

УДК 544.77

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И КАТИОННОГО ПОРФИРИНА

© 2023 г. А. В. Поволоцкий^{1*}, Д. А. Солдатов¹, Д. А. Лукьянов¹, Е. В. Соловьёва¹

¹Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: alexey.povolotskiy@spbu.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022;

после доработки 02.12.2022;

принята в печать 20.01.2023

Исследовано взаимодействие в водном растворе катионного порфирина с наночастицами золота, покрытыми полимерными оболочками с положительным и отрицательным потенциалом поверхности. Установлены критерии формирования гибридных молекулярно-плазмонных наноразмерных структур, основанные на определении механизма тушения флуоресценции по Штерну–Фольмеру и изменении формы спектра флуоресценции порфирина. Установлено влияние знака электрокинетического потенциала наночастиц золота на процесс формирования гибридных молекулярно-плазмонных наноразмерных структур за счет электростатического взаимодействия.

Ключевые слова: порфирин, наночастицы золота, тушение флуоресценции, координаты Штерна–Фольмера, гибридные наноразмерные структуры.

DOI: 10.31857/S0207401X23120087, **EDN:** QTFPLN

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается активный рост научных исследований в области синтеза, исследования и практического применения гибридных структурированных на наноуровне материалов на основе наночастиц благородных металлов (плазмонных наночастиц) и органических молекул, в том числе порфиринов и их производных [1–3], а также композитных материалов на основе порфиринов и полимерных пленок [4]. В основном этот рост связан с потребностями в новых материалах для различных областей науки, техники и медицины, таких как фотокатализ [5], оптические сенсоры [6], фотодинамическая и фототермическая терапия [7], фотовольтаика [8] и т.д. Основным методом, доказывающим формирование гибридных наноструктур, на сегодняшний день является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Полученные этим методом изображения призваны по возможности продемонстрировать морфологию гибридной структуры, в том числе ядро, оболочку и промежуточные слои, выполняющие роль пространственного разделителя между ядром и оболочкой с заданной толщиной. Несмотря на несомненное преимущество метода ПЭМ, заключающееся в наглядности получаемых изображений, следует

отметить следующие его существенные недостатки: для получения изображений наночастицы извлекаются из раствора и высушиваются, что может приводить к образованию различных артефактов; количество наблюдаемых наноразмерных структур (далее — наноструктур) невелико, что существенно ограничивает статистическую выборку и снижает достоверность выводов, сделанных на ее основе. Таким образом, одной из актуальных задач при синтезе гибридных наноструктур в растворе является определение достоверных критериев их формирования.

Данная работа направлена на определение критериев электростатического механизма формирования гибридных молекулярно-плазмонных наноструктур на примере катионного порфирина 4,4',4'',4'''-(5,10,15,20-порфиринтетраил)тетракис(1-метилпиридиний)4-метилфенилсульфоната (ТМРyP⁴⁺) и наночастиц золота (НЧЗ), имеющих положительный и отрицательный заряд поверхности за счет покрытия полимерной оболочкой. Противоположный знак электрокинетического потенциала поверхности наночастиц в водных растворах позволяет исследовать особенности электростатического механизма формирования гибридных наноструктур на основе металлического ядра и выбранного порфирина.

