

Самособирающиеся структуры на основе порфириновых нанотрубок и плазмонных наночастиц: формирование, морфология и спектрально-кинетические свойства

Э. И. Зенькевич¹, И. Г. Мотевич², Н. Д. Стрекаль², С. М. Качан¹, В. Б. Шейнин³,
В. Н. Джаган⁴, Д. Р. Т. Цан⁵

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь;
e-mail: zenkev@tut.by

²Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно, Беларусь;

³Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия;

⁴Институт физики полупроводников им. В. Лошкарева НАН Украины, Киев, Украина;

⁵Институт физики, Технический университет, Хемнитц, Германия

На основе J-агрегатов порфиринов реализована рН-зависимая самосборка однослойных порфириновых нанотрубок. Исследованы морфология, спектры поглощения, флуоресценции и комбинационного рассеяния порфириновых нанотрубок и проведен анализ их характеристик. Разработаны условия связывания порфириновых нанотрубок с гетерогенной поверхностью и получены металлоорганические композитные наноструктуры с участием порфириновых нанотрубок плазмонных наночастиц серебра. Для порфириновых нанотрубок, фиксированных на плазмонных наноструктурах (островковые пленки Ag), впервые получены спектры гигантского комбинационного рассеяния, обусловленного поверхностными плазмонными резонансами и локализованными плазмонами.

Ключевые слова: порфирины, j-агрегаты, порфириновые нанотрубки, поглощение, флуоресценция, спектры комбинационного рассеяния, плазмонные наночастицы.

Введение

Как известно, самосборка является фундаментальным принципом, в соответствии с которым происходит структурная организация на всех уровнях, от молекул до сложных структур [1]. За счет самосборки по принципу «снизу–вверх» становится возможным создание биоматериалов на наноуровне, что представляет несомненный интерес для нанотехнологий [2]. Органические порфириновые нанотрубки (ПНТ), формируемые за счет электростатических взаимодействий разноименно заряженных молекул порфиринов, представляют новый класс самособирающихся нанообъектов, интерес к которым связан с их возможными применениями в нанобиотехнологиях, нанокатализе и наносенсорике [3, 4]. Кроме этого, исследование механизмов самосборки и свойств самособирающихся структур на основе тетрапиррольных соединений является вкладом в понимание природы жизни, поскольку самосборка является основой множественных внутриклеточных процессов.

Результаты и обсуждение

Нами разработаны физико-химические основы (ионная самосборка, координационная полимеризация, рН фактор и т. д.) и реализованы методы формирования ПНТ на основе J-агрегатов порфиринов (предшественников ПНТ), формируемых из тетранионов и цвиттерионов заряженных сульфобенилпорфиринов. На рис. 1 приведены химические формулы исходных мономерных соединений, схема формирования и структура J-агрегатов, а также данные, полученные методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния для этих объектов. Установлено, что J-агрегаты формируются в виде трубчатых или глобулярных структур размерами 10–100 нм, ориентированных на стеклянных подложках произвольным образом, а толщина пленок составляет 10–25 нм. Методами рамановской спектроскопии

обоснована трубчатая субструктура агрегатов с интенсивными полосами, обусловленными дисторсией порфириновых колец относительно $C_{\alpha}C_mC_{\alpha}$ связей.

