (153).

53. M. Wolmer-Uebing, B. Reynders and M. Stratmann. *Werkst. Korros.*, 1991, 42 (19).

54. H. Ron, H. Cohen, S. Matlis, M. Rappaport and I. Rubinstein. Self-Assembled Monolayers on Oxidized Metals. 4. Superior *n*-Alkanethiol Monolayers on Copper. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102 (49), p. 9861–9869.

55. Y. Feng, W.-K. Teo, K.-S. Siow, Z. Gao, K.-L. Tan and A.-K. Hsieh. Corrosion Protection of Copper by a Self-Assembled Monolayer of Alkanethiol. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144 (1), p. 55-64.

56. G. Fonder, F. Laffineur, J. Delhalle, Z. Mekhalif. Alkanethiol-oxidized copper interface: The critical influence of concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 326, p. 333-338.

57. Q. Ye, J. X. Fang, L. Sun. *J. Phys. Chem.*, 1997, B 101, p. 8221

58. W. B. Caldwell, K.-M. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, J. C. Hultenn, R. P. Van Duyne. Self-Assembled Monolayers of Ferrocenylazobenzenes on Au(111)/Mica Films: Surface-Enhanced Raman Scattering Response vs Surface Morphology. 1994, *Langmuir* 10, p. 4109-4115.
59. W.-W. Zhang, X.-M. Ren, H.-F. Li, J.-L. Xie, C.-S Lu, Y. Zou, Z.-P. Ni and Q.-J. Meng. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) from different azobenzene self-assembled monolayers and sandwiches. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 268, p. 173-180.
60. M. Stratmann. Chemically modified metal surfaces - a new class of composite materials. *Advanced Materials*, 1990, 2, p. 191 – 195.
61. M. Rohwerder, K. de Weldige, E. Vago, H. Viehhaus and M. Stratmann. Adsorption of self-assembled monolayers of mercaptan on gold Stahl. u. Eisen, *Thin Solid Films*, 1995, 264, p. 240-245
62. T. Laiho, J. A. Leiro. Influence of initial oxygen on the formation of thiol layers. *Applied Surfaces Science*, 2006, 252, p. 6304-6312.
63. C. V. Raman, K. S. Krishnan. A new type of secondary radiation, *Nature*, 1928, 12, p. 501-502.
64. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, B. Schrader, D. Bougeard, Eds. New York: John Wiley & Sons, 1995.
65. J.R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy* (Boston: Academic Pres, 1994).
66. P.R. Carey. *Biochemical Applications of Raman and Resonance Raman Spectroscopies* (New York: Academic Press, 1982).
67. R.J.H. Clark. Raman microscopy: Application to the identification of pigments on medieval manuscripts, *Chem. Soc. Rev.*, 1995, 24, p. 187-196.
68. R.L. McCreery. *Raman spectroscopy for chemical analysis* (New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000).
69. M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 1974, Vol. 26, No.2, p. 163-166.
70. R.L. McCreery, *Raman spectroscopy for chemical analysis* (New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000).
71. A. Otto, Surface-enhanced Raman scattering of adsorbates. *J. Raman Spectrosc.*, 1991, 22, p. 743-752.
72. R. K. Chang, Surface enhanced Raman scattering at electrodes: a status report, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1987, 91, p. 296-305.
73. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, Surface-enhanced Raman scattering and biophysics. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, 14, p. R597-R624.
74. H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll, P. Apell, Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. *Phys. Rev.*, 2000, E 62, p. 4318-4324.
75. L. Burgio, R.J.H. Clark. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation, *Spectrochim Acta A*, 2001, 57, p. 1491-1521.

