

Klastrové molekuly na površích substrátů

Tomáš Baše

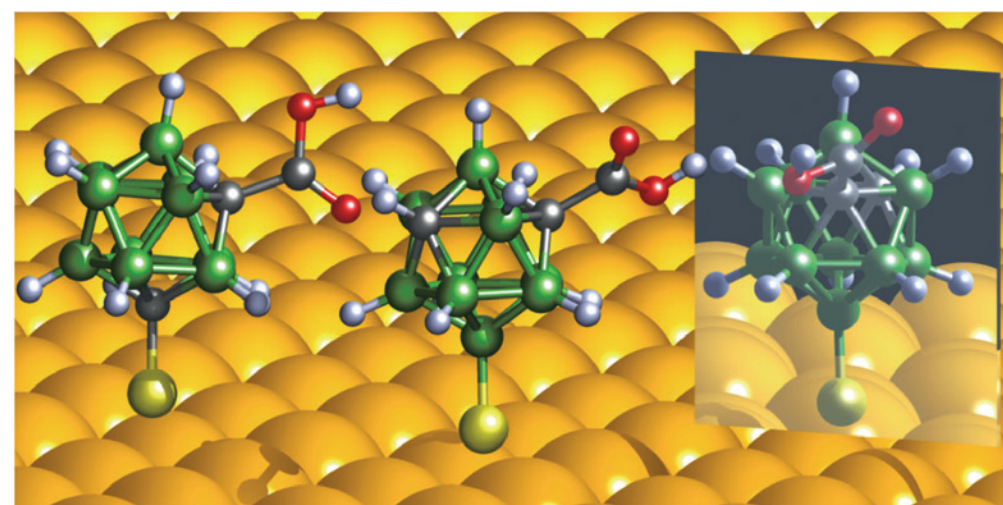
Vlastnosti povrchů a rozhraní pevných substrátů jsou klíčové v řadě aplikačních oblastí, např. v elektronice, medicíně, katalýze, nebo korozním inženýrství. Molekulární úprava povrchů významně určuje výsledné vlastnosti substrátu, a to přesto, že je pouhým okem prakticky nepostřehnutelná. Její přítomnost je možné zaznamenat změnou vlastností daného

atomy boru s terminálními hydridovými atomy vodíku) umožňuje zachovat identické nebo velmi podobné dvourozměrné uspořádání molekul na povrchu při změně jen určité fyzikální veličiny jako je například orientace dipólového momentu. Tento unikátní aspekt je možné prezentovat na nově připravených izomerních sloučeninách na obrázku 1. Podrobnější pohled na strukturu izomeru napravo objasňuje racemický charakter této molekuly,

že konkrétní mezimolekulové laterální interakce, jakými jsou například nezávislé interakce dipól-dipól, mohou být převedeny do makroskopicky čitelného záznamu prostřednictvím svého vlivu na orientaci kapalných krystalů. Jiným viditelným projevem přítomnosti okem nepostřehnutelných monomolekulárních vrstev je stabilizace povrchu kovů, například mědi a stříbra. U těchto dvou kovů, které za běžných podmínek snadno oxidují, dochází vlivem adsorbce molekul k pasivaci povrchu a potlačení nežádoucích optických změn způsobovaných korozí.

Další cílené funkcionalizace klecových molekul a jejich využití pro porozumění jejich samoorganizovaným monovrstvám jsou předmětem pokračujícího výzkumu v této oblasti. Karboranové monovrstvy cíleně směřujeme k novým typům povrchově odvozených materiálů s chytrými a responsivními vlastnostmi. Jednou ze

zajímavých možností je imobilizace funkčních molekul vykazujících zajímavé interakce se světlem, jako je tomu například u následujícího příspěvku Kaplana Kirakciho a Kamila Langa.



Dvě izomerní klastrové molekuly $C_2B_{10}H_{10}(COOH)(SH)$ adsorbované na zlatém povrchu. Izomer napravo existuje jako racemát, tj. také ve formě svého neztotožnitelného zrcadlového obrazu.

substrátu, např. hydrofobní (vodu-odpuzející) úpravou povrchů pokovených textilií. ÚACH rozvíjí problematiku modifikace povrchů kovových substrátů pomocí klastrových (klecových) molekul karboranů s rigidní strukturou odvozenou od ikosaderu. Jedná se o mezioborovou tematiku zahrnující přípravu nových derivátů vybavených vhodným typem funkčních skupin pro definovanou interakci s povrchem substrátu, jejich kompletní charakterizace a následně fyzikálně-chemické studie těchto sloučenin v jejich samoorganizovaných dvourozměrných uspořádáních na površích.