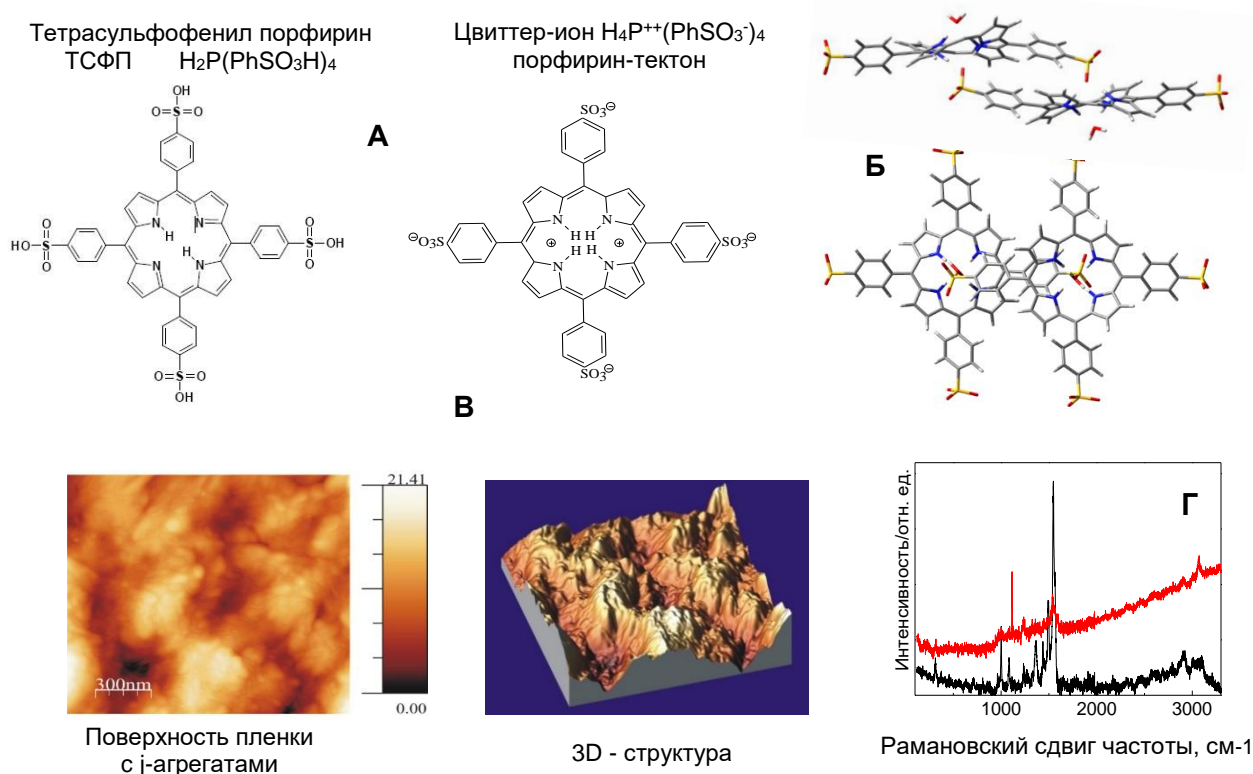


Рис. 1. – Структуры исходных молекул тетра-аниона ТСФП и порфирин-тектона (А), хиральных J -агрегатов на их основе (Б, расчеты DFT), а также данные по морфологии J -агрегатов, полученных методами АСМ (В) и спектры комбинационного рассеяния (Г, рамановский спектрометр Horiba LabRam HR800, Ar⁺ лазер, $\lambda_{возб} = 514.5$ нм, пространственное разрешение – 1 мкм).

Показано, что тектоном самосборки однослойных ПНТ является несимметричный цвиттер-ион $H_4P^{2+}(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_3$, который определяет формирование спиральной структуры J -агрегатов, из которых формируется твердая стенка хиральной ПНТ. Предложена спиральная модель такой хиральной ПНТ (расчеты методом DFT/B3LYP [3]), которая полностью согласуется с литературными данными [5, 6] по геометрии и физико-химическим свойствам ПНТ (рис. 2).

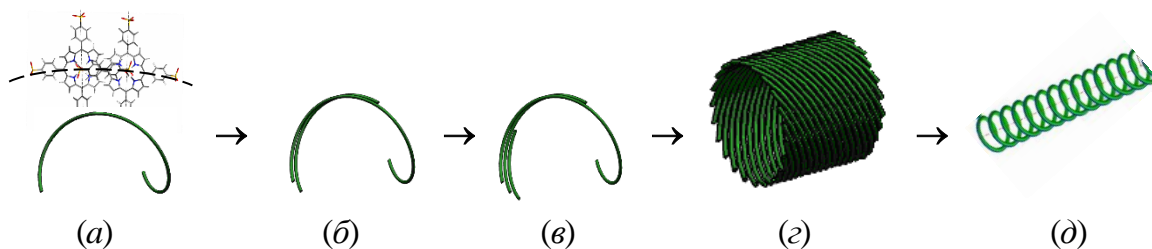


Рис. 2. – Этапы самосборки однослойной ПНТ. (а) – образование фрагмента J -спирали J -агрегата, (б) – начало самосборки второго и третьего витков J -спирали по шаблону первого, (в) – начало самосборки третьего витка J -спирали по шаблону предыдущего и т. д., (г) – формирование фрагмента ПНТ, (д) – рост ПНТ.