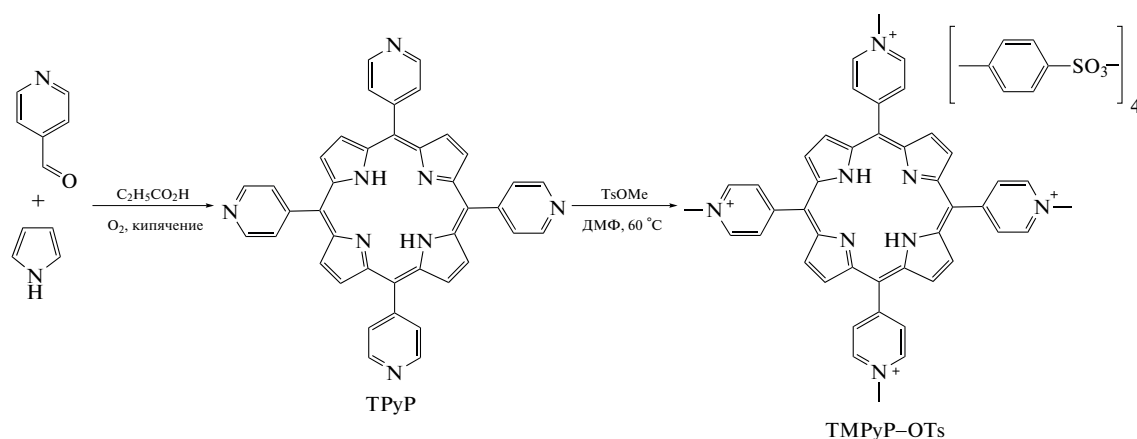


Рис. 1. Схема синтеза и структура порфирина TMPyP-OTs.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый порфирин TMPyP^{4+} в форме птолуолсульфоната (TMPyP-OTs) был синтезирован в две стадии по литературным методикам (рис. 1). Порфирин TPyP был получен путем конденсации (пирид-2-ил)бензальдегида с пирролом в кипящей пропионовой кислоте в присутствии кислорода воздуха [9]. Получившийся продукт был кватернизован метилтозилатом в диметилформамиде [10].

Наночастицы золота синтезированы методом лазерной абляции в жидкости. Преимуществом данного метода является высокая химическая чистота поверхности формируемых НЧЗ и растворителя, поскольку никаких побочных продуктов не образуется. В качестве мишени использовалось золото чистотой 99.999%. Вода готовилась с применением системы очистки Simplicity UV (Merck Millipore, Germany). В качестве источника лазерного возбуждения для лазерной абляции использовался неодимовый импульсный лазер Spitlight 2000 (Nd : YAG) компании Innolas Laser (Germany) с длиной волны 1064 нм, частотой следования импульсов 10 Гц, энергией в импульсе 1 Дж и длительностью импульсов 20 нс. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность мишени в фокальное пятно диаметром 1 мм. Для предотвращения образования кратера на поверхности мишень перемещалась относительно лазерного фокального пятна со скоростью 1 мм/с. Для кюветы объемом 10 мл время лазерной абляции составляло 2 мин.

Наночастицы золота, полученные методом лазерной абляции, покрывались полимерной оболочкой по методу “слой за слоем”. Данная методика предполагает использование двух наносимых друг за другом разноименно заряженных полимеров, в качестве которых использовали полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДДА), находящийся в катионной форме, и полистирол-

сульфонат натрия (ПСС), находящийся в анионной форме, производства компании Sigma-Aldrich (USA). Средние молекулярные массы используемых полимеров составляли 300000 для ПДДА и 70000 для ПСС. Формирование оболочек проводили по единой схеме для обоих полимеров: раствор наночастиц золота по каплям прибавляли при интенсивном перемешивании к равному объему раствора полимера с концентрацией 2 г/л, после чего смесь выдерживали в магнитной мешалке в течение 2 ч и далее центрифугировали в течение 20 мин при 10000 об/мин. Затем отбирали фильтрат, а фугат доводили водой до исходного объема раствора НЧ. После каждой стадии покрытия проводили измерение электрокинетического потенциала поверхности с целью подтверждения ее перезарядки и успешного нанесения полимера.

Измерение электрокинетического потенциала проводили на лазерном анализаторе Zetasizer Nano ZS производства компании Malvern Instruments Ltd. (Great Britain) с лазерной линией и длиной волны лазерного излучения 632.8 нм. При измерениях выставлялось значение показателя преломления золота, равное 0.27. Вязкость растворителя задавалась равной 0.887 Па, величина показателя преломления раствора — равной 1.333.

Концентрация водного раствора НЧЗ и порфирина TMPyP-OTs определялась с использованием данных спектроскопии поглощения:

$$C = A/\epsilon l,$$

где A — оптическая плотность, ϵ — молярный коэффициент поглощения, l — длина оптического пути. Значение молярного коэффициента поглощения НЧЗ ($8.8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) и порфирина TMPyP-OTs ($195 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) определялось с использованием известных данных из работ [11] и [10] соответственно.