Pestrá škála strukturních možností karboranů a ladění vlastností pomocí přesného umístění heteroatomů v klecové části molekul (tvořených dominantně

ly, tj. existenci jejího neztotožnitelného zrcadlového objektu.

Studované klastrové deriváty interagují s povrchem za vzniku dvourozměrných hexagonálních uspořádání, které jsou výsledkem snahy o co nejefektivnější vyplnění povrchu, analogicky k nejtěsnějšímu uspořádání tuhých koulí na povrchu. Na rozdíl od tuhých koulí se v případě molekul v různé míře a v závislosti na konkrétním typu molekuly uplatňují vazebné i nezávislé mezimolekulové interakce a zmíněný systém představuje vhodný nástroj pro jejich pozorování a pochopení jejich významu. V tomto smyslu představují samoorganizované monomolekulární vrstvy nástroj pro pochopení komplexních samouspořádaných bio-systémů. V nedávné studii jsme uká-

Tomáš Baše získal Ph.D. na VŠCHT v Praze. Věnuje se systematickému studiu karboranových klastrových molekul adsorbovaných na kovových površích. Tuto tematiku rozvíjí na ÚACH a zároveň ve spolupráci s předními světovými pracovišti jakými jsou UCLA nebo EMPA, na kterých také krátce působil jako hostující vědec.

Klastrové molekuly pro léčbu rakoviny

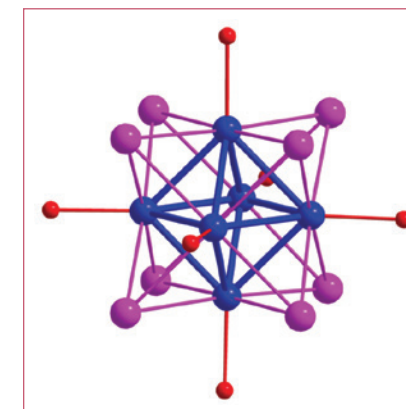
Kaplan Kirakci, Kamil Lang

V současné době je většina pacientů s rakovinou léčena radioterapií. Tato metoda léčby využívá ionizujícího záření, především rentgenového, které způsobuje poškození DNA rakovinné tkáně, vedoucí k buněčné smrti - buď přímo, nebo prostřednictvím reaktivních kyslíkových molekul (ROS; reactive oxygen species). Během uplynulých desetiletí bylo vynalezeno značné úsilí s cílem lokalizovat radioterapeutické dávky přímo do nádorové tkáně za minimálního poškození okolních zdravých tkání. I přesto ale zůstávají vedlejší účinky radioterapie a také odolnost některých skupin nádorů vůči této léčbě závažným problémem.

V naší laboratoři vyvíjíme biomateriály zvyšující citlivost tkání vůči ionizujícímu záření (tzv. radiosenzitizátory). Radiosenzitizátory produkují ROS, včetně singletového kyslíku, po ozáření rentgenovým zářením.

Tato strategie, kombinující radioterapii s fotodynamickou terapií (tj. ničení nádorových buněk fotosenzitizátory, které produkují ROS po absorpci viditelného světla), umožňuje snížení dávky ionizujícího záření, která je nezbytná k destrukci nádorových buněk.

