

Estudio de adsorción de monocapas auto-ensambladas de L-cisteína y L-triptófano sobre superficie monocristalina de Au(111) mediante microscopía túnel de barrido y métodos ab-initio

• Vanina G. Franco,^{1,2} Sindy J. Rodríguez Sotelo,^{1,2} Florencia C. Calaza,³ Gustavo Ruano-Sandoval,⁴ Mario C.G. Passeggi (h)^{1,2}

¹Instituto de Física del Litoral - Guemes 3450, Santa Fe

²Dpto. de Física, Facultad de Ingeniería química, UNL, Santa Fe

³Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, CONICET-UNL

⁴Centro Atómico Bariloche (CNEA) Bariloche

Introducción. El desarrollo y la optimización de dispositivos a escala nanométrica, demandan una exhaustiva comprensión del proceso de autoensamblado de las moléculas y de las propiedades químicas y físicas de la interfase orgánica/inorgánica generada. La formación de monocapas autoensambladas (SAMs) por autoorganización, es una de las técnicas más empleadas para modificar superficies. En particular en el área de nanobiosensores, las SAMs son un valioso nexo entre el conductor metálico encargado de transducir señales y las moléculas biológicas que sirven como elementos de reconocimiento. Las SAMs de aminoácidos, han recibido especial atención, debido a la posibilidad de abordar mediante un sistema relativamente simple, desafíos de mayor complejidad [1]. Por lo tanto, es fundamental la comprensión de las propiedades químicas y físicas de la interfase y del proceso de formación de éstas SAMs en particular. Los aminoácidos L-cisteína (Cys) y L-triptófano (Trp) merecen un interés particular como enlazantes de macromoléculas para sensores biológicos, debido a los grupos R que presentan. En este trabajo se realizó un estudio teórico y experimental de la formación de SAMs de moléculas de Cys y de Trp en solución, sobre superficies monocristalinas de Au(111). La adsorción de moléculas se llevó a cabo por inmersión del sustrato (dipping) en soluciones metanólicas de Cys y de Trp a diferentes cubrimientos y se caracterizaron las SAMs mediante microscopía túnel de barrido (STM) en aire y a temperatura ambiente. Adicionalmente, con cálculos ab-initio mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) se estudió la interacción sustrato-adsorbato en tres sistemas: (i) Cys sobre Au(111), (ii) Trp sobre Au(111) y (iii) Metanol sobre Au(111).

Resultados. Se obtuvieron imágenes de STM, en las cuales se observó que las moléculas de Cys y Trp se autoorganizan siguiendo la geometría del sustrato, alrededor de "dark spots" de unos pocos nanómetros [2], por lo que presentan un patrón de cadenas que forman un laberinto [3] con estructura orientada en las tres direcciones. Los cálculos llevados a cabo, mostraron que para Cys se genera un proceso de quimisorción sobre Au(111) y se debe a la interacción entre el grupo tiol y los átomos superficiales de oro que forman una unión covalente. En cambio, para Trp este proceso es de fisisorción a través del grupo indol. En ambos casos, los aminoácidos desplazaron el solvente (metanol) de la superficie que se encontraba fisisorbido, para formar las SAMs correspondientes. Esto permitió que las moléculas se ubiquen ordenadamente, a través del grupo R que genera la interacción.

Conclusiones. Se examinó la estructura molecular, el orden y la reconstrucción que induce el proceso de adsorción de Cys y Trp en la superficie monocristalina de Au(111). Según Cavalleri, la formación de éstos "dark spots" se debe a la deposición de organosulfurados, pero hemos evidenciado que esto ocurre también con otro aminoácido, como es triptófano. Por otra parte, la determinación de las configuraciones de equilibrio, energías y distancias de adsorción, densidades de estado y transferencia de carga entre el sustrato y las moléculas, evidenció la diferencia en la naturaleza de las uniones de la interfase para cada aminoácido, lo que da a cada superficie funcionalizada, propiedades singulares y de potencial aplicación.

Referencias:

[1] Uvdal, J. Colloid Interface Sci. **149**, 162 (1992).

[2] Cavalleri, Trends in Physical Chemistry, **14**, 1 (2010).

[3] Yitamben, Nanotechnology, **26**, 235604 (2015).