Анализ распределения НЧЗ, (в том числе с полимерным покрытием) по размеру проводился методом динамического рассеяния света с помощью лазерного анализатора размера частиц SZ100 компании Horiba Jobin Yvon (France), оснащенного источником лазерного излучения с длиной волны 532 нм и мощностью 10 мВт. Измерения проводили в кварцевой кювете, угол рассеяния составлял 173°.

Спектры поглощения измеряли с использованием спектрофотометра Lambda 1050 компании PerkinElmer (USA), оснащенного интегрирующей сферой диаметром 150 мм, что позволяет учитывать рассеяние света коллоидными растворами. Измерение спектров флуоресценции проводилось на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) при возбуждении в полосу Соре в области 422 нм. Кинетику флуоресценции измеряли с использованием лазерного комплекса на основе фемтосекундного регенеративного усилителя As-trella (Coherent) и параметрического преобразователя Topas Prime (Light Conversion) для перестройки длины волны. Необходимая полоса флуоресценции выделялась при помощи монохроматора M266 (Standa), кинетические кривые регистрировались фотоэлектронным умножителем Hamamatsu и цифровым осциллографом DSO 9104A (Agilent Technologies). Полученные кинетические кривые аппроксимировались одноэкспоненциальными функциями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные методом лазерной абляции НЧЗ покрывались одним и двумя слоями полимерной оболочки, что позволило получить две серии образцов: НЧЗ@ПДДА и НЧЗ@ПДДА@ПСС, которые покрыты полимерными оболочками ПДДА и ПСС на внешней границе. По данным метода динамического светорассеяния определено, что размер полученных НЧЗ составляет (20 ± 5) нм. Измеренные значения электрокинетического потенциала приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, каждый полимер обеспечивает характерный для него заряд поверхности наночастиц, при этом абсолютное значение последнего в обоих случаях превышает условный порог коагуляции (30 мВ). Визуальные наблюдения также показывают, что растворы наночастиц, покрытых оболочкой, стабильны и могут храниться более 3 месяцев.

Для исследования взаимодействия порфирина с НЧЗ, покрытыми полимерными оболочками, были приготовлены водные растворы порфирина ТМРyP-ОТs с концентрацией $4.6 \cdot 10^{-8}$ моль/л и НЧЗ, покрытых полимерными оболочками ПДДА и ПСС с концентрациями в диапазоне от $2 \cdot 10^{-11}$ до $14 \cdot 10^{-11}$ моль/л. Спектры поглощения полученных растворов представлены на рис. 2. На

Таблица 1. Значения электрокинетического потенциала НЧЗ, в том числе с полимерной оболочкой

Образец	ζ -потенциал, мВ
НЧЗ	-49 ± 1
НЧЗ@ПДДА	$+58 \pm 1$
НЧЗ@ПДДА@ПСС	-48 ± 1

спектрах в области длин волн 422 нм хорошо видна полоса Соре порфирина, демонстрирующая, что во всех растворах концентрация порфирина одинаковая. Широкая полоса в области 500–600 нм соответствует плазмонному поглощению НЧЗ, и ее оптическая плотность увеличивается с ростом концентрации наночастиц.