Композиционный состав ПНТ определяется ионными взаимодействиями, тогда как в их формировании и стабилизации участвуют силы Ван-дер-Ваальса, гидрофобные взаимодействия, и водородная связь. Методами микроскопии в поляризованном свете в сочетании с квантово-химическими расчетами установлены особенности структуры спиралевидных ПНТ: длина – сотни нм до ~мкм; диаметр – до 25 нм; шаг спирали – 30 нм. Обосновано, что спиралевидная (кольцевая) архитектура ПНТ обусловлена непланарными деформациями цвиттерионов порфиринов. Такая структура согласуется с почти копланарной J-агрегацией 14-16 перекрывающихся порфириновых хромофоров, которая отклоняется от планарности на 21–24°, обеспечивая оптимизацию электростатических взаимодействий соседних π -сопряженных макроциклов

Спектры поглощения ПНТ формируются за счет экситонных взаимодействий и перенос-зарядовых эффектов в условиях существенного перекрытия π -сопряженных порфириновых макроциклов (рис. 3А), а хиральность ПНТ проявляется в спектрах кругового дихроизма (рис. 3Б). Для спектров поглощения ПНТ характерно наличие интенсивной узкой J-полосы (490 нм) и слабой H-полосы (~430 нм), а также батохромно смещенной и усиленной Q-полосы (704 нм). Особенности Q-полосы в спектрах ПНТ обусловлены понижением симметрии и неплоскими деформациями сопряженных макроциклов дикатионов, а также усилением вибронного V-Q заимствования при формировании ПНТ.

Для всех ПНТ люминесценция характеризуется малыми значениями квантовых выходов и сравнительно короткими временами жизни ($\tau_1 \sim 0,18\text{--}2,15$ нс) по сравнению с исходными мономерами. В зависимости от структуры исходных мономерных молекул порфиринов спектры люминесценции ПНТ являются либо неизменными при вариации длины волны возбуждения (для однородной структуры ПНТ), либо заметно изменяются за счет присутствие нескольких морфологий ПНТ и частично мономеров (рис. 3В).

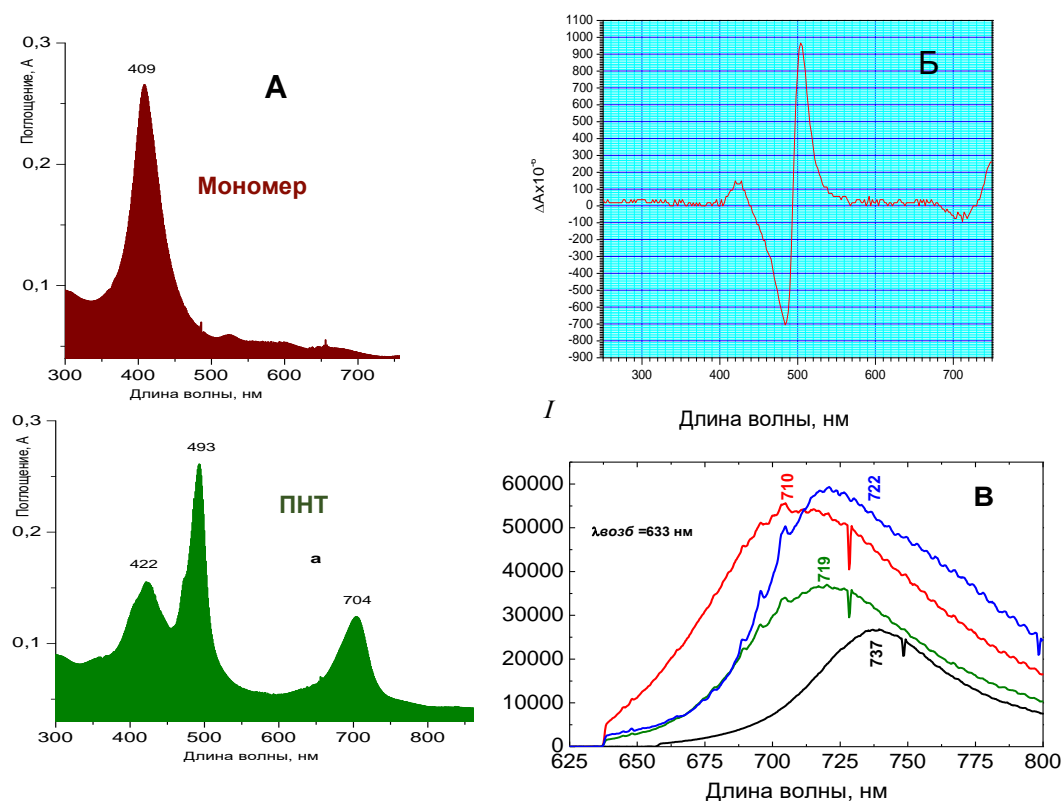


Рис. 3. – Спектры поглощения (А), кругового дихроизма (Б) и флуоресценции (В) однослойных ПНТ на основе молекул тетра-аниона ТСФП в воде при 295 К (рН 1).

