

УДК: 544.77 + 546.59 + 577.112.387.4 + 543.42
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).8](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).8)

Т. Макаренко, студ.
taisiya.mac@gmail.com,
Р. Линник, канд. хім. наук;
М. Малишева, канд. хім. наук
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
Ю. Муха, канд. хім. наук,
Н. Вітюк, канд. хім. наук,
О. Севериновська, канд. хім. наук,
Г. Єременко, д-р хім. наук
Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ, Україна

ТРАНСФОРМАЦІЯ ТРИПТОФАНУ В РЕАКЦІЇ З ТЕТРАХЛОРАУРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Наночастинки золота (НЧ Au) є ефективними засобами для ранньої діагностики та терапії ряду захворювань, зокрема онкологічних. Амінокислота триптофан (Трп) є перспективним біосумісним реагентом для синтезу НЧ Au, оскільки може відігравати роль відновника іонів Au^{3+} і стабілізатора частинок. Детального розгляду під час вивчення систем Трп/Au потребують продукти реакції, що утворюються внаслідок взаємодії Трп із металом. З метою підвищення біосумісності нанорозмірної системи синтез наночастинок золота проведено у присутності Трп. Досліджено вплив температури на перебіг окисно-відновної реакції між Трп і тетрахлорауратною кислотою ($HAuCl_4$) у нейтральному середовищі. Проаналізовано спектральні характеристики досліджуваних систем. На основі цих методів абсорбційної та флуоресцентної спектроскопії, а також мас-спектрометрії, продемонстровано кінуреніновий шлях окиснення триптофану у присутності $HAuCl_4$, що відповідає метаболічному перетворенню амінокислоти в організмі людини.

Ключові слова: наночастинки, золото, триптофан, поглинання, флуоресценція, іонізація.

Вступ. Одним із дуже перспективних напрямів у фізичній і медичній хімії є вивчення властивостей наночастинок золота (НЧ Au), адже препарати на їхній основі є ефективними засобами для ранньої діагностики онкологічних захворювань, а також лікування злоякісних пухлин [1, 2]. Використання амінокислот, пептидів і білків як відновлювальних і стабілізуючих речовин для синтезу наночастинок благородних металів привертає увагу як "зелений" і "біосумісний" підхід. Серед ряду амінокислот особливої уваги заслуговує триптофан (Трп). Трп і Трп-вмісні молекули у процесі синтезу НЧ можуть відігравати роль відновника іонів металів, стабілізатора НЧ та мати подвійну функцію. Публікації, які описують взаємодію наночастинок золота/срібла і амінокислот і біомедичне застосування систем на їхній основі, почали активно з'являтися у 2000-х рр. Проте лише в невеликій кількості робіт увага приділена трансформації органічної складової. Підставою для висновків про продукти окиснення слугували переважно спектральні дані, а саме: наявність смуг випромінювання і положення їхніх максимумів у спектрах флуоресценції.

У роботах, що були зосереджені на дослідженні НЧ і Трп-вмісних пептидів, і зокрема утворених на їхній основі гідрогелів, продуктом окиснення Трп автори пропонують полімерну форму молекули – "дитриптофан" [3, 4, 5]. Ще один продукт окиснення амінокислоти, а саме кінуренін, виділяють автори [5], а також зафіксовано деякі залишкові кількості "продуктів перехресного зшивання". Ще одна спроба пояснити окисно-відновний процес наведена в роботі з дослідження самоорганізації пептидів у Au-вмісних везикулі [6]. З аналізу спектрів флуоресценції авторами зроблено висновок про наявність незначної кількості продуктів окиснення Трп, таких як дитриптофан (375 нм), N-формілкінуренін (385 нм), кінуренін (461 нм) і "зшитий" продукт (481 нм). У роботі, яка вважається першою в напрямі дослідження системи Трп/ $HAuCl_4$, а саме [7], продуктом перетворення триптофану на основі даних ЯМР запропоновано полімерний індол-вмісний продукт, водночас у спектрах поглинання спостерігали зміщення максимуму поглинання АК із 270 до 260 нм. Тож чіткого розуміння, у що перетворюється триптофан у процесі взаємодії з іонами золота немає, як і про ступінь цього перетворення. Тому для правильного аналізу перетворень у системі, насамперед, потрібен детальний

розгляд спектральних характеристик окремо Трп і продуктів його окиснення.

Мета цієї роботи – проаналізувати продукти перетворення триптофану в реакції з тетрахлорауратною кислотою ($HAuCl_4$) у процесі утворення наночастинок золота в нейтральному середовищі з використанням спектральних методів, а саме абсорбційної та флуоресцентної спектроскопії, і мас-спектрометрії.