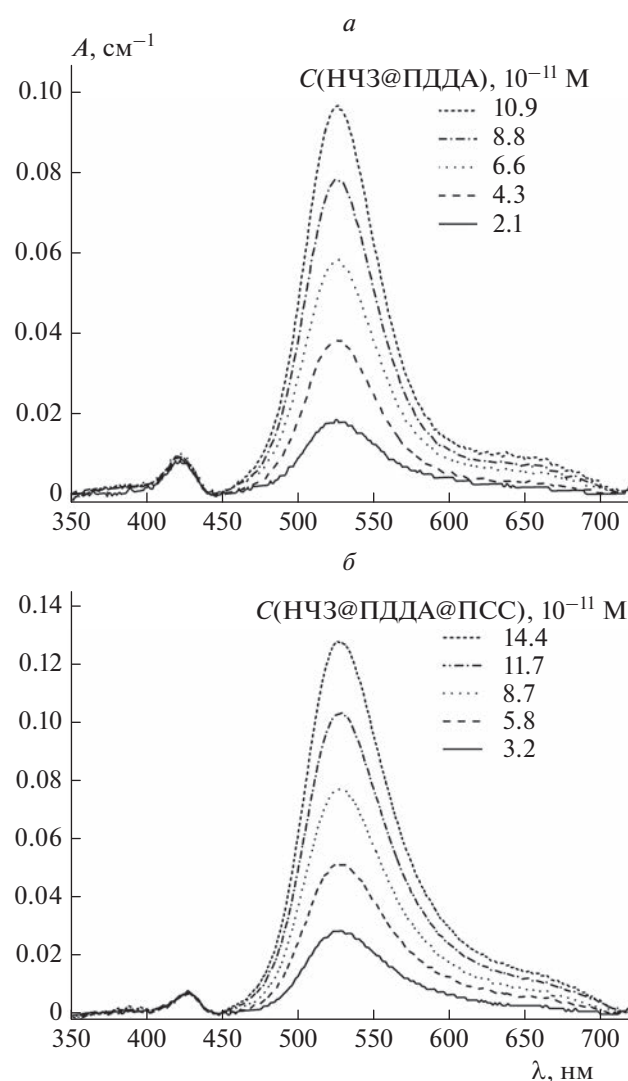


Рис. 2. Спектры поглощения растворов ТМРyP-ОТs и НЧЗ с внешней полимерной оболочкой из ПДДА (а) и ПСС (б).

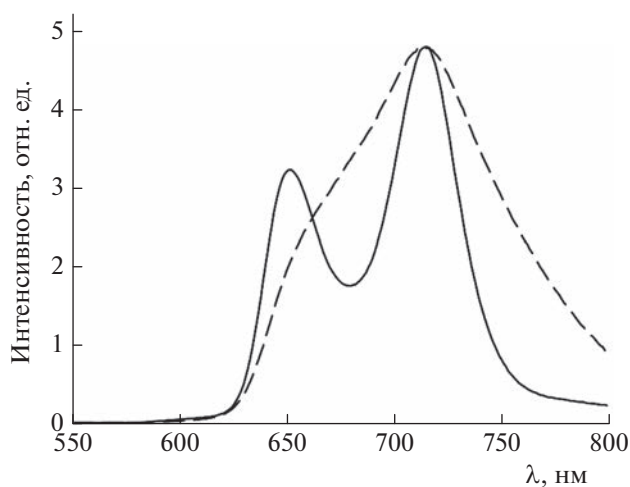


Рис. 3. Спектры флуоресценции порфирина TMRuP^{4+} в коллоидных растворах H43@ПДДА (штриховая линия) и H43@ПДДА@ПСС (сплошная линия).

При возбуждении поглощения порфирина через полосу Core (422 нм) наблюдается его флуоресценция. На рис. 3 представлены спектры флуоресценции порфирина TMRuP-OTs в коллоидных растворах H43@ПДДА и H43@ПДДА@ПСС . Как видно из этих спектров, при изменении электрокинетического потенциала внешней оболочки с +58 до -48 мВ происходит изменение формы полос флуоресценции. Данное различие можно объяснить тем, что при возбуждении в водном растворе пиридиновые заместители активно вращаются, что приводит к колебаниям плоскости общей π -электронной системы молекулы [12]. Добавление в раствор H43@ПДДА не приводит к изменению спектра флуоресценции, поскольку значение электрокинетического потенциала не позволяет катиону TMRuP^{4+} связываться с поверхностью этих наночастиц и порфирины остаются свободными. Совершенно иная картина наблюдается, когда электрокинетический потенциал наночастиц меняет знак. Добавление H43@ПДДА@ПСС в раствор порфирина приводит к тому, что в результате электростатического взаимодействия порфирины связываются с поверхностью наночастиц, вращение пиридиновых заместителей прекращается и, как следствие, в спектре флуоресценции наблюдаются достаточно узкие разрешенные полосы. Таким образом, косвенным свидетельством формирования гибридных наноструктур на основе TMRuP^{4+} и H43@ПДДА@ПСС может выступать форма спектров флуоресценции порфирина. Более того, таким же способом можно наблюдать эффект избыточной концентрации порфирина в коллоидном растворе, когда вся поверхность наночастиц покрыта порфирином и в фазе раствора остается избыточный несвязанный порфирин. В

