Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2023, т. 21, № 3, сс. 495–503

© 2023 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 73.20.At, 78.20.Bh, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.05.Qk, 82.35.Np, 87.15.ag

Перебудова електронної структури плівок триптофану за його взаємодії з наночастинками Ag, вкритими поліетиленгліколем

А. М. Гапонов[1], О. П. Павленко[1], М. П. Куліш[2], О. П. Дмитренко[1], А. І. Лесюк[1], А. П. Онанко[1], Н. В. Оберніхіна[2], В. Б. Неймаш[3]

[1]*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, 01033 Київ, Україна*
[2]*Національний медичний університет імені О. О. Богомольця, бул. Тараса Шевченка, 13, 01601 Київ, Україна*
[3]*Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, 03028 Київ, Україна*

Досліджено спектри оптичного поглинання пошарових плівок на основі наночастинок срібла, покритих поліетиленгліколем (ПЕГ) та амінокислотою триптофан, осадженою термічним вакуумним напорошенням. Проведені квантово-хемічні розрахунки вказують на можливість комплексоутворення амінокислоти з ланками полімеру. Охарактеризовано будову комплексів і електронну структуру, що впливає на спектри поглинання та є результатом взаємодії триптофану з ПЕГ.

The optical absorption spectra of layered films based on silver nanoparticles coated with polyethylene glycol (PEG) and the amino acid tryptophan deposited by thermal vacuum sputtering are studied. Quantum-chemical calculations indicate the possibility of complex formation of amino acid with polymer chains. The structure of the complexes and the electronic structure, which affects the absorption spectra and is the result of the interaction of tryptophan with PEG, are characterized.

Ключові слова: поліетиленгліколь, триптофан, наночастинки срібла, оптична спектроскопія, квантово-хемічні розрахунки.

Key words: polyethylene glycol, tryptophan, silver nanoparticles, optical spectroscopy, quantum-chemical calculations.

(Отримано 22 січня 2023 р.)

1. ВСТУП

Наночастинки срібла (Ag) знаходять широке застосування в медицині для діягностики та лікування різних захворювань, що зумовлено відомими антибактеріяльними властивостями срібла, а також ефективністю у протипухлинній терапії [1–5]. Водночас, фармакологічні особливості та біологічну активність наночастинок Ag вивчено значно менше. Разом з тим, встановлено, що наносрібло ефективно блокує передачу кисню білками клітинних мембран до бактерій і тому використовується як антисептичний засіб для лікування відкритих ран та опіків. Недоліком наносрібла, як і інших наночастинок, є їхня схильність до втрати стабільности, що значно обмежує використання їх, в тому числі у медицині. Часто вирішення цієї проблеми пов'язують з покриттям поверхні наночастинок різними засобами, наприклад полімерами [6]. Серед полімерів особливе місце займають водорозчинні матеріяли, до яких належать поліетиленгліколі (ПЕГ). Ці полімери є основою для створення нових лікарських засобів внаслідок сукупности їхніх властивостей, зумовлених процесом ПЕГілування [7]. Таке ПЕГілування застосовується не лише для ліків, а й білків, ферментів, наночастинок. Але механізми взаємодії макромолекул ПЕГ з біологічно важливими структурами вивчено недостатньо. Встановлення таких механізмів уможливить визначення впливу більш складних систем, наприклад ПЕГілованих наночастинок, на властивості біомолекул, у тому числі амінокислот.

Метою даної роботи є вивчення оптичних властивостей пошарових композитів наносрібла, вирощених і покритих ПЕГ за радіяційного зшивання, та квантово-хемічне моделювання зміни електронної структури у комплексах ПЕГ з триптофаном (Trp).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Наночастинки срібла та покриття їх ПЕГ були синтезовані методом радіяційного зшивання [8]. Пошаровий композит був приготований послідовним нанесенням плівок наночастинок Ag, покритих ПЕГ, та триптофану на кварцову підкладинку. Плівка Ag–ПЕГ наносилася на кварцову підкладинку методом спін-коутінґу за частоти обертання підкладинки у 1200 об/хв. та кімнатної температури, а плівка триптофану — методом вакуумного термічного осадження. Товщина плівок становила 150 нм і 50 нм відповідно. Міряння спектрів поглинання проводилося за допомогою спектрометра Macylab Instruments Double Beam UV-1900 (UV/Vis) Spectrophotometer.