Матеріали й методика досліджень. Спектри поглинання колоїдних розчинів наночастинок золота були виміряні в УФ- і видимій ділянці на спектрометрі Lambda UV-Vis (Perkin Elmer) у діапазоні довжин хвиль 200–1000 нм в кварцевій кюветі довжиною 1 см.

Спектри флуоресценції колоїдних розчинів реєстрували за допомогою спектрофлуориметра LS 55 (Perkin Elmer), обладнаного ксеноновою імпульсною лампою, у діапазоні 200–650 нм зі щілинами 10, 15, 20 нм у кварцевій кюветі довжиною 1 см. Точність і відтворюваність встановлення довжини хвилі становить відповідно $\pm 1,0$ нм і $\pm 0,5$ нм.

Мас-спектрометричне дослідження проводили методом лазерної десорбції / іонізації (LDI MS) на Autoflex II (Bruker Daltonics, Німеччина), мас-спектрометр з азотним лазером ($\lambda = 337$ нм). Експерименти були проведені в режимі рефлектрон для позитивних і негативних іонів у діапазоні мас від 30 до 1000 Да. Зразки готували, відділяючи надосадову рідину від наночастинок центрифугуванням колоїдних розчинів при 6000 об/хв протягом 30 хв.

Вимірювання кислотності середовища (pH) проводилось за допомогою іономеру I-160 MI і скляного pH-електрода ЭС-10603/7. Як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭСр-10103.

Для одержання наночастинок золота як джерело іонів металу використовували тетрахлорауратну кислоту $HAuCl_4$ (Aldrich), відновником металу слугував триптофан (China SC12-20120713). Компоненти взаємодіяли в молярному співвідношенні $v(HAuCl_4) : v(Трп) = 1:1$, концентрація речовин в розчині становила 10^{-4} М.

Результати досліджень і їхнє обговорення. Результатом взаємодії між розчинами Трп і $HAuCl_4$ у нейтральному середовищі є швидка зміна забарвлення розчину впродовж реакції з блідо-жовтого на фіолетовий, що можна зафіксувати спектрофотометрично як появу нової смуги у спектрах поглинання на ділянці 500–700 нм. Характерний вигляд смуги дозволяє віднести її

до поглинання локалізованого поверхневого резонансу золота, що є свідченням нанорозмірності металу. Під час зміни температури реакційного середовища змінюється швидкість хімічної реакції, що суттєво впливає на механізм реакції й утворення певного типу продуктів.

Для визначення продуктів реакції між Трп і HAuCl_4 було синтезовано наночастинки золота за температури 20, 60 і 100 °С, і проведено системний спектральний аналіз системи методами абсорбційної та флуоресцентної спектроскопії, а також мас-спектрометрії.

Спектри поглинання системи Трп/ HAuCl_4 на ділянці органічної складової, 200–400 нм, суттєво відрізняються від спектру поглинання контрольного розчину амінокислоти. Для Трп характерна короткохвильова інтенсивна смуга при 220 нм і довгохвильова смуга зі слабо вираженою

коливальною структурою, яка має плече близько 270 нм і два максимуми за 279 і 288 нм.

У присутності тетрахлорауратної кислоти зі зменшенням температури реакції в порядку 100–60–20 °С відбувається зміщення короткохвильового максимуму смуги поглинання триптофану в синю ділянку на 9, 12 і 13 нм відповідно. Суттєвої зміни зазнає й довгохвильова смуга. Зокрема, для реакції, проведеної за 20 °С, відбувається зміщення смуги до 249 нм, пов'язане з радикальною зміною електронної структури молекули. Унаслідок процесу за 60 °С утворюється продукт, для якого ця смуга розміщується при 246 нм, а також з'являється широка інтенсивна смуга поглинання з максимумом при 299 нм. У випадку 100 °С, максимуми смуг розміщуються при 244, 260 і 288 нм, а також плече при 300 нм (рис. 1а).