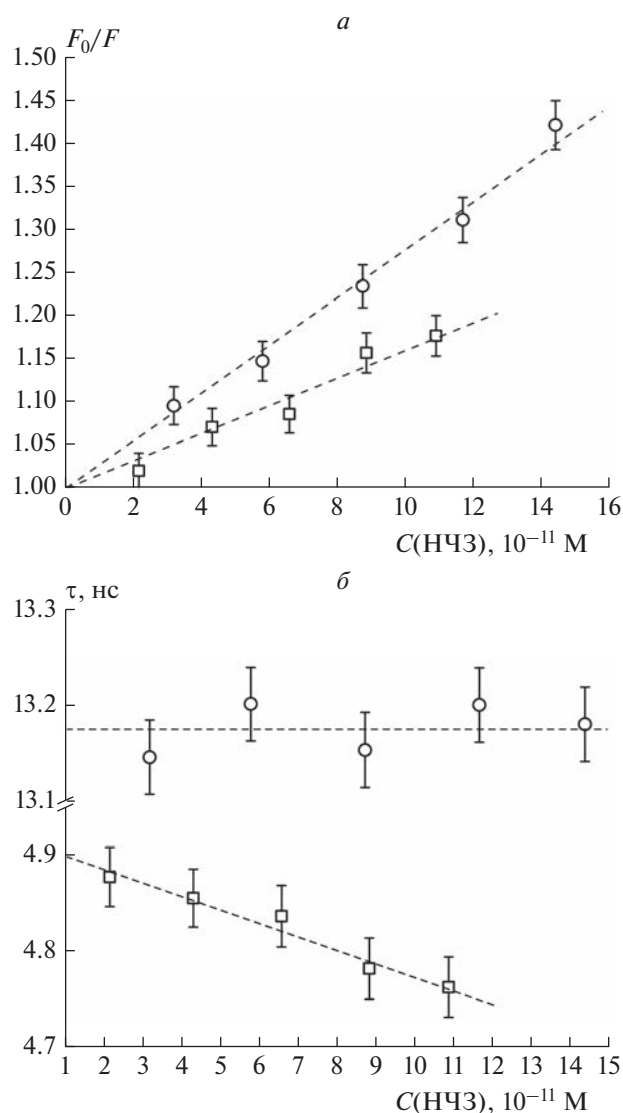


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции в координатах Штерна–Фольмера (а) и времени жизни возбужденного состояния порфирина TMRuP^{4+} (б) от концентрации H43 ; $\circ$ – H43@ПДДА@ПСС , $\square$ – H43@ПДДА .

этом случае полосы флуоресценции также начинают уширяться.

Добавление наночастиц золота в водный раствор TMRuP-OTs приводит к снижению интенсивности флуоресценции порфирина, поскольку H43 выступают в роли тушителя: часть молекул порфирина безызлучательно релаксирует из электронно-возбужденного состояния в основное, передавая энергию H43 . Это позволяет построить зависимость относительной интенсивности флуоресценции порфирина: F_0/F , где F_0 и F – интенсивность флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя, соответственно, в координатах Штерна–Фольмера (рис. 4а).