Для ПНТ, фиксированных на плазмонных островковых пленках серебра (ППС), имеющих плазмонный максимум в районе 500 нм, с помощью сканирующего конфокального микроскопа со спектрометром Nanofinder S, $\lambda_{\text{возб}} = 473$ нм) впервые получены спектры гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), обусловленного поверхностными плазмонными резонансами и локализованными плазмонами (рис. 4). Установлено, что на поверхности ППС наблюдаются два типа самособирающихся агрегатов ТСФП – нанотрубки и сферолиты на основе молекул цвиттериона ТСФП. При адсорбции ТСФП на поверхности ППС наибольшее усиление КР наблюдается для полосы 1532 см^{-1} , что связывается с образованием ПНТ. В спектре ГКР сферолитов эта полоса имеет максимум на 1540 см^{-1} , а в спектре ГКР ПНТ – 1536 см^{-1} . Положение этой полосы чувствительно к морфологии агрегата ТСФП, а чувствительной к изменению конформации агрегата (переход трубка-сферолит) является полоса 1587 см^{-1} . Сравнение спектров ГКР ПНТ и сферолитов ТСФП показывает, что заметное смещение при переходе от ПНТ к сферолитам испытывают лишь низкочастотные ($200 - 400 \text{ см}^{-1}$) и высокочастотные полосы ($1500 - 1590 \text{ см}^{-1}$). Различия в спектрах ГКР ПНТ и сферолитов ТСФП обсуждаются на основании квантово-химических расчетов колебательных полос в молекуле ТСФП. Выявлены колебательные полосы, чувствительные к переходу трубка-сферолит.

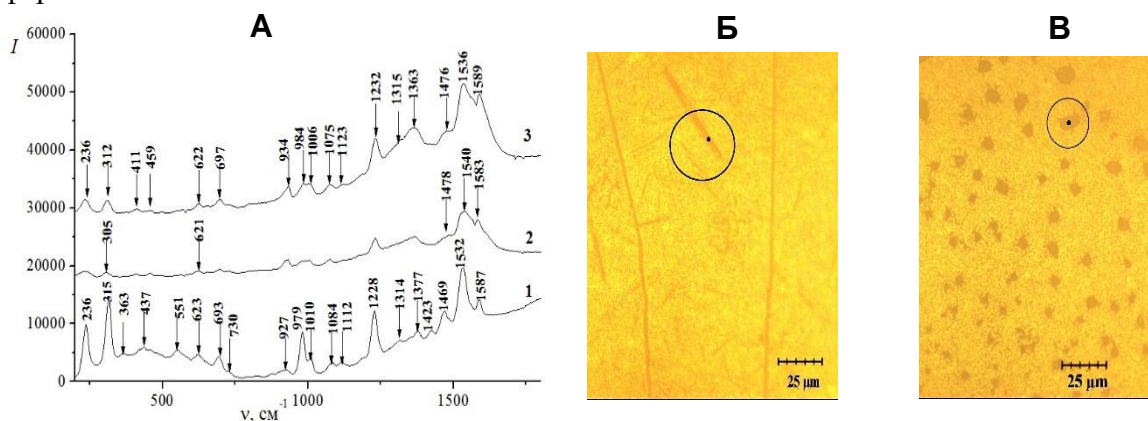


Рис. 4. – Спектр КР (А, 1) водного раствора при pH 1 цвиттериона ТСФП и спектры ГКР (А, 2, 3), полученные от сфероидальных агрегатов (А, 2) и ПНТ (А, 3), форма которых представлена на рис. Б и В, соответственно.

Обосновано, что формирование спектров ГКР обусловлено поверхностными плазмонными резонансами и локализованными плазмонами. Спиралевидная морфология ПНТ, формируемая непланарными деформациями цвиттерионов порфиринов, способствует усилению электростатических взаимодействий соседних π -сопряженных макроциклов, а также взаимодействию с плазмонными модами ППС.