Для встановлення змін у спектрах поглинання було проведено моделювання взаємодії ланки поліетиленгліколю й амінокислоти

триптофану. Квантово-хемічні розрахунки сполук та їхніх комплексів проводилися у програмі Gaussian09 [9] з використанням методів DFT (3-21G, CAM-B3LYP) для оптимізації геометрії в основному стані (визначення розподілу заряду, електронної структура, форми молекулярних орбіталей) і TD–SCF (3-21G, CAM-B3LYP) для розрахунків електронних переходів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що для розчинів у воді наночастинок срібла формується смуга електронного поглинання, зумовлена поверхневим плазмонним резонансом [10]. В залежності від розміру наночастинок можлива поява як поперечного, так і повздовжнього плазмонного резонансів, кожен з яких приводить до появи окремих смуг з максимумами за різних довжин хвиль. Для молекули триптофану у спектрі поглинання також мають місце дві смуги.

Зазначені характеристики спектрів поглинання специфічні й для плівок Ag–PEG, вкритих наношаром амінокислоти Trp (рис. 1).

Для спектру поглинання молекул триптофану спостерігаються смуги біля 220 і 282 нм, а у випадку плівки Ag–PEG смуги розміщуються біля 202 і 415 нм. Очевидно, що широку смугу біля 415 нм зумовлено поперечним поверхневим резонансом у наночастинках Ag. З вигляду спектру для наносрібла та положення смуги можна зробити висновок, що у радіяційно зшитих розчинах формуються наночастинки з середнім діяметром у 60 нм. Смуга біля 202 нм і перегин поблизу 250 нм пов'язані з шаром ПЕГ, що покриває наночастинки. Для пошарового композиту

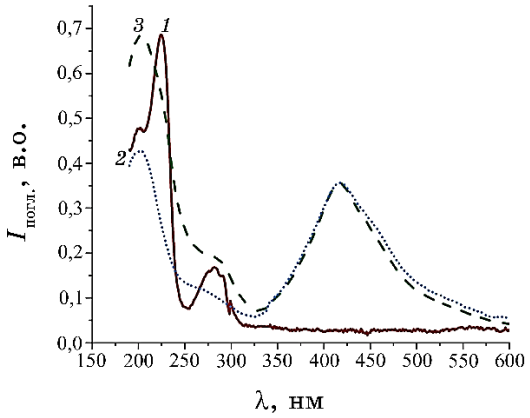

Рис. 1. Спектри оптичного поглинання для плівок триптофану Trp (червона крива *1*), наночастинок срібла, покритих поліетиленгліколем, Ag–PEG (крива *2*) та їхнього пошарового композиту Ag–PEG–Trp.[1]

спектер в інтервалі розміщення смуги плазмонного резонансу залишається незмінним. Водночас, короткохвильова смуга триптофану зміщується у бік менших довжин хвиль, а довгохвильова смуга істотно перебудовується. Вказані зміни оптичного поглинання дають змогу припустити можливість утворення комплексів між молекулами триптофану та ПЕГ, що з'являються на інтерфейсі обох шарів. Можна очікувати, що поява таких комплексів буде супроводжуватися перебудовою електронної структури обох типів молекули. Для встановлення такої перебудови доцільно провести квантово-хемічне моделювання вказаних молекул ПЕГ і триптофану та їхніх комплексів ПЕГ–триптофан.

На рисунку 2 наведено модельну структурну ланку поліетиленгліколю (*а*) та розподіл зарядів на ній (*б*). Реальна молекула ПЕГ може складатися з кількох тисяч атомів, а обрана ланка являє собою елементарний ланцюжок даного полімеру (без врахування радіяційних пошкоджень за рахунок опромінення електронами), який складається з періодично розташованих атомів Карбону й Оксиґену. Структурна формула має вигляд $HO–(CH_2–CH_2–O)_n–H$. Видно, що атоми С мають додатні значення величин зарядів близько 0.5 е.о., які наближаються до нуля біля кінцевих груп; атоми О заряджені неґативно –0,51 е.о. і є чутливими

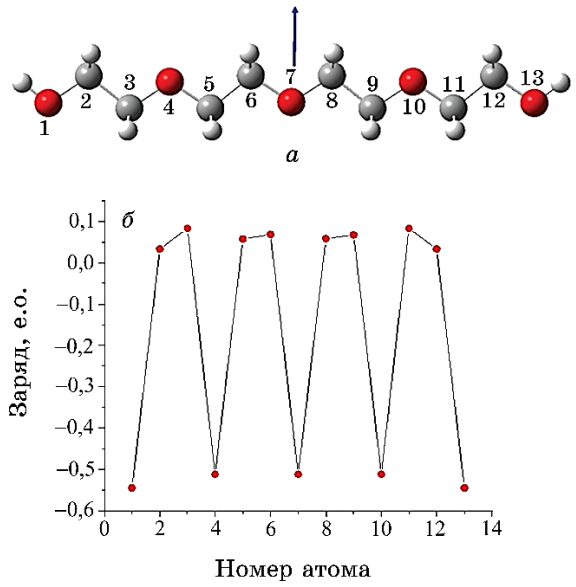

Рис. 2. Оптимізована (DFT) геометрія ланки поліетиленгліколю (ПЕГ). Стрілкою вказано напрямок дипольного моменту ланки поліетиленгліколю (*а*). Розподіл зарядів на модельній ланці молекули ПЕГ (*б*) зазначено згідно з нумерацією атомів на рис. 2, *а*.[2]