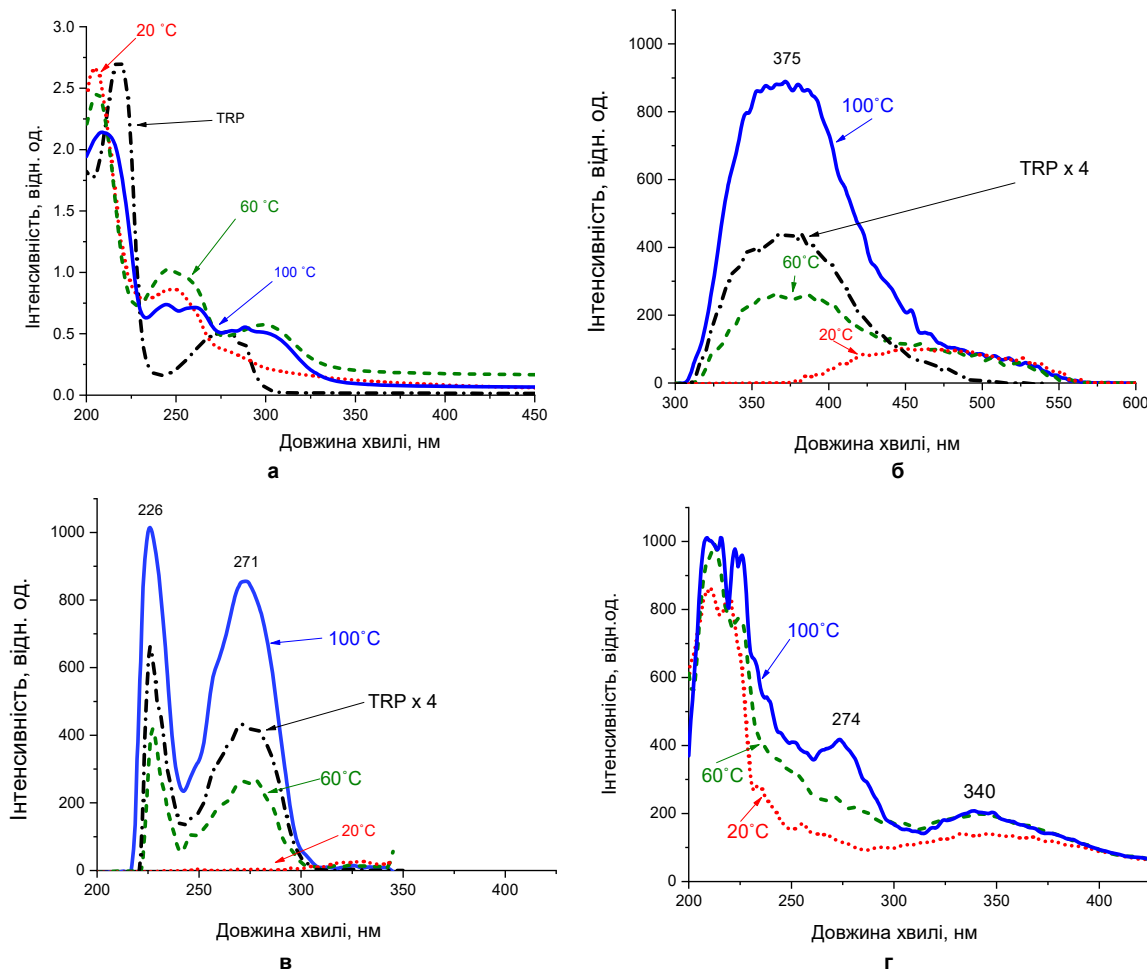


Рис. 1. Спектри поглинання (а), флуоресценції (б) і збудження флуоресценції (в, г) розчинів над осадам колоїдних систем НЧ золота, одержаних у присутності триптофану за температури 20, 60 і 100 °С у нейтральному середовищі. Використані довжини хвиль $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм (б), 370 нм (в) і 460 нм (г)

У спектрі випромінювання Трп максимум смуги флуоресценції розташовувався в характерному положенні за $\lambda_{\text{em}} = 375$ нм (рис. 1б). Смуга збудження флуоресценції триптофану має два характерних максимуми за 226 і 271 нм. Вона присутня у спектрі контрольного розчину триптофану, а також наявна у спектрах систем, одержаних за 100 і 60 °С, проте з деяким перерозподілом інтенсивності смуг у максимумах. Для системи, одержаній за 20 °С, вона зовсім зникає (рис. 1в). Відповідно і випромінювання Трп при 375 нм (при $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм) спостерігається лише у перших двох випадках (рис. 1б). А для системи "pH6/20 °С" випромінювання відбувається за 450 нм. У процесі використання цієї довжини хвилі для збудження флуоресценції показано, що сигнал Трп відсутній, а у спектрах усіх досліджуваних систем наявна

широка довгохвильова смуга на ділянці 300–400 нм із максимумом при $\lambda = 340$ нм (рис. 1г).

Тож результатом реакції між тетрахлорауратною кислотою та триптофаном у нейтральному середовищі є повна трансформація амінокислоти у продукт окиснення з відмінними оптичними характеристиками – власним спектром збудження та випромінювання.

Детально розглядаючи випромінювання продуктів реакції під час збудження різними довжинами хвиль спостерігали таке. У процесі збудження флуоресценції всіх досліджуваних систем світлом із довжиною хвилі $\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм максимум смуг випромінювання знаходився при 450 нм. Для системи "pH6/20 °С" це положення максимуму при 450 нм зберігалось і у випадку збудження світлом з $\lambda_{\text{ex}} = 255$ нм (максимум поглинання) і 245 нм.