Характер зависимости времени жизни возбужденного состояния флуорофора от концентрации тушителя позволяет определить механизм тушения: при статическом механизме время жизни не меняется, при динамическом — уменьшается. Так, на рис. 4б характер зависимости времени жизни возбужденного состояния порфирина ТМРур⁴⁺ от концентрации НЧЗ отличается для частиц с различной природой внешней полимерной оболочки. Очевидно, что в присутствии НЧЗ@ПДДА наблюдается динамическое тушение флуоресценции, а в присутствии НЧЗ@ПДДА@ПСС — статическое. Динамическое тушение возникает вследствие столкновительного взаимодействия флуорофора с тушителем, так как катион ТМРур⁴⁺ не связывается с одноименно заряженной поверхностью НЧЗ@ПДДА. В этом случае по тангенсу угла наклона графика на рис. 4а был определен коэффициент тушения $k = (1.6 \pm 0.1) \cdot 10^9$ л/моль. Статическое тушение свидетельствует о том, что все молекулы порфирина связаны с поверхностью НЧЗ@ПДДА@ПСС во всем исследуемом диапазоне концентраций наночастиц золота. Наблюдаемый статический характер тушения флуоресценции свидетельствует о том, что за счет электростатического взаимодействия между НЧЗ@ПДДА@ПСС и ТМРур⁴⁺ происходит формирование гибридных наноструктур, а по тангенсу угла наклона графика на рис. 4а определен коэффициент связывания $k = (2.8 \pm 0.1) \cdot 10^9$ л/моль. Помимо различий в механизмах тушения следует отметить, что при формировании гибридных наноструктур время жизни порфирина ТМРур⁴⁺ в возбужденном состоянии выросло более чем в 2 раза. Причина столь существенного изменения времени жизни на данный момент не определена и требуется проведение отдельных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определен механизм формирования гибридных наночастиц на основе водных растворов ТМРур—ОТs и наночастиц золота, покрытых полимерными оболочками из полидиаллилдиметиламмония хлорида в катионной форме и полистиролсульфоната натрия в анионной форме. Катион ТМРур⁴⁺ электростатически отталкивается от оболочки ПДДА и притягивается к оболочке ПСС. Таким образом, в первом случае весь порфирин находится в коллоидном растворе наночастиц золота в свободной форме, а во втором формируются гибридные молекулярно-плазмонные наноструктуры. Формирование гибридов подтверждается изменением спектров флуоресценции порфирина ТМРур⁴⁺ и статическим характером тушения флуоресценции порфирина на поверхности наночастиц золота с оболочкой из ПСС натрия. Кроме того, выявленные критерии

формирования гибридов могут использоваться для поиска концентрации порфирина в растворе, при которой весь порфирин электростатически связан с поверхностью наночастиц в отсутствие избытка его свободных молекул.

Авторы благодарят Ресурсные центры Научного парка СПбГУ: “Оптическое и лазерные методы исследования вещества”, “Методы анализа состава вещества” и “Центр молекулярных и клеточных технологий”.

Работа поддержана Санкт-Петербургским государственным университетом (проект № 94031307).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lascu A., Birdeanu M., Taranu B., Fagadar-Cosma E.* // J. Chem. 2018. V. 2018. P. 1; <https://doi.org/10.1155/2018/5323561>
2. *Kundu S., Patra A.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 712; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00036>
3. *Yang J., Peng Y., Li S. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 456. P. 214391; <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214391>
4. *Тертышная Ю.В., Лобанов А.В., Хватов А.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20110138>
5. *Yanagi R., Zhao T., Solanki D. et al.* // ACS Energy Lett. 2022. V. 7. P. 432; <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.1c02516>
6. *Zhang S., Geryak R., Geldmeier J. et al.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 12942; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00088>
7. *Povolotskiy A., Evdokimova M., Konev A., Kolesnikov I., Povolotskaia A., Kalinichev A.* // Springer Ser. Chem. Phys. 2019. V. 119. P. 173; https://doi.org/10.1007/978-3-030-05974-3_9
8. *Клименко И.В., Градова М.А., Градов О.В., Бибииков С.Б., Лобанов А.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 43; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20050076>
9. *Romera C., Sabater L., Garofalo A. et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 8558; <https://doi.org/10.1021/ic101178n>
10. *Schulz S., Ziganshyna S., Lippmann N. et al.* // Microorganisms. 2022. V. 10. P. 858; <https://doi.org/10.3390/microorganisms10050858>
11. *Liu X., Atwater M., Wang J., Huo Q.* // Colloids Surf., B. 2007. V. 58. P. 3; <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.08.005>
12. *Ou Z., Yao H., Kimura K.* // Chem. Lett. 2006. V. 35. P. 782; <https://doi.org/10.1246/cl.2006.782>