

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ГАПОНОВ АНТОН МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 535.34,539.23,538.915, 539.23

ДИСЕРТАЦІЯ

**МЕХАНІЗМИ ВЗАЄМОДІЇ В НАНОКОМПОЗИТАХ π -СПРЯЖЕНИХ
БАРВНИКІВ З НАНОСТРУКТУРАМИ ТА БІОМОЛЕКУЛАМИ**

104 – Фізика та астрономія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ *А.М. Гапонов*

Науковий керівник:

Павленко Олена Леонідівна,

доктор фізико-математичних наук, доцент, професор

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

ГАПОНОВ А.М. Механізми взаємодії в нанокompозитах π -спряжених барвників з наноструктурами та біомолекулами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія. Київський національний університет імені Тараса Шевченка Міністерства освіти і науки України, Київ, 2025.

Дисертаційну роботу присвячено вивченню механізмів взаємодії молекул барвників, які мають π -спряжену електронну будову з наночастинками різних типів (наночастинки золота, срібла, вуглецеві наноструктури) у плівках нанокompозитів, а також з молекулами протеїнів.

Показано, що мають місце суттєві відмінності спектрів оптичного поглинання барвників, осаджених на наночастинки золота, срібла у порівнянні зі спектрами, отриманими від розчинів молекул барвників, а також на відміну від спектрів плівок барвників, осаджених на кварцові підкладинки шляхом напилення у різних режимах, для яких характерним є утворення агрегатів типу J та H залежно від швидкості осадження молекул.

Встановлено, що при осадженні барвників на наночастинки срібла та золота спостерігається зміна J-агрегації барвників, що підтверджується значною перебудовою спектрів та батохромним зсувом абсорбційної смуги у порівнянні зі спектрами плівок чистих барвників та розчинів. Проведені квантово-хімічні розрахунки будови комплексу барвника з наночастинкою срібла, вказують, що при взаємодії з наночастинкою на атомах вуглецю молекули барвника спостерігається суттєвий перерозподіл величин зарядів у порівнянні із розподілом зарядів, які характерні для атомів вільної молекули барвника, що може призвести до змін електронної будови та зміщення спектрів поглинання.

При покритті наночастинки срібла поліетиленгліколем, у спектрах барвника, нанесеного на такі наночастинки, виникають короткохвильові смуги поглинання. Розрахунки електронної структури комплексу, що складається зі скварайнового барвника з ланкою поліетиленгліколю (ПЕГ), показали, що зміни у спектрі оптичного поглинання спричинені перебудовою електронних рівнів та утворенням нових молекулярних орбіталей, делокалізованих на обох компонентах комплексу. Перебудова електронної структури відбувається і для амінокислоти триптофан при її термічному осадженні на наночастинки срібла, вкритих ПЕГ: проведені квантово-хімічні розрахунки вказують на можливість утворення комплексів амінокислоти з ланками полімеру, вказують на зміни електронної структури комплексів в результаті перерозподілу зарядів, встановлено природу електронних переходів.

Показано, що осадження скварайнових барвників на вуглецеві наноструктури супроводжується змінами оптичних властивостей, що відмінні від інших типів наноструктур. Більше того, встановлено, що для плівок нанокомпозитів на основі барвників з вуглецевими наноструктурами залежно від типу вуглецевої наноструктури (одно- чи багатостінні нанотрубки, фулерени) трансформація спектрів поглинання відбувається з особливостями порівняно зі спектрами плівок барвників на кварцових підкладках.