При збудженні систем "pH6/60°C" і "pH6/100°C" при $\lambda_{ex} = 245$ нм у спектрах спостерігали смугу (а у другому випадку плече) із максимумом при 450 нм, що свідчить про наявність типового продукту окиснення для всіх систем.

Лише для системи "pH6/100°C" було виявлено, що збудження світлом з $\lambda_{ex} = 300$ нм спричиняє появу смуги випромінювання з положенням максимуму при 405 нм.

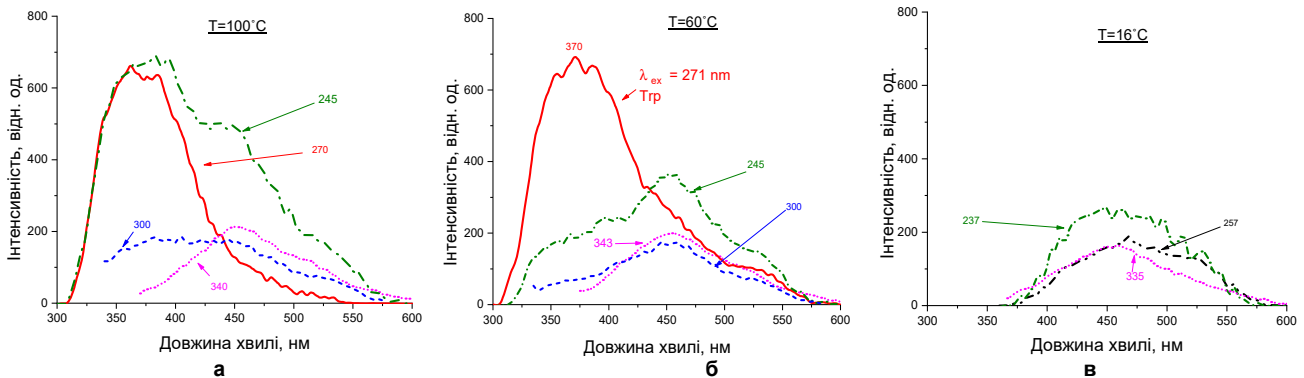


Рис. 2. Спектр флуоресценції розчину над осадом системи НЧ золота, одержаних у присутності триптофану за: а) 100 °С, б) 60 °С, в) 20 °С

За кінурениновим шляхом послідовними метаболітами триптофану є N-формілкінуренін (NFK) і кінуренін (Куп). Відповідно до [8] довгохвильовий максимум поглинання при 322 нм відповідає N-формілкінуреніну (NFK), а при 360 нм – кінуреніну (Куп). Під час збудження флуоресценції на довжинах хвиль $\lambda_{ex} = 325$ нм (NFK) і $\lambda_{ex} = 365$ нм (Куп) спостерігали широкі смуги випромінювання на ділянці спектру 370–500 нм із максимумом при 434 нм і 480 нм відповідно. Водночас у випадку збудження з $\lambda_{ex} = 280$ нм, що відповідає Trp, випромінювання не відбувалось.

Ще одним флуоресцентним продуктом може бути гідроксикінуренін (ОНКуп). Його аддукти з дипептидами характеризувались смугою випромінювання з $\lambda_{em} = 490$ нм при $\lambda_{ex} = 390$ нм, водночас у спектрі поглинання спостерігалась смуга подібно до смуги Куп із максимумом $\lambda_{abs} = 365$ нм [9,10]. Хоча в роботі [11] максимум випромінювання для ОНКуп заміщеного в 3- та 5- положенні зазначено як 460 нм.

У роботі [12] максимум випромінювання NFK зазначено як 434 нм ($\lambda_{ex} = 320$ нм). У тій самій роботі показано, що під час окиснення триптофану до формілкінуреніну проміжними продуктами можуть бути гідрокси- та пероксополуки: їхні максимуми поглинання розташовуються

при 234/296 і 235/292 нм. За характером смуг поглинання досліджуваного зразка "pH6/100°C" можемо припустити також утворення подібних сполук.

Смугою флуоресценції з максимумом близько 400 нм спостерігали автори [13]. Вона відповідала випромінюванню кінуренинової кислоти, яка у спектрах поглинання проявляла дві смуги – при 251 і 340 нм. У близьких до вказаних спектральних діапазонах розташовані і смуги ксантуринової кислоти [14]. Кінуренинова і ксантуринова кислоти є продуктами більш повного окиснення кінуреніну, що, імовірно, відбувається за високої температури реакційного середовища.