Заключение

Полученные результаты можно рассматривать как основу для разработки способов контроля направленной самосборки металлоорганических нанокомпозитов на основании порфиринов и плазмонных пленок серебра. Исследования в области получения и исследования морфологии и физико-химических свойств ПНТ проводятся лишь в нескольких научных группах в мире. К настоящему времени результаты по ГКР и люминесценции ПНТ, полученные в ходе выполнения данного проекта, являются пионерскими. Детальный анализ люминесцентных параметров и данных по ГКР ПНТ является основой для разработки направленных методов самосборки порфириновых нанотрубок требуемого состава с прогнозируемыми функциональными свойствами

(фотокатализ, направленный фотоиндуцированный перенос заряда и т. д.). Наноструктуры такого типа представляют интерес при разработке прототипов металлоорганических наноматериалов для возможных применений в молекулярной фотовольтаике и наносенсорике.

Благодарности.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций (2021–2025 г.г., Беларусь)», Гранта РФФИ (Проект № 18-73-00234, Россия), Европейского гранта 732482 (Bio4Comp – Parallel Network-Based Biocomputation, Э.З.) и Программы Приглашенных ученых (2020-2021 г.г., Технический университет Хемнитца, Германия, Э.З.).

Литература

1. Whitesides G. M., Grzybowski B. Self-Assembly at All Scales. *Science*. 2002. 295. P. 2418–2421.
2. Kaushik P. *Hybrid Nanocomposites: Fundamentals, Synthesis, and Applications*, 1st Edition. Jenny Stanford Publishing, USA, 2019.
3. Sheinin V. B., Bobritskaya E. V., Shabunin S. A., Koifman O. I., Supramolecular principles of self-assembly of porphyrin nanotubes. *Макрогетероциклы*. 2014. Vol. 7. P. 209–217.
4. Ghorai U. K., Paul S., Ghorai B., Adalder A., Kapse S., Thapa R., Nagendra A., Gain A. Scalable production of cobalt phthalocyanine nanotubes: efficient and robust hollow electrocatalyst for ammonia synthesis at room temperature. *ACS Nano*. 2021. Vol. 15, No 3. P. 5230–5239.
5. Franco R., Jacobsen J. L., Wang H., Wang Z., Istvan K., Schore N. E., Song Yu., Medforth C.J., Shelnett J. A. Molecular organization in self-assembled binary porphyrin nanotubes revealed by Resonance Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12. P. 4072–4077.
6. Hattori S., Moris M., Shinozaki K., Ishii K., Verbiest T. Vortex-induced harmonic light scattering of porphyrin J-aggregates. *J. Phys. Chem. B*. 2021. Vol. 125. P. 2690–2695.

Self-assembled structures based on porphyrin nanotubes and plasmon nanoparticles: formation, morphology and spectral-kinetic properties

E.I. Zenkevich¹, I.G. Motevich², N.D. Strekal², S.M. Kachan¹, V.B. Sheinin³
V.N. Dzhagan⁴, D.R.T. Zahn⁵

¹*Belarussian National Technical University, Minsk, Belarus; e-mail: zenkev@tut.by*

²*Yanka Kupala State University of Grodno, Belarus;*

³*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Rus. Acad. of Sci., Ivanovo, Russia;*

⁴*V. Lashkaryov Inst. of Semiconduct. Phys., Nat. Acad. of Sci. of Ukraine, Kyiv, Ukraine;*

⁵*Institute of Physics, Chemnitz University of Technology, Chemnitz, Germany*

Based on porphyrin J-aggregates, the pH-dependent self-assembly of single-wall porphyrin nanotubes was realized. The morphology, absorption/fluorescence spectra and Raman spectra of porphyrin nanotubes were studied, and the analysis of these characteristics was carried out. Special conditions were elaborated for the binding of porphyrin nanotubes on heterogeneous surface, and metalorganic composite nanostructures based on porphyrin nanotubes and plasmon silver nanoparticles (islet Ag films) were obtained. For porphyrin nanotubes fixed on plasmon nanostructures (islet Ag films) surface enhanced Raman spectra (caused by surface plasmon resonances and localized plasmons) were detected for the first time.

Keywords: porphyrins, J-aggregates, self-assembled porphyrin nanotubes, absorption, fluorescence, Raman spectra, plasmonic nanoparticles.