

Molekulen elkarrekintzen eragina materia makroskopikoaren antolaketan:

Teobromina molekularen nukleazioaren bidez

I. Usabiaga Gutierrez^{1,2}, M.Parra Santamaria^{1,2}, A. Camiruaga Leza¹, I. Lamas Frejo¹ eta A. Veloso Fernández¹

1) Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, UPV/EHU, Leioa

2) Biofisika Institutua, UPV/EHU – CSIC, Leioa

Sarrera eta Motibazioa

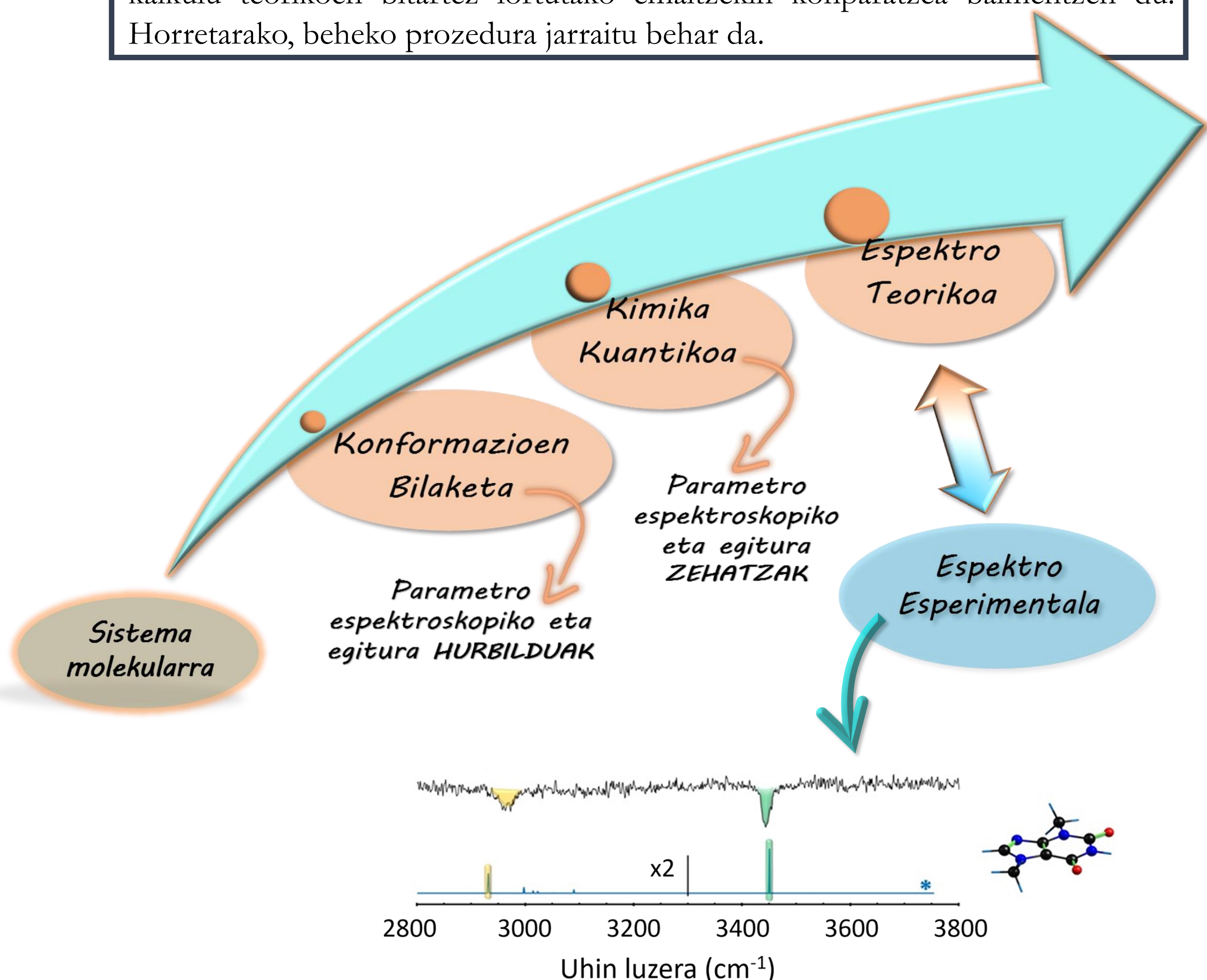
Materiak makroskopikoki ikus eta neur daitezkeen orotariko propietateak aurkezten ditu. Azken hauek, materia berezi bihurtzen dute. Berezitasun hori aprobetxatuz, molekulen antolaketa aldatu eta materialak erakusten dituen propietate makroskopikoak guztiz eralda daitezke. Molekulak haien artean elkar eragiten dutenean modu desberdinetan antola daitezke. Materia ez-biziaren kasuan, elkarrekintzek egitura simetrikoki eta perfektuetan antolatzea eragin dezakete, kristalak osatuz adibidez. Ikerketa hau, indar hauen zergatia ulertzearen helburuarekin proposatzen da. Horretarako, ADN eta ARN-rekin elkarrekintzak eratzeko ahalmena duen **teobrominaren** nukleazioa aukeratu da eredu gisa. Teobrominak amina talde guztiak metilo taldeez ordezkaturatu ditu eta berezitasun hau oso