У підтвердження кінуренинового шляху перетворення триптофану впродовж реакції з HAuCl_4 у нейтральному середовищі нами було продемонстровано наявність у мас-спектрах сигналів фрагментованих молекул, зазначених вище.

Зокрема, у мас-спектрах надосадової рідини колоїдних систем у режимі позитивних іонів виявлено сигнали іонізованих фрагментів при 118, 146 та 174 Да. Це є свідченням глибокої фрагментації NFK і Куп, більшість сигналів іонізованих фрагментів яких, відповідно до [12] і [15], збігаються.

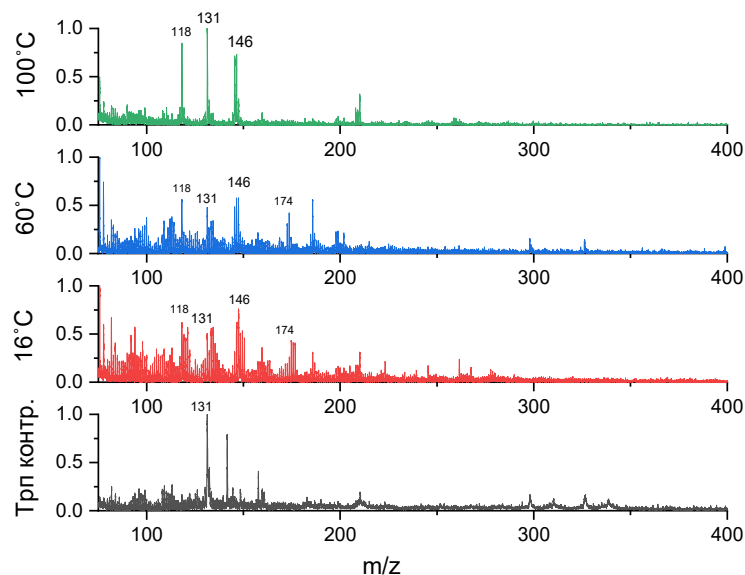


Рис. 3. Нормовані мас-спектри розчинів над осадом колоїдних систем, синтезованих за температури реакції 20, 60 і 100 °С (концентрації вихідних реагентів $C(\text{Trp}) = C(\text{Au}) = 10^{-4}$ моль/л), записані в режимі позитивних іонів

Сигнал триптофану при 131, що є свідченням іонізації індольного фрагмента молекули, зникає у мас-спектрах систем у порядку $\text{Trp-pH}6/100\text{ }^\circ\text{C-pH}6/60\text{ }^\circ\text{C-pH}6/20\text{ }^\circ\text{C}$ (зі зменшенням температури реакції) аналогічно до зменшення інтенсивності смуг у спектрах збудження/флуоресценції. Трп, наявний у системах, одержаних за вищих температур, може давати внесок і в загальне поглинання, хоча виокремити смуги поглинання для кожного продукту неможливо.

Отже, за допомогою методів абсорбційної та флуоресцентної спектроскопії, а також мас-спектрометрії показано, що трансформація триптофану в системі з тетрахлорауратною кислотою (HAuCl_4) у процесі утворення наночастинок золота в нейтральному середовищі відбувається за кінурениновим шляхом. Такий процес є основним метаболічним шляхом перетворення цієї амінокислоти в організмі людини, що свідчить на користь зниження токсичності наносистеми в цілому за рахунок використання амінокислоти.

Список використаної літератури

- Jain S. Gold nanoparticles as novel agents for cancer therapy / S. Jain, D. G. Hirst, J. M. O'Sullivan // *Brit. J. Radiol.* – 2012. – Vol. 85. – № 1010. – P. 101–113.
- Size matters: gold nanoparticles in targeted cancer drug delivery / E. C. Dreaden, L. A. Austin, M. A. Mackey, M. A. El-Sayed // *Ther. Deliv.* – 2012. – Vol. 3. – № 4. – P. 457–478.
- Mitra R. N. In situ Preparation of Gold Nanoparticles of Varying Shape in Molecular Hydrogel of Peptide Amphiphiles / R. N. Mitra, P. K. Das // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112. – № 22. – P. 8159–8166.
- Kar T. pH-Triggered conversion of soft nanocomposites: in situ synthesized AuNP-hydrogel to AuNP-organogel / T. Kar, S. Dutta, P. K. Das // *Soft Matter*. – 2010. – Vol. 6. – № 19. – P. 4777–4787.
- Si S. Tryptophan-based peptides to synthesize gold and silver nanoparticles: a mechanistic and kinetic study / S. Si, T. Mandal // *Chem. Eur. J.* – 2007. – Vol. 13. – № 11. – P. 3160–3168.
- Mishra N.K. Modulating peptide amphiphile morphology by gold nanocolloids / N.K. Mishra, K.B. Joshi, S. Verma // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 455. – P. 145–153.
- Water-dispersible tryptophan-protected gold nanoparticles prepared by the spontaneous reduction of aqueous chloroaurate ions by the amino acid / P. Selvakannan, S. Mandal, S. Phadtare, A. Gole, R. Pasricha, S. D. Adyanthaya, M. Sastry // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 269. – № 1. – P. 97–102.
- Fluorescence characteristics of kynurenine and N'-formylkynurenine. Their use as reporters of the environment of tryptophan 62 in hen egg-white lysozyme / Y. Fukunaga, Y. Katsuragi, T. Izumi, F. Sakiyama // *J. Biochem.* – 1982. – Vol. 92. – № 1. – P. 129–141.
- Aquilina J. A. Elucidation of a Novel Polypeptide Cross-Link Involving 3-Hydroxykynurenine / J. A. Aquilina, J. A. Carver, R. J. W. Truscott // *Biochemistry*. – 1999. – Vol. 38. – P. 11455–11464.