76. B. SEJ, Sirimuthu NMS. Rapid quantitative analysis of ppm/ppb nicotine using surface-enhanced Raman scattering from polymer-encapsulated Ag nanoparticles (gell-colls). *Analyst*, 2004, 129, p. 1032-1036.
77. E. Podstawka, Y. Ozaki, L. M. Proniewicz. Part I: Surface-enhanced Raman spectroscopy investigation of amino acids and their homodipeptides adsorbed on colloidal silver. *Appl. Spectrosc.*, 2004, 58, p. 570-580.
78. E. Podstawka, Y. Ozaki, L. M. Proniewicz. Part II: Surface-enhanced Raman spectroscopy investigation of methionine containing heterodipeptides adsorbed on colloidal silver. *Appl. Spectrosc.*, 2004, 58, p. 581-590.
79. A. G. Ryder. Surface enhanced Raman scattering for narcotic detection and applications to chemical biology. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2005, 9, p. 489-493.
80. F. Eker, K. Griebenow, X. Cao, L. A. Nafie and R. Schweitzer-Stenner. Preferred peptide backbone conformations in the unfolded state revealed by the structure analysis of alanine-based (AXA) tripeptides in aqueous solution. *PNAS*, 2004, 101 (27), p. 10054-10059.
81. P. Gao, M.J. Weaver, Metal-adsorbate vibrational frequencies as a probe of surface bonding: halides and pseudohalides at gold electrodes, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4057-4063.
82. G. Niaura, A.K. Gaigalas, V.L. Vilker, Surface-enhanced Raman spectroscopy of phosphate anions: adsorption on silver, gold, and copper electrodes, *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, p. 9250-9262.
83. 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*, 2004, 20, p. 6631-6638.
84. J.E. Pemberton, *Surface enhanced Raman scattering*, in *Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for in situ Interface Characterization*, H.D. Abruna (Ed.) (New York: VCH Publishers, Inc. 1991, p. 193-263.
85. H. O. Finklea, In *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Rubinstein, I., Rds.; Marcel Dekker: New York, 1996, p. 108-335.
86. A. Ulman. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.*, 1996, 96 (4), p. 1533-1554.
87. H. Ju and D. Leech. Effect of electrolytes on the electrochemical behaviour of 11-(ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol SAMs on gold disk electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys* 1, 1999, p. 1549-1554.
88. R. K. Shervedani, A. Hatefi-Mehrjardi, M. K. Babadi. Comparative electrochemical study of self-assembled monolayers of 2-mercaptobenzoxazole, 2-mercaptobenzothiazole, and 2-mercaptobenzimidazole formed on polycrystalline gold electrode. *Electrochimica Acta*, 2007, 52, p. 7051-7060.
89. B. Kazakevičienė, G. Valincius, G. Niaura, Z. Talaikytė, M. Kažemėkaite, and V. Razumas. Direct observation of two types of monolayer-bound ferricinium ions on gold: implications for electrocatalysis. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, p. 6661-6665.

90. G. Niaura and R. Jakubėnas. The alkali metal cation effect on the surface-enhanced Raman spectra of phosphate anions adsorbed at silver electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 510, 50 (2), p. 50-58.
91. B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, Nanoscale probing of adsorbed species by tip-enhanced Raman spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92, 096101.
92. M. Himmelhaus, F. Eisert, M. Buck, M. Grunze, Self-assembly of n-alkanethiol monolayers. A study by IR-visible sum frequency spectroscopy (SFG), *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, p. 576–584.
93. G. Niaura, A.K. Gaigalas, V.L. Vilker, Moving spectroelectrochemical cell for surface Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, 1997, 28, p. 1009-1011.
94. V. Vaičiškauskas, G.-J. Babonas, Z. Kuprionis, G. Niaura, V. Šablinskas. Paviršiaus optinė spektroskopija. Vilnius 2008, TEV, p. 126-159.
95. B. Wrzosek, J. Bukowska, A. Kudelski. Place-exchange reactions of thiols on electrochemically roughed SERS-active silver. *Vibrational Spectroscopy*, 2005, 39, p. 257-261.
96. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukada, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Know, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenburg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
97. 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. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, 591, p. 175-188.
98. X. Cao and G. Fischer. Infrared spectral, structural, and conformational studies of zwitterionic L-tryptophan. *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103 (48), p. 9995-10003.
99. H. Takeuchi. Raman structural markers of tryptophan and histidine side chains in proteins. *Biopolymers*, 2003, 72, p. 305-317.
100. 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. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, 591, p. 175-188.
101. A. M. Bryant and J. E. Pemberton. Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols at silver [electrodes]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113 (10), p. 3629-3637.