до обриву ланцюга, набуваючи ще менших значень –0.54 е.о.

Симетрія обраної ланки ПЕГ зумовлює виникнення дипольного моменту, який напрямлений перпендикулярно вгору від центрального атома Оксиґену; його величина складає 1,95 Д.

Атоми Карбону молекули триптофану (рис. 3, *а*) складають π-спряжену площину індольного ядра, у межах якої чотири з них мають неґативні заряди –0,1 е.о. (рис. 3, *б*), у той час як атоми Карбону, що формують п'ятикутник, мають незначні додатні значення, у тому числі через присутність атому Нітроґену (номер 9), зарядженого неґативно з –0,61 е.о. (рис. 3, *в*). Атом Нітроґену (номер 1) заряджений дещо менш неґативно –0,58 е.о.; сусідні атоми Оксиґену (номери 2 та 5) мають –0,47 і –0,48 е.о. відповідно.

На рисунку 4 наведено енергії та форми молекулярних орбіталей ланки ПЕГ (*а*) та триптофану (*б*). Енергія орбіталі HOMO для молекули ПЕГ, що делокалізована по всьому ланцюгу, окрім кінців ланцюга, дорівнює –6,81 еВ, а для LUMO відповідне значення становить 1,62 еВ. Значна віддаль між ними формує велику енергетичну щілину, що підтверджується експериментальним піком поглинання біля 202 нм. Молекулярні орбіталі, що локалізовані на кінцевих групах, мають ще нижчі значення енергії.

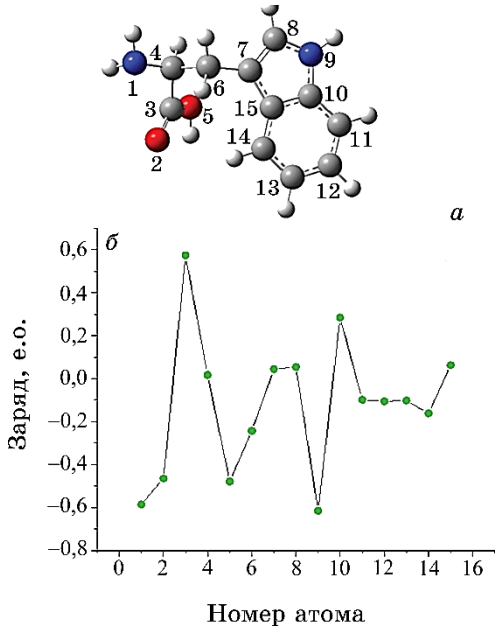

Рис. 3. Оптимізована геометрія молекули триптофану (*а*); розподіл заряду на ній (*б*).[3]

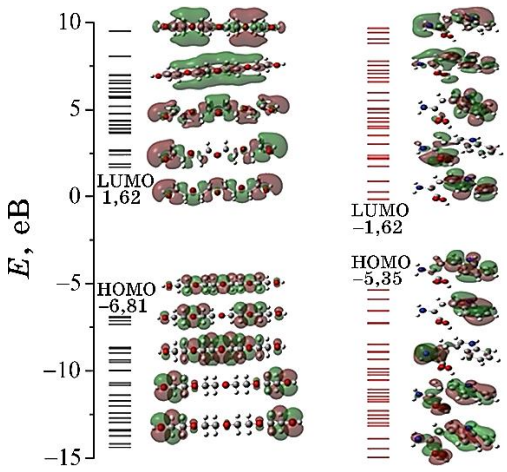

Рис. 4. Розподіл електронних рівнів і форми молекулярних орбіталей ланки ПЕГ (*а*) та молекули триптофану (*б*) в області енергетичної щілини.[4]

ТАБЛИЦЯ. Довжини хвиль (λ), сила осцилятора (*f*) та основні конфіґурації переходів молекули ПЕГ, триптофану та їхнього комплексу (TD–SCF).[5]