interesgarria da elkarrekintzen ikerketarako, molekula bikotez osatutako konplexuen kopurua murrizten duelako oso lotura gune garrantzitsua izatearen ondorioz. Honen kristalak sortzeko sublimazioa erabiltzen da. Kristal-egituratik hasita oinarritzko molekularen bikote eta hirukoterik egonkorrenak isola daitezke datu-base eta kalkulu teorikoetan oinarritutako ereduak jarraituz. Lehen urratsa, kristala sortzeko jarraitu beharreko pausuak erabakitzea izango da, aipatutako bikote eta hirukote egonkorretan oinarrituz. Hurrengo urratsa, gas fasean isolatutako molekularen bikote eta hirukoteak lortzea izango da. Horretarako, masan bereizgarria den laser-espektroskopia erabiliko dugu teobrominaren eta gas garraiatzaile baten espantsio supersonikoaren ikerketa egiteko. Teknika berezi honi buruzko zehetasunak jadanik argitaratuak izan dira^{[1],[2]} eta honi buruzko ideia esanguratsuenak atal esperimentalean aurkeztuko dira. Teknika esperimental honek, tenperatura jaitsiera azkarren ondorioz gas fasean dauden molekulak isolatzen ditu bakarka, bikotea, hirukotea ... Horri esker, kristalaren datu-basetatik eta kalkulu teorikoetatik lortutako bikote eta hirukoteekin alderaketak burutzea posible da.