T. Makarenko, stud.

taisiya.mac@gmail.com,

R. Linnik, Ph.D.,

M. Malysheva, Ph.D.,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Iu. Mukha, Ph.D.,

N. Vityuk, Ph.D.,

O. Severinovskaya, Ph.D.,

A. Eremenko, D.Sci.,

Chukho Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

10. Aquilina J. A. Polypeptide Modification and Cross-Linking by Oxidized 3-Hydroxykynurenine / J. A. Aquilina, J. A. Carver, R. J. W. Truscott // *Biochemistry*. – 2000. – Vol. 39. – P. 16176–16184.

11. A spectrophotofluorometric study of compounds of biological interest / D. E. Duggan, R. L. Bowman, B. Brodie, S. Udenfriend // *Arch. Biochem. Biophys.* – 1957. – Vol. 68. – № 1. – P. 1–14.

12. Tryptophan Oxidation by Singlet Molecular Oxygen [O_2 (Δ_0)]: Mechanistic Studies Using ^{18}O -Labeled Hydroperoxides, Mass Spectrometry, and Light Emission Measurements / G. E. Ronsein, M. C. B. Oliveira, S. Miyamoto, M. H. G. Medeiros, P. Di Mascio // *Chem. Res. Toxicol.* – 2008. – Vol. 21. – № 6. – P. 1271–1283.

13. Improved method for determination of kynurenine acid in rat plasma by column-switching HPLC with post-column fluorescence detection / S. Mitsuhashi, T. Fukushima, J. Kawai, M. Tomiya, T. Santa, K. Imai, T. Toyooka // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – Vol. 562. – № 1. – P. 36–43.

14. Photoinduced tautomeric transformations of xanthurenic acid / [V. V. Yanshole, P. S. Sherin, N. P. Gritsan, O. A. Snytnikova, V. I. Mamatyuk, J. Grilj, E. Vauthey, R. Z. Sagdeev, Y. P. Tsentlovich // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – № 32. – P. 9502–9515.

15. A study of kynurenine fragmentation using electrospray tandem mass spectrometry / S. Vazquez, R. J. W. Truscott, R. A. J. O'Hair, A. Weimann, M. M. Sheil // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 2001. – Vol. 12. – № 7. – P. 786–794.

References

- Jain S., Hirst D. G., O'Sullivan J. M. *Brit. J. Radiol.*, 2012, 85(1010), 101–113.
- Dreaden E. C., Austin L. A., Mackey M. A., El-Sayed M. A. *Ther. Deliv.*, 2012, 3(4), 457–478.
- Mitra R. N., Das P. K. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(22), 8159–8166.
- Kar T., Dutta S., Das P. K. *Soft Matter*, 2010, 6(19), 4777–4787.
- Si S., Mandal T. K. *Chem. Eur. J.*, 2007, 13(11), 3160–3168.
- Mishra N. K., Joshi K. B., Verma S. J. *Colloid Interface Sci.*, 2015, 455, 145–153.
- Selvakannan P., Mandal S., Phadtare S., Gole A., Pasricha R., Adyanthaya S. D., Sastry M. J. *Colloid Interface Sci.*, 2004, 269(1), 97–102.
- Fukunaga Y., Katsuragi Y., Izumi T., Sakiyama F. *J. Biochem.*, 1982, 92(1), 129–141.
- Aquilina J.A., Carver J.A., Truscott R.J.W. *Biochemistry*, 1999, 38, 11455–11464.
- Aquilina J.A., Carver J.A., Truscott R.J.W. *Biochemistry*, 2000, 39, 16176–16184.
- Duggan D. E., Bowman R. L., Bernard B. B., Udenfriend S. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1957, 68(1), 1–14.
- Ronsein G. E., Oliveira M. C. B., Miyamoto S., Medeiros M. H. G., Di Mascio P. *Chem. Res. Toxicol.*, 2008, 21(6), 1271–1283.
- Mitsuhashi S., Fukushima T., Kawai J., Tomiya M., Santa T., Imai K., Toyooka T. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 562(1), 36–43.
- Yanshole V. V., Sherin P. S., Gritsan N. P., Snytnikova O. A., Mamatyuk V. I., Grilj J., Vauthey E., Sagdeev R. Z., Tsentlovich Y. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12(32), 9502–9515.
- Vazquez S., Truscott R. J. W., O'Hair R. A. J., Weimann A., Sheil M. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2001, 12(7), 786–794.