Ланка ПЕГ	λ, нм	*f*	Основна конфіґурація
$S_0 \to S_1$	163,0	0	HOMO–LUMO
$S_0 \to S_2$	161,0	0,001	HOMO–4–LUMO+1
Триптофан			
$S_0 \to S_1$	260,3	0,065	HOMO–LUMO
$S_0 \to S_2$	254,0	0,010	HOMO–LUMO+1
Комплекс триптофан–ПЕГ			
$S_0 \to S_1$	286,3	0,037	HOMO–LUMO
$S_0 \to S_2$	265,9	0,023	HOMO–1–LUMO

На рисунку 4, *б* наведено форми молекулярних орбіталей для молекули триптофану. Так, HOMO-, HOMO–1- і LUMO-орбіталі делокалізовані на ароматичному залишку (кільці). У порівнянні з ПЕГ HOMO триптофану знаходиться поблизу –5,35 еВ, що разом з LUMO формує енергетичну щілину у 5,2 еВ, причому пік поглинання зсунутий у червону область відносно максимуму для ПЕГ (табл.), що узгоджується з експериментально вимірюваними значеннями (рис. 1).

З утворенням комплексу триптофану з ланкою ПЕГ перерозподілу заряду на атомах його складових компонентів не спостерігається, а значення величин зарядів у межах незначних відхилів залишаються такими ж. У комплексі формується дипольний мо-

мент, напрямлений вздовж індольного залишку, площина якого розташовується паралельно до ланцюга ПЕГ на віддалі у 3,4 Å (рис. 5).

З формуванням комплексу має місце зміна енергетичної щілини та виникнення нових орбіталей, електронна густина яких локалізована на обох компонентах комплексу. Локалізацію молекулярних орбіталей в області енергетичної щілини наведено на рис. 6.

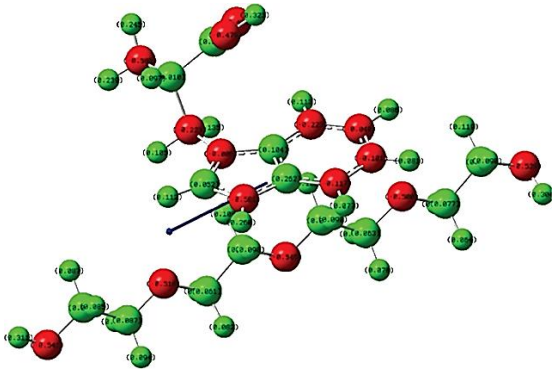

Рис. 5. Оптимізована геометрія комплексу ланки ПЕГ і триптофану; стрілкою вказано напрямок дипольного моменту, величина якого складає 6.12 Д (*б*).[6]

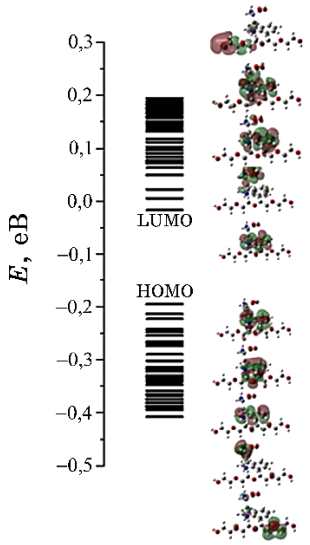

Рис. 6. Розподіл електронних рівнів і форми молекулярних орбіталей моделю комплексу молекул ПЕГ і молекули триптофану.[7]

Видно, що орбіталі HOMO та LUMO розташовані на індолі триптофану з частковою участю електронної густини від ланки ПЕГ, причому енергія LUMO становить –0,2 еВ, а HOMO — –5,41 еВ, і має місце звуження енергетичної щілини комплексу, що має відобразитися на енергіях електронних переходів (табл.).

Як видно з таблиці, з формуванням комплексу основний електронний перехід відбувається за довжини хвилі у 286 нм і реалізується з HOMO на LUMO, що є локалізовані на триптофані з ПЕГ, і зміщується у бік довших довжин хвиль.