Metodo Konputazionalak

Molekula isolatuen propietateak esperimentalki neurtu ahal izateak, emaitza esperimentalak, infragorri-espektroa (IR) gure kasuan, mekanika kuantikoko kalkulu teorikoen bitartez lortutako emaitzekin konparatzea baimentzen du. Horretarako, beheko prozedura jarraitu behar da.

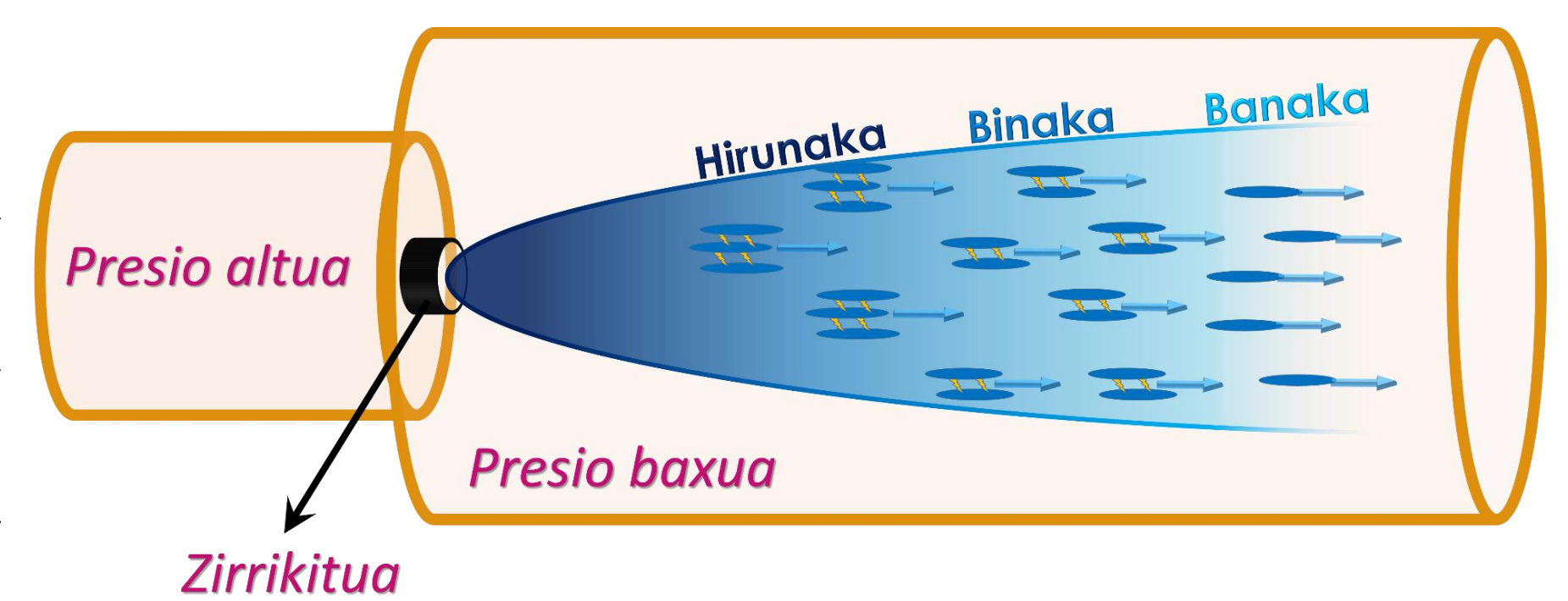
Teknika Esperimentalak

Elkarrekintza intermolekular ahulak aztertzeko metodarik egokiena espantsio supersonikoen bitartez lortutako isolamendu molekularra da. Horretarako, espektroskopia eta espantsio supersonikoa konbina daitezke.^[3] Kasu honetan, espantsioan dauden molekula edota konplexuak laser-espektroskopia molekularra eta hegaldi-denbora (TOF) masa-espektrometria konbinatzen duen teknikarekin azter daitezke.