Надійшла до редколегії 13.11.2020

TRYPHOFAN TRANSFORMATION DURING THE REACTION WITH TETRACHLOROAUIC ACID

Gold nanoparticles (Au NPs) are effective agents for early diagnostic and treatment of a variety of diseases, including cancer. However, initial components in the synthesis like surfactants, which are commonly used to stabilize nanoparticles, can produce toxic effects on living organisms. Thus, finding ways to reduce the toxicity of nanoscale preparations is an actual problem. In this regard the essential amino acid tryptophan (Trp) is a promising reagent for the synthesis of Au NPs that can serve as a reducer of Au(III) ions and particle stabilizer.

In this work, in order to increase the biocompatibility of the nanoscale system, the synthesis of gold nanoparticles was performed in the presence of Trp. The reaction between HAuCl_4 and Trp proceeded in aqueous medium with neutral pH at different temperatures. Spectral characteristics of products formed in Au/Trp systems and were studied.

In the absorption spectra the main band of Trp at 280 nm was shifted to 250 nm during the reaction; for all studied systems upon excitation of fluorescence with the wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm the maximum of the emission bands were observed at $\lambda_{\text{em}} = 450$ nm, while for initial tryptophan ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm) it was located at $\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm.

Mass spectra of Trp solution in positive mode contained the signal at 131 Da, that was characteristic for ionized indole moiety of amino acid. For supernatants of studied Au/Trp systems in positive mode signals of ionized fragments with masses of 118, 146 and 174 Da were observed. Based on the data it was revealed that amino acid oxidation proceeded through the formation of kynurenine or through the "kynurenine pathway", that corresponds to the metabolic conversion of amino acid in human organism and proves the biocompatibility of formed products.

Keywords: nanoparticles, gold, tryptophan, absorption, fluorescence, ionization.

Т. Макаренко, студ.
 taisiya.masc@gmail.com,
 Р. Линник, канд. хим. наук,
 М. Малышева, канд. хим. наук,
 Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
 Ю. Муха, канд. хим. наук,
 Н. Витюк, канд. хим. наук,
 О. Севериновская, канд. хим. наук,
 А. Еременко, д-р хим. наук,
 Институт химии поверхности имени О. О. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТРИПТОФАНА В РЕАКЦИИ С ТЕТРАХЛОРАУРАТНОЙ КИСЛОТОЙ

Наночастицы золота (НЧ Au) являются эффективными средствами для ранней диагностики и терапии ряда заболеваний, в частности онкологических. Аминокислота триптофан (Трп) – перспективный биосовместимый реагент для синтеза НЧ Au, поскольку может играть роль восстановителя ионов Au^{3+} и стабилизатора частиц. Детального рассмотрения при изучении систем Трп/Au требуют продукты реакции, образующиеся в результате взаимодействия Трп с металлом. С целью повышения биосовместимости наноразмерной системы синтез наночастиц золота проведено в присутствии Трп. Исследовано влияние температуры на ход окислительно-восстановительной реакции между Трп и тетрахлорауратной кислотой ($HAuCl_4$) в нейтральной среде. Проанализированы спектральные характеристики исследуемых систем. На основе данных методов абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, а также масс-спектрометрии, продемонстрирован кинетический путь окисления триптофана в присутствии $HAuCl_4$, что соответствует метаболическому превращению аминокислоты в организме человека.

Ключевые слова: наночастицы, золото, триптофан, поглощение, флуоресценция, ионизация.

