



## ESTUDIO POR EIS DE ESPECIES FOSFATO SOBRE SUPERFICIES DE Ag(100) Y Ag(111)

Claudia B. Salim Rosales<sup>(1)</sup>, Mariana I. Rojas<sup>(2)</sup>, Lucía B. Avalle<sup>(1)\*</sup>

<sup>(1)</sup>IFEG, Facultad de Matemática, Astronomía Física, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

<sup>(2)</sup>INFIQC - Departamento de Matemática y Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba – Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

\*Correo Electrónico: [avalle@famaf.unc.edu.ar](mailto:avalle@famaf.unc.edu.ar)

### RESUMEN

El Flavin mononucleótido (FMN) es una coenzima que participa en procesos del metabolismo humano. Posee un anillo de isoaloxazina, una cadena de ribitol y un fosfato terminal en el azúcar, diferenciándose de la Riboflavina (RF), por la presencia de este grupo. Las flavinas poseen propiedades óxido-reductoras y fotoquímicas, que las hacen interesantes para su aplicación en dispositivos biomédicos. Las propiedades fisicoquímicas de las flavinas dependen del medio ambiente circundante, siendo diferentes cuando están adsorbidas en la superficie del electrodo, que cuando están en la solución [1, 2]. Avalle et al. estudió la adsorción de películas FMN en Ag(111), observando una capa ordenada de simetría  $C_{3v}$  la cual es estable frente a la presencia de L-cisteína, a diferencia de los films de RF, que mostraron menor estabilidad ante la presencia del aminoácido [2]. Asimismo, mediante cálculos DFT se determinó que las especies de fosfatos se adsorben químicamente sobre superficies monocristalinas de Ag [3]. Por lo que, para comprender la diferencia en el comportamiento físico-químico de estas flavinas con la superficie de plata, se estudió la adsorción de  $H_2PO_4^-$  y  $PO_4^{3-}$  sobre superficies de Ag(111) y Ag(100) utilizando técnicas electroquímicas. Las medidas experimentales se realizaron en  $KH_2PO_4$  y  $K_3PO_4$  de concentración 0,1 M y 0,01 M. Para las diferentes especies y concentraciones de fosfato se obtuvieron perfiles de Voltamperometría Cíclica (VC) y de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). La EIS se obtuvo entre -1,2 y 0 V vs. SCE a intervalos de 0,1 V, entre 0,1 Hz y 5000 Hz. Finalmente, se modelaron y se ajustaron diferentes circuitos equivalentes. Las medidas experimentales muestran que los fosfatos se adsorben sobre Ag(111) y Ag(100), modificando los perfiles de VC y EIS. Con la caracterización de la interface establecida entre la superficie del electrodo y las moléculas de fosfatos, se obtiene un mayor comprensión de los procesos implicados en la interacción del FMN con la plata.

### ABSTRACT

The Flavin mononucleotide (FMN) is a coenzyme involved in human metabolism processes. Isoalloxazine has a ring and a ribitol chain containing a terminal phosphate group, which is absent in the case of Riboflavin (RF) molecule. Flavins have redox and photochemical properties that make them interesting for applications in biomedical devices. The physicochemical properties of flavins depend on the environment, being different when they are adsorbed on the electrode surface or in solution [1, 2]. Avalle et al. studied the adsorption of FMN films on Ag(111), where an ordered layer of symmetry  $C_{3v}$  was observed. The L-cysteine injection removed the previously adsorbed RF but not FMN [3]. It was determined by means of DFT calculations that the phosphate species were chemically adsorbed on monocrystalline Ag surfaces [4]. Thus, to understand the difference in the physical-chemical behavior of these flavins with the silver surface, the adsorption of  $H_2PO_4^-$  and  $PO_4^{3-}$  on Ag(111) and Ag(100) was studied using electrochemical techniques. Experimental measurements were performed in 0.1 M and 0.010 M  $K_3PO_4$  and  $KH_2PO_4$  electrolytes. By

*means of Cyclic Voltmetry (CV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) the different species and phosphate concentrations were studied. The EIS was obtained between -1.2 and 0 V vs. SCE, at steps of 0.1 V (0.1 Hz and 5000 Hz frequency range). The experimental data was fitted using different equivalent circuits. The changes observed in the CV and EIS profiles were interpreted as phosphate species adsorption on Ag(111) and Ag(100) electrodes. The characterization of the interface established between electrode surface and phosphate species, allowed a better understanding of the processes involved in the interaction between FMN and silver surface.*

## **REFERENCIAS**

1. T. Bruice, "Flavins and Flavoproteins"; 1984, R.C. Bray, P.C. Engel and S.E. Mayhew eds., Walter De Gruyter and Co.
2. L.T. Kubota, L. Gorton, A. Roddick-Lanzilotta and A.J. Mc Quillan, "Electrochemical behaviour of FAD and FMN immobilised on TiO<sub>2</sub> modified carbon fibres supported by ATR-IR spectroscopy of FMN on TiO<sub>2</sub>"; Bioelectrochem. Bioenerg. Vol 47 (1998), p. 39-46.
3. L. B. Avalle y L. Valle, "Riboflavin and flavin mononucleotide adsorption on Ag(111) electrodes and their interaction with L -cysteine investigated by electrochemical and non-linear optical methods"; J. of Electroanalytical Chemistry. Vol 662 (2011), p. 288-297.
4. C. Salim Rosales, M. Rojas, L. Avalle. "Phosphate adsorption on Ag(111): A DFT study"; Quantum Espresso Sprin School, 2015. P.

**TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO:** T06

**PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER):** P (poster)