Для систем нанокомпозитів на основі протеїнів БСА з π -спряженим барвником тіохромом методами оптичного поглинання, комбінаційного розсіювання світла, квантово-хімічного моделювання встановлено, що має місце формування комплексів БСА-тіохром, які утворюються за рахунок π - π -стекової взаємодії тіохрому з π -спряженими амінокислотами протеїну. Встановлене зміщення спектрів поглинання в область вищих довжин хвиль для композитних плівок у порівнянні зі спектрами окремих компонент, перерозподіл інтенсивностей коливних смуг в області амідної групи II, зміщення та зростання інтенсивності коливань індольної групи підтверджують взаємодію триптофану з барвником тіохромом. Квантово-хімічні розрахунки

електронної та коливної будови комплексів молекул триптофану з тіохромом підтверджують можливість реалізації π - π -стекової взаємодія між молекулами тіохрому та триптофану БСА. Результати показують, що барвник тіохром з π -спряженою структурою є чутливим природним сенсором, який дозволяє виявляти особливості триптофану в білках.

Ключові слова. π -спряжені барвники, наночастинки золота, наночастинки срібла, поліетиленгліколь, вуглецеві наноструктури, біомолекули, нанокомпозити, електронна структура, оптичне поглинання, комбінаційне розсіяння світла, квантово-хімічне моделювання, молекулярний докінг.

SUMMARY

GAPONOV A.M. Mechanisms of Interaction in Nanocomposites of π -Conjugated Dyes with Nanostructures and Biomolecules. – Qualification scientific work on the rights of manuscript.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field of study 10 Natural sciences in the specialty 104 Physics and astronomy. Taras Shevchenko National University of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to studying the interaction mechanisms of dye molecules with π -conjugated electron structures and nanoparticles of various types (gold nanoparticles, silver nanoparticles, carbon nanostructures) in nanocomposite films, as well as with protein molecules. It is shown that there are significant differences in the optical absorption spectra of dyes deposited on gold and silver nanoparticles compared to spectra obtained from solutions of dye molecules, as well as, in contrast to the spectra of films of dyes deposited on quartz substrates by sputtering in different modes, which are characterized by the formation of J and H-type aggregates depending on the deposition rate of molecules.

It was found that during the deposition of dyes on silver and gold nanoparticles, a change in J-aggregation of the dyes occurs, which is confirmed by a significant reconstruction of spectra and a bathochromic shift of the absorption band

compared to the spectra of pure dye films and solutions. Quantum-chemical calculations of the dye complex structure with silver nanoparticles indicate that when interacting with the nanoparticle, there is a significant redistribution of charge values on the carbon atoms of the dye molecule compared to the charge distribution of free dye molecule atoms, which may lead to changes in the electronic structure and shifts in the absorption spectra.

When coating silver nanoparticles with polyethylene glycol, short-wavelength absorption bands appear in the spectra of the dye deposited on such nanoparticles. The calculations of the electronic structure of the complex consisting of the squaraine dye and polyethylene glycol (PEG) link showed that the changes in the optical absorption spectrum are caused by the restructuring of electronic levels and the formation of new molecular orbitals delocalized over both components of the complex. The restructuring of the electronic structure also occurs for the amino acid tryptophan when it is thermally deposited on silver nanoparticles coated with PEG: quantum-chemical calculations indicate the possibility of complex formation between the amino acid and the polymer chain and reveal changes in the electronic structure of the complexes due to charge redistribution, confirming the nature of electronic transitions.

It is shown that the deposition of squaraine dyes on carbon nanostructures is accompanied by changes in optical properties, which are different from those of other types of nanostructures. Moreover, it has been established that for nanocomposite films based on dyes with carbon nanostructures, depending on the type of carbon nanostructure (single-walled or multi-walled nanotubes, fullerenes), the transformation of absorption spectra occurs with distinctive features compared to the spectra of dye films on quartz substrates. Modeling and calculations of complexes based on dyes and carbon nanoparticles of various geometries have been conducted. Using the example of C70 fullerene complexes with squaraine dyes, the possibility of changing the absorption spectra depending on the diameter of the carbon structure has been demonstrated.