УДК 541.11

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).9)

Н. Котова, канд. хим. наук
 nkotova61@gmail.com

Н. Усенко, канд. хим. наук,
 Н. Головата, канд. хим. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ОСОБЛИВОСТИ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У РІДКИХ СПЛАВАХ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu)

Описано особливості взаємодії компонентів у рідких сплавах потрійних систем Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu), виявлені на основі сумісного аналізу концентраційних залежностей ентальпії змішування розплавів, отриманих авторами раніше методом високотемпературної калориметрії, фазових діаграм граничних бінарних систем і встановлення взаємозв'язку ентальпійного фактора з типом впорядкування у розплавах досліджених систем. Константована наочна подібність топології проєкції $\Delta_m H$ розплавів систем Al-Ge-Fe(Ni, Cu) і принципово інший хід ізоентальпій змішування рідких сплавів системи Al-Ge-Mn. За абсолютною величиною значення $\Delta_m H^{min}$ закономірно змінюються від системи до системи. Вони приблизно однакові для Al-Ge-Mn(Fe) (близько -20 кДж·моль $^{-1}$), значно зростають у процесі переходу від Al-Ge-Fe до Al-Ge-Ni (-50 кДж·моль $^{-1}$), і далі суттєво спадають під час переходу до Al-Ge-Cu (-15 кДж·моль $^{-1}$). У розплавах систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) лінії екстремальної взаємодії розташовані в куті концентраційного трикутника, утвореному зазначеними 3d-металами, і поєднують концентрації, наближені за складом до найбільш стабільних інтерметалідів у подвійних системах Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu). Встановлені термохімічні властивості розплавів Al-Ge-Fe(Ni, Cu) передусім визначаються взаємодією компонентів у граничних бінарних системах Al-Fe(Ni, Cu) і Ge-Fe(Ni, Cu), причому вплив систем Al-Fe(Ni, Cu) превалює. Для системи Al-Ge-Mn визначальною є взаємодія компонентів у бінарній системі Ge-Mn. Системи Al-Ge-Mn(Fe, Cu) характеризуються значно меншими теплотами сплавоутворення порівняно з Al-Ge-Ni. Встановлені особливості взаємодії компонентів і відмінності у величині й характері термодинамічних функцій змішування в зазначених системах пояснюються особливостями та закономірними змінами електронної будови 3d металу у процесі переходу в 3d-ряді від Mn до Cu.

Ключові слова: алюміній, германій, манган, ферум, нікель, купрум, ентальпії змішування.

Вступ. Аморфні сплави на основі Ge, отримані під час швидкого охолодження розплаву, зазвичай містять Al як один із важливих легуючих елементів для поліпшення їхньої склоутворюючої здатності. Ця властивість притаманна й рідким багатоконпонентним сплавам алюмінію з германієм, що містять 3d-метал [1]. Так, аморфні сплави в системі Al-Ge-Ni були отримані для композицій, де вміст Al і Ge становить 25,5–32,5 ат. % і Ni 8–13 ат. %, а в системах Al-Ge-Me (Me = Mn, Fe, Ni) було виявлено аморфні фази, які формуються в широкому діапазоні концентрацій і вирізняються цікавою технологічною властивістю – поєднанням твердості та пластичності, що дозволяє згинати матеріал на 180° без руйнування [1–3]. Система Al-Ge-Mn також інтенсивно досліджується у зв'язку з встановленням у ній фаз нового типу – квазікристалів, що виявляють феромагнітні властивості (наприклад, за складу сплавів $Al_{52.5}Ge_{22.5}Mn_{25}$ [4, 5] і $Al_{61}Ge_{18}Mn_{21}$ [6]). Крім того, системи Al-Ge-3d-Me є частинами більш складних систем, які також є цікавими матеріалами з погляду сучасних технологій (наприклад, Al-Ge-Mn-Cu(Fe) і Al-Cu-Fe-Ge-Mn [5, 7]). Тому вивчення термодинамічних властивостей таких сплавів має велике значення для

з'ясування факторів, які впливають на процес аморфізації, і представляє значний інтерес із практичного погляду для встановлення оптимальних умов отримання нових технологічних матеріалів.

Об'єкти й методи дослідження. У цій роботі проведено аналіз досліджених на кафедрі фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка термохімічних властивостей (інтегральних ентальпій змішування $\Delta_m H$ і надлишкових ентропій змішування $\Delta_m S^{exc}$) рідких сплавів потрійних систем Al-Ge-3d-Me (де 3d-Me = Mn, Fe, Ni, Cu), які було вивчено нами методом високотемпературної калориметрії в [8–11] у широкому діапазоні складу за 1620, 1740, 1800 і 1383 K відповідно, із метою встановлення закономірностей зміни термодинамічних властивостей і підтвердження їхнього взаємозв'язку з типом впорядкування у розплавах досліджених систем.

Результати та їхнє обговорення. Проаналізуємо основні особливості енергетики сплавоутворення в досліджених системах, які дозволяють зробити висновки про взаємодію компонентів сплавів і природу ближнього порядку в них. Так, на рис. 1 наведено проєкції ізолінії