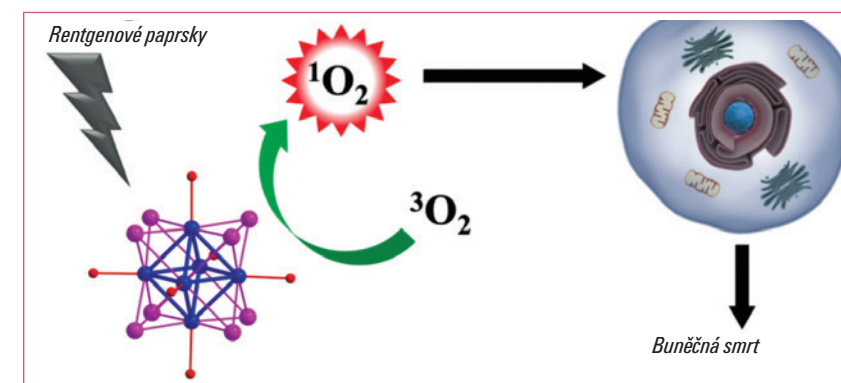
Navrhli jsme nový typ radiosenzitizátorů singletového kyslíku, který je založen na struktuře molybdenových klastrových komplexů $[Mo_6I_8L_6]^{2-}$. Tyto komplexy jsou tvořeny oktaedrem molybdenových atomů, které jsou obklopeny osmi pevně vázanými jodidovými ligandy tvořícími vrcholy krychle, a šesti apikálními ligandy (L) (Obr. 1). Komplexy jsou atraktivní jako radiosenzitizátory, protože účinně produkují singletový kyslík, a navíc obsahují těžké atomy molybdenu a jodu, které zvyšují pravděpodobnost adsorbce rentgenového záření (Obr. 2). Přímá produkce singletového kyslíku těmito komplexy po ozáření rentgenovým zářením je ve skutečnosti vzácnou vlastností, jež zjed-



Obr. 1. Struktura klastrového komplexu $[Mo_6I_8L_6]^{2-}$ (molybden modře, jod fialově, ligand L červeně).

noduše strukturu radiosenzitizátorů 1. generace, jejichž struktura je založena na scintilačních nanočásticích konjugovaných s fotosenzitizátory.

Tyto klastrové komplexy používáme k biologickým experimentům v molekulární formě, nebo mohou být zabudovány do anorganických nebo organických nanonosičů. Důležitým směrem výzkumu je funkcionalizace těchto komplexů nebo jejich nanonosičů organickými molekulami k cílenému zaměření na tumorové buňky, a tak omezení poškození zdravé tkáně během radioterapie. Výsledky jsou slibné, protože použití námi navržených biomateriálů již vedlo k významnému snížení velikosti dávek potřebných ke zničení nádorových buněk.



Obr. 2. Radioterapie nově vyvinutými klastrovými komplexy. Klastrové molekuly dané struktury (vlevo) jsou excitovány rentgenovými paprsky. Klastr emituje luminiscenci za nepřítomnosti kyslíku nebo vytváří singletový kyslík v přítomnosti vzduchu. Singletový kyslík je částicí, která ničí rakovinné buňky.

Co je singletový kyslík?

Singletový kyslík, $O_2(^1\Delta_g)$, je vysoce oxidující, cytotoxická molekula s krátkou dobou života. Vzniká přenosem energie z excitované molekuly fotosenzitizátoru na molekulu kyslíku. Obecně je k fotosenzitizované tvorbě $O_2(^1\Delta_g)$ potřebný kyslík (vzduch), viditelné světlo a fotosenzitizátor. Při excitaci světlem tyto fotosenzitizátory přecházejí do tripletových stavů, které jsou účinně zhášeny kyslíkem za vzniku $O_2(^1\Delta_g)$ ve vysokém výtěžku. Limitujícím faktorem pro aplikace v medicíně je omezený průchod viditelného světla tkáněmi, který snižuje účinnost ničení nádorů, které jsou umístěny hlouběji v těchto tkáních. Proto jsme iniciovali výzkum nového typu sloučenin, tzv. radiosenzitizátorů, které lze excitovat rentgenovým zářením. Tento přístup zvyšuje účinnost excitačního procesu, protože průnik rentgenového záření do hloubi tkáně nemá prakticky žádná omezení.

Kaplan Kirakci je absolventem University v Rennes, Francie, kde obhájil i své Ph.D. v oboru chemie pevné fáze. Po krátkém působení ve Španělsku nastoupil v roce 2009 do ÚACH, kde se v týmu Ing. Kamila Langa, CSc., DSc., systematicky věnuje problematice hybridních materiálů ve fotofyzice a fotochemii.

Kamil Lang je vedoucím Oddělení materiálové chemie ÚACH. Zabývá se fotofyzikálními a fotochemickými ději, problematikou singletového kyslíku a klastřů přechodných kovů, a aplikacemi vrstevnatých a porézní materiálů.