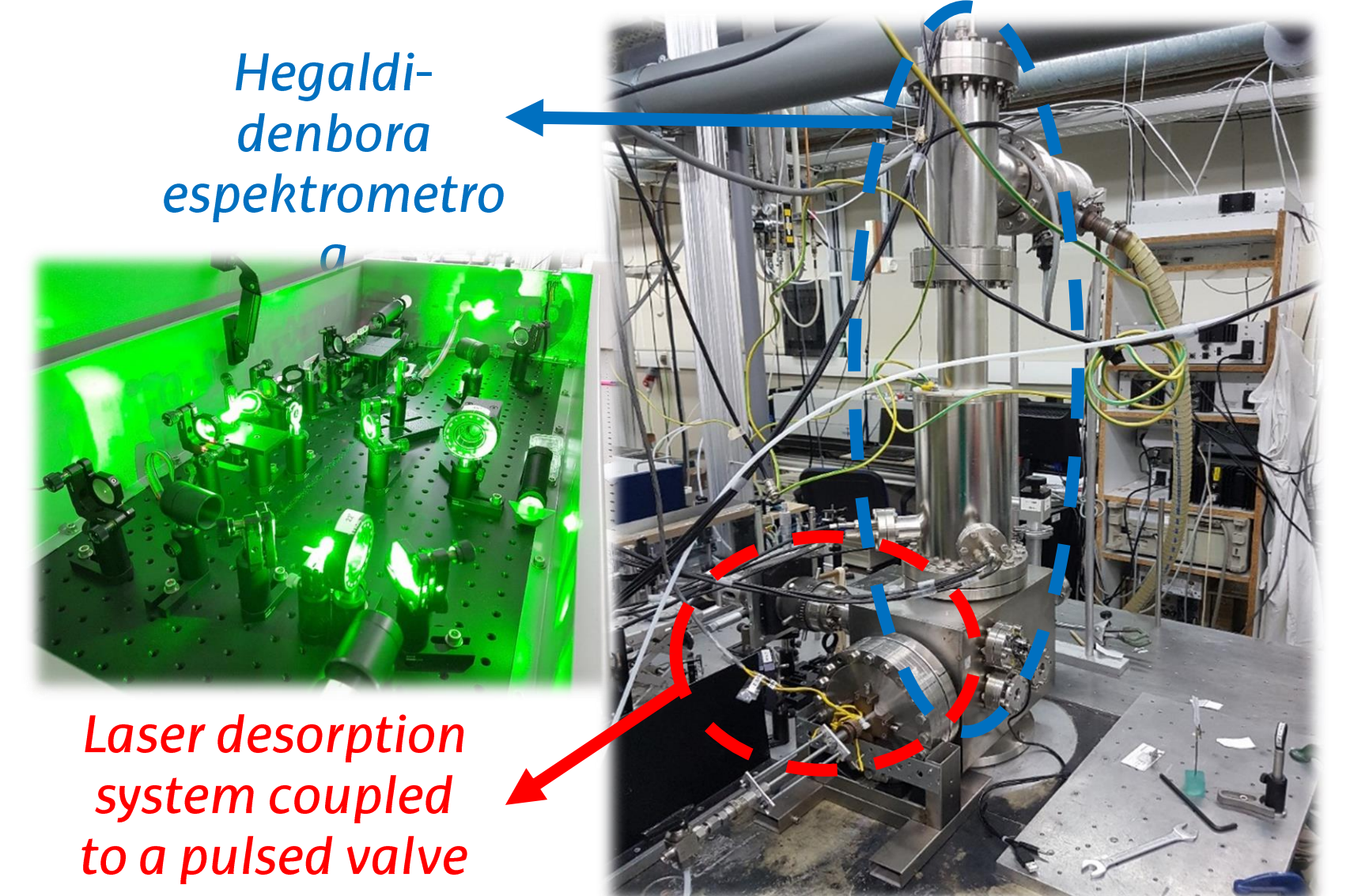
o Espantsio Supersonikoa

Fenomeno hau gas garraiatzailea presio altuagoko ganberatik hutsean dagoen ganberara zirrikitu txiki batetik hedatzean sortzen da. Hortaz, molekulak eta konplexuak abiadura eta noranzko berean garraiatzen dira. Modu honetan, molekulen arteko talkak desagertu eta egoera isolatuan aurkitzen dira.



o Erresonantzia bikoitzeiko ioi-despopulazioko infragorri espektroskopia (RIDIRS)