4. ВИСНОВКИ

Напорошення триптофану на плівки наночастинок срібла, вкритих полі етиленгліколем, приводить до трансформації спектру поглинання в області максимумів триптофану та поліетиленгліколю за незмінного спектру поглинання наночастинок срібла. За допомогою квантово-хемічних розрахунків комплексу триптофану та ланки поліетиленгліколю встановлено, що за його формування значного перерозподілу зарядів у порівнянні з окремими його компонентами не відбувається; проте має місце поява дипольного моменту та перерозподіл електронних рівнів, виникнення нових орбіталей, локалізованих одночасно на обох компонентах. За формування комплексу триптофану з поліетиленгліколем орбіталі HOMO та LUMO локалізовані одночасно на індольному фраґменті триптофану та частково на ланці поліетиленгліколю і є енергетично зміщеними відносно цих же рівнів окремого триптофану, що приводить до зміни довжини хвилі електронного переходу, який визначає основний внесок у інтенсивність спектру поглинання, з 260 до 286 нм.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. G. Pasparakis, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, **14**, No. 5: e1817 (2022); https://doi.org/10.1002/wnan.1817
2. R. Javed, M. Zia, S. Naz, S. Aisida, N. Ain, and Q. Ao, *J. Nanobiotechn.*, **18**: 1 (2020); https://doi.org/10.1186/s12951-020-00704-4
3. G. Oana, R. Puiu, A. Borcă, A. Burdușel, and A. Grumezescu, *Nanomat.*, **10**, No. 11: 2318 (2020); https://doi.org/10.3390/nano10112318
4. R. Aswathy, P. Chandran, and S. Khan, *Coll. Surf. B: Biointerf.*, **105**: 342 (2013); https://doi: 10.1016/j.colsurfb.2012.07.036
5. O. Yeshchenko, N. Kutsevol, A. Tomchuk, P. Khort, P. Virych, V. Chumachenko, Y. Kuziv, A. Marinin, L. Cheng, and G. Nie, *Nanomat.*, **12**, No. 15: 2655 (2022); https://doi.org/10.3390/nano12152655
6. O. Nadtoka, P. Virych, V. Doroschuk, S. Lelyushok, V. Chumachenko, T. Bezugla, and N. Kutsevol, *Appl. Nanosc.*, 1 (2021);

https://doi.org/10.1155/2021/4935642
7. K. Ciepluch, K. Skrzyniarz, J. Zdańska, A. Barrios-Gumiel, J. Sánchez-Nieves, F. Mata, B. Maciejewska, Z. Drulis-Kawa, M. Bryszewska, and M. Arabski, *J. Molec. Liq.*, **319**: 114339 (2020); https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114339
8. V. B. Neimash, H. D. Kupianskyi, I. V. Olkhovyk, V. I. Styopkin, P. M. Lytvynchuk, V. Yu. Povarchuk, I. S. Roguts'kyi, Yu. A. Furmanov, S. M. Titarenko, *Ukr. Phys. J.*, **64**, No. 1: 41 (2019);
9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox *Gaussian 09, Revision A.02* (Wallingford CT: Gaussian, Inc.: 2016).
10. V. Chegel, A. Lopatynskyi, Sh. Ishihara, J. Hill, and K. Ariga, *Austral. J.Chem.*, **65**, No. 9: 1223 (2012); https://doi.org/10.1071/CH12119
11. N. Obernikhina, O. Pavlenko, A. Kachkovsky, and V. Brovarets, *Polyc. Arom. Comp.*, **41**, No. 10: 2110 (2021); https://doi.org/10.1080/10406638.2019.1710855

[1]*Taras Shevchenko National University of Kyiv,*
Faculty of Physics,
60 Volodymyrs'ka Str.,
UA-01033 Kyiv, Ukraine
[2]*O. O. Bogomolets National Medical University,*
13, Taras Shevchenko Blvd.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine
[3]*Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine,*
46, Nauky Ave.,
UA-03028 Kyiv, Ukraine

[1] **Fig. 1.** Optical absorption spectra for films of tryptophan Trp (curve *1*), silver nanoparticles coated with polyethylene glycol Ag–PEG (curve *2*), and their layered Ag–PEG–Trp composite.
[2] **Fig. 2.** Optimized geometry of the polyethylene glycol (PEG). The arrow indicates the direction of the dipole moment of the polyethylene glycol (*a*). Distribution of charges on the model chain of the PEG molecule (*б*) is according to the numbering of atoms in Fig. 2, *a*.
[3] **Fig. 3.** Optimized geometry of the tryptophan molecule (*a*); charge distribution on it (*б*).
[4] **Fig. 4.** Distribution of electronic levels and the shape of the molecular orbitals of the PEG link (*a*) and the tryptophan molecule (*б*) in the region of the energy gap.
[5] **TABLE.** Wavelengths (λ), oscillator strength (*f*), and the main configurations of transitions for the PEG molecule, tryptophan and their complex (TD–SCF).
[6] **Fig. 5.** Optimized geometry of the complex of the PEG link and tryptophan; the arrow indicates the direction of the dipole moment, the value of which is of 6.12 D (*б*).
[7] **Fig. 6.** Distribution of electronic levels and shape of molecular orbitals of the complex model of PEG molecules and tryptophan molecules.