For nanocomposite systems based on BSA proteins and the π -conjugated dye thiochrome, optical absorption, Raman scattering, and quantum-chemical modeling methods were used to establish that BSA-thiochrome complexes are formed due to π - π stacking interactions between thiochrome and the π -conjugated amino acids of the protein. A shift in absorption spectra to higher wavelengths for composite films compared to the spectra of individual components, a redistribution of intensities of vibrational bands in the amide II region, and the shift and increase in intensity of the indole group vibrations confirm the interaction of tryptophan with thiochrome dye. Quantum-chemical calculations of the electronic and vibrational structure of the complexes of tryptophan molecules with thiochrome confirm the possibility of π - π stacking interaction between the molecules of thiochrome and tryptophan in BSA. The results show that the thiochrome dye, with its π -conjugated structure, is a sensitive natural sensor capable of detecting features of tryptophan in proteins.

Keywords: π -conjugated dyes, gold nanoparticles, silver nanoparticles, polyethylene glycol, carbon nanostructures, biomolecules, nanocomposites, electron structure, optical absorption, Raman scattering, quantum-chemical modeling, molecular docking.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **A.M. Gaponov**, O.L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, A.S. Ryzhkova, A.I. Lesiuk, N.V. Obernikhina, B. Łuszczynska, O.D. Kachkovsky, "Molecular heteroassociation in films of thiochrome and tryptophan", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 768, no. 3, pp. 1–7, 2023. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2257515>

2. **A.M. Gaponov**, O.P. Pavlenko, M.P. Kulish, O.P. Dmytrenko, A.I. Lesiuk, A.P. Onanko, N.V. Obernikhina, V.B. Neimash, "Перебудова електронної структури плівок триптофану за його взаємодії з наночастинками Ag, вкритими поліетиленгліколем", *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, vol. 21, no. 3, pp. 495–503, 2023.

<https://www.imp.kiev.ua/nanosys/ua/articles/index.html>

3. **A.M. Gaponov**, A.S. Ryzhkova, O.L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, A.I. Lesiuk, N.V. Obernikhina, B. Łuszczynska, O.D. Kachkovsky, "Spectral features of films of bovine serum albumin with thiochrome", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 768, no. 3, pp. 1–6, 2024. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2355394>

4. **A.M. Gaponov**, O.L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, T.M. Pinchuk-Rugal, T.O. Busko, T.Yu. Nikolaienko, V.B. Neimash, O.D. Kachkovsky, "Spectral Properties of Thin Films of Squaraine Dyes, Deposited on Silver and Gold Nanoparticles", in *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications*, Springer Proceedings in Physics, vol. 297, pp. 339–354, 2023. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_22

праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Y.A. Onanko, D.V. Charnyi, A.P. Onanko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, T.M. Pinchuk-Rugal, **A.M. Gaponov**, A.A. Kuzmych, P.P. Ilyin "Adsorption mechanical spectroscopy of nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes

- and polyamide, polyvinyl chloride, polyethylene, foam polystyrene", Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface". (October 19-20, Kyiv, Ukraine), p.131, 2022.
2. **A.M. Gaponov**, O.L. Pavlenko, " Quantum chemical portrait of thiochrome and tryptiphan", 10th International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022). (August 25-27, Lviv, Ukraine), p. 495, 2022.
 3. **A.M. Гапонов**, О.Л. Павленко, М.П. Куліш, О.П. Дмитренко, В.В. Шлапацька, "Радіаційна модифікація електроопору багат шарових вуглецевих нанотрубок" Збірник матеріалів конференції, Ювілейна конференція «30 років Інституту електронної фізики НАН України». (21-23 вересня 2022 р., Ужгород, Україна), с. 148, 2022.
http://www.iep.org.ua/content/conferenc/30iep2022/files/proc_conf_iep30.pdf
 4. A.P. Onanko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, T.M. Pinchuk-Rugal, O.L. Pavlenko, V.M. Popruzhko, **A.M. Gaponov**, P.P. Ilyin, "Mechanical spectroscopy, indicator surface of anelastic-elastic properties of Ti alloys, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene, porosity polystyrene", Proceedings of 20th International conference on experimental mechanics: applications in materials science, engineering and biomechanics (ICEM20). (2.07.-7.07.2023, Portugal, Porto), p. 263–264, 2023.
https://paginas.fe.up.pt/~icem20/proceedings_icem20/
 5. A. P. Onanko, S. V. Marysyk, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish, T. M. Pinchuk-Rugal, V. M. Popruzhko, **A. M. Gaponov**, L. I. Kurochka, "Mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene, polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes", XXIV International conference for students, PhD students and young scientists "Modern chemistry problems". (17-19.05.2023, Kyiv, Ukraine), p. 140–141, 2023. <https://zenodo.org/records/8127601>

6. **A.M. Gaponov**, O.L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, A.P. Naumenko, A.D. Kachkovsky, "How does the fullerene C₇₀ feel the presence of a dye with donor electrons?", International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023). (August 16-19, 2023, Bukovel, Ukraine), p. 191, 2023.

додткові праці за темою дисертації:

1. **A. Gaponov**, O. Pavlenko, O. Dmytrenko, M. Kulish, "Optical properties of films of carbon nanostructures with dye photosensitizers for photodynamic therapy", Медична фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології. Науковий збірник. Випуск 11. За матеріалами XI Міжнародної конференції (Київ, 25–27 вересня, 2024), pp. 220-224. DOI: 10.17721/3041-1491/2024.11-27V.A.

2. A. Ryzhkova, **A. Gaponov**, O. Pavlenko, O. Dmytrenko, A. Momot, "Computer simulation of complexation of bovine serum albumin with thiochrome dye", Медична фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології. Науковий збірник. Випуск 11. За матеріалами XI Міжнародної конференції (Київ, 25–27 вересня, 2024), pp. 214–219. DOI: 10.17721/3041-1491/2024.11-27V.A.

3. M.A. Aliksandrov, T.M. Pinchuk-Rugal, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, A.I. Misiura, **A.M. Gaponov**, V.M. Popruzhko, V.V. Shlapatska, "Radiation functionalization of polyethylene glycol films with multiwall carbon nanotubes", Journal of Nano-and Electronic Physics, vol. 13, no. 5, pp. 05029-1 – 05029-5, 2021. DOI: 10.21272/jnep.13(5).05029

4. M.A. Aliksandrov, **A.M. Gaponov**, T.M. Pinchuk-Rugal, O.P. Dmytrenko, A. Naumenko, V.M. Popruzhko, M.P. Kulish, "Conjugate Formation in Films of Polyethylene Glycol and Polypropylene Glycol Nanocomposites with MultiWall Carbon Nanotubes", in Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and

Nanobiotechnology, and Their Applications, Springer Proceedings in Physics, vol. 264, pp. 143–152, 2021. DOI: [10.1007/978-3-030-74800-5_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-74800-5_9)

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	13
ВСТУП.....	14
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	19
1.1. Властивості та застосування поліметинових барвників.....	19
1.2. Агрегація барвників. Властивості нанокompatитів на основі барвників	22
1.3. Термічна стабільність та можливість сублімації.....	26
1.4 Кристалічна будова та поліморфізм.....	27
1.5. Властивості металевих наночастинок з π -спряженими лікарськими препаратами	28
1.6. Комплексоутворення та агрегація барвників при взаємодії з різними типами наноматеріалів.....	29
1.7. Механізми гетероасоціації бичачого сироваткового альбуміну з лікарськими засобами	33
1.8. Композити на основі біоструктур з допантами	34
Висновок до розділу.....	399
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	411
2.1. Отримання плівок сквараїнових барвників.....	411
2.2. Виготовлення плівок шляхом центрифугування (спін коутінгу).....	455
2.3. Методи досліджень	488
Висновки до розділу.	499
РОЗДІЛ 3. СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАРВНИКІВ ЯК СЕНСОРІВ