- 102.** F. Balzer, R. Gerlach, G. Polanski and H.-G. Rubahn. Chain length dependence of the structure of alkane thiol films on Au(111). *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 274, p. 145-151.
- 103.** J. E. Demuth, H. Ibach and S. Lehwald. CH vibration softening and the dehydrogenation of hydrocarbon molecules on Ni(111) and Pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 40, p. 1044-1047.
- 104.** F. M. Hoffman and T. H. Upton. Carbon-hydrogen (CH)-metal interactions of adsorbed cyclic hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88 (25), p. 6209-6212.
- 105.** R. Raval and M. A. Chesters. The nature of the C-H metal interaction in adsorbed cyclohexane and its role in reactivity. *Surf. Sci.*, 1989, 219, p. L505-L514.
- 106.** C. L. A. Lamont, M. Borbach, R. Martin, P. Gardner, T.S. Jones, H. Conrad and A.M. Bradshaw. A vibrational spectroscopic study of the adsorption and dehydrogenation of cyclic C₆ hydrocarbons on the (1x1) and (5x20) surfaces of Pt{100}. *Surf. Sci.*, 1997, 374, p. 215-228.
- 107.** J. Wang and P. H. MacBreen. Bonding configurations of cyclopropane on Ni(111) and Cu(111) surfaces. *Surf. Sci.*, 1997, 392, p. L45-L50.
- 108.** M. Yamamoto, Y. Sakurai, Y. Hosoi, H. Ishii, K. Kajikawa, Y. Ouchi and K. Seki. Softened CH stretching vibration of a long-chain *n*-alkane, *n*-C₄₄H₉₀, physisorbed on a Ag(111) surface: an infrared reflection absorption spectroscopic study. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, p. 7370-7376.
- 109.** K. A. Fosser, R. G. Nuzzo, P. S. Bagus and C. Wöll. The origin of soft vibrational modes of alkanes adsorbed on Cu: an experimental and theoretical investigation. *J. Chem. Phys.*, 2003, 118, (11), p. 5115-5131.
- 110.** R. G. Snyder and J. R. Scherer. Band structure in the C-H stretching region of the Raman spectrum of the extended polymethylene chain: influence of Fermi resonance. *J. Chem. Phys.*, 1979, 71 (8), p. 3221-3228.
- 111.** V. Oklejas and J. M. Harris. In-situ investigation of binary-component self-assembled monolayers: a SERS-based spectroelectrochemical study of the effects of monolayer composition on interfacial structure. *Langmuir*, 2003, 19 (14), p. 5794-5801.
- 112.** M. Yamamoto, Y. Sakurai, Y. Hosoi, H. Ishii, K. Kajikawa, Y. Ouchi and K. Seki. Structures of a long-chain *n*-alkane, *n*-C₄₄H₉₀, on a Au(111) Surface: an Infrared reflection absorption spectroscopic study. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104 (31), p. 7363-7369.
- 113.** E. Podstawka and G. Niaura. Potential-dependent characterization of bombesin adsorbed states on roughened Ag, Au, and Cu electrode surfaces at physiological pH. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113 (31), p. 10974-10983.
- 114.** C-H. Chung, Y-T. Chen. Raman scattering of L-tryptophan enhanced by surface plasmon of silver nanoparticles: vibrational assignment and structural determination. *J. Raman Spectrosc.*, 2009, 40, p. 150-156.
- 115.** J. C. Austin, T. Jordan, T.G. Spiro, in *Biomolec. Spectrosc.*, Part A, ed. R. J. H. Clark and R. E. Hester, Wiley, New York, 1993, p. 55-127.

- 116.** E. S. Walden, R.A. Wheeler. Structural and vibrational analysis of indolyl radical and indolyl radical cation by density functional methods. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, p. 2663-2672.
- 117.** T. Maruyama and H. Takeuchi. Water Accessibility to the tryptophan indole N-H sites of *Gramicidin A* transmembrane channel: detection of positional shifts of tryptophans 11 and 13 along the channel axis upon cation binding. *Biochemistry*, 1997, 36 (36), p. 10993–11001.
- 118.** I. Harada, H. Takeuchi, in: Spectroscopy of Biological Systems (J.H. Clark, R.E. Hester, Eds.), Chapter 3. Wiley, New York, 1986.
- 119.** G. Socrates. Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules. *Academic Press Inc.*, San Diego, 1991.
- Chem. Chem. Phys* 1, 1999, p. 1549-1554.
- 120.** Y. R. Shen. Wave mixing spectroscopy for surface studies. *Solid State Communications*, 1997, 102, p. 221-229.
- 121.** J. C. Conboy, M. C. Messmer, G. L. Richmond. Dependence of alkyl chain conformation of simple ionic surfactants on head group functionality as studied by sum frequency generation vibrational spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*. 1997, 101, p. 6724-6733.
- 122.** G. Niaura, Z. Kuprionis, I. Ignatjev, M. Kažemėkaitė, G. Valinčius, Z. Talaikytė, V. Razumas, A. Svendsen. Probing of lipase activity at air/water interface by sum-frequency generation spectroscopy. *J. Phys. Chem B*, 2008, 112, p. 4094-4101.