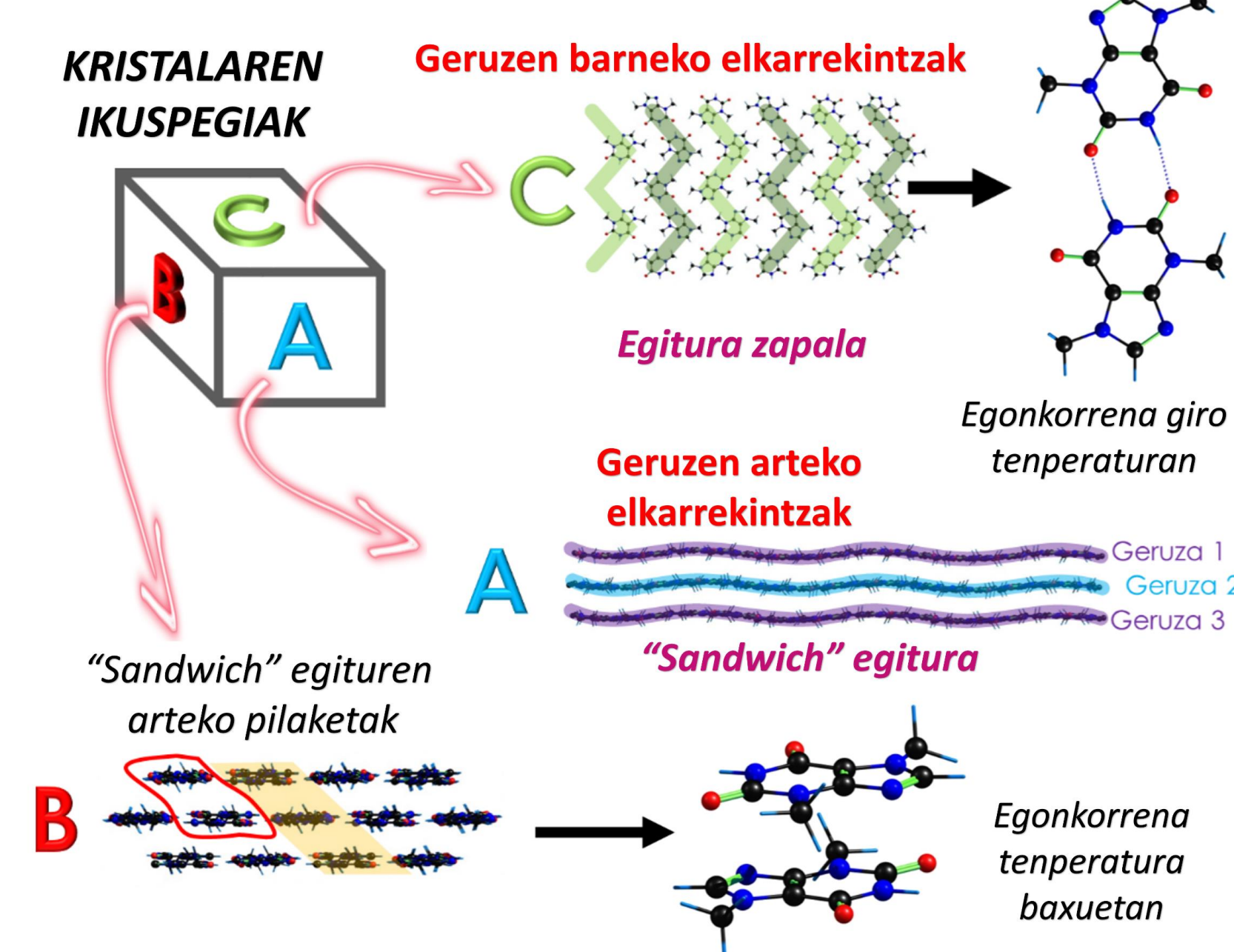
Espantsio supersonikoa zehar aurkitzen diren molekulak infragorriko (IR) laserrarekin aztertu ondoren, ultramoreko laserrak hauek kitzikatzen ditu. Lortutako ioiak TOF espektrometroa eraman eta masaren arabera bereizketak burutzen dira. Azkenik, sortutako ioi-kopuruaren arabera seinala elektrikoa sortzen da detektorean. Aztertutako molekulek infragorrian bibrazioen bat aurkeztean, sortutako ioi-kopurua aldatuko da, eta ondorioz, neurtutako seinala ere. Beraz, seinalaren aldaketak neurtuz, gure molekularen edota konplexuaren IR-espektroa lortzen da.



Ikerketaren Muina

Kristal-egituraren azterketa

Lehenik kristal-egituraren patroirik esanguratsuenak aztertu dira:



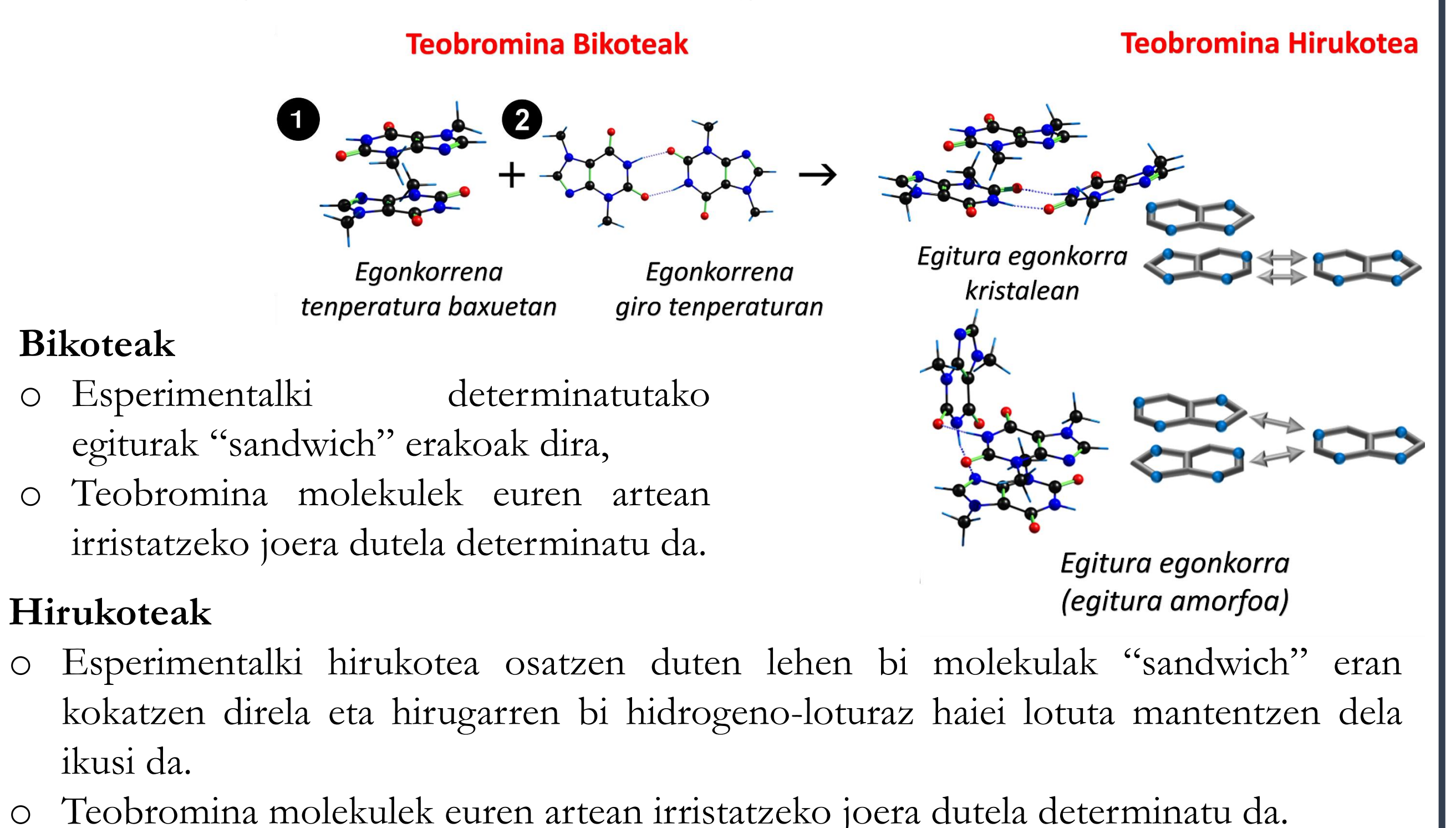
Geruzen barnean

- Lehenik, molekula bikoteak kalkulu kuantikoekin optimizatu dira egiturarik egonkorrenak lortzeko.
- Egitura zapala egonkorrena da giro tenperaturan eta bi hidrogeno-lotura indartsuak aurkeztzen dituela ikusi da.

Geruzen artean

- Molekulak "sandwich" egitura osatzen dutela ikusi da.
- "Sandwich" eran dauden molekula bikoteak kalkulu kuantikoekin optimizatu dira.
- "Sandwich" egiturak tenperatura baxuetan egonkortasun handiena aurkeztzen du.
- Ogi-xerren artean elkarrekintza intermolekularrak behatu dira.

Teoria eta esperimentazioaren arteko konpareketera ondoriozko emaitzak



Bikoteak

- Esperimentalki determinatutako egiturak "sandwich" erakoak dira,
- Teobromina molekulek euren artean irristatzeko joera dutela determinatu da.

Hirukoteak

- Esperimentalki hirukotea osatzen duten lehen bi molekulak "sandwich" eran kokatzen direla eta hirugarren bi hidrogeno-loturaz haiei lotuta mantentzen dela ikusi da.
- Teobromina molekulek euren artean irristatzeko joera dutela determinatu da.

Ondorioak

- Lan honetan masan bereizgarria den laser espektroskopia eta espantsio supersonikoarekin arteko konbinaketaren baliagarritasuna egiaztatu da interes farmakologikoa aurkeztzen duten molekulen egitura eta propietate intrintsekoak determinatzeko.
- RIDIRS espektroskopia eta kalkulu kuantikoen arteko konparaketari esker, teobrominaren egiturarik egonkorrena fase isolatuan eta tenperatura baxuetan "sandwich" erakoa dela ikusi da.

Erreferentziak

- [1] Usabiaga et al. (2016): "Modeling the tyrosine-sugar interactions in supersonic expansions: glucopyranose-phenol clusters", *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 18, 12457
 [2] Levy, D. H. (1980): "Laser Spectroscopy of Cold Gas-Phase Molecules", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 31, 197–225
 [3] Lubman eta Kronick (1982): "Mass spectrometry of aromatic molecules with resonance-enhanced multiphoton ionization", *Anal. Chem.*, 54, 5, 660-665.

Esker Onak

CTQ2015-68148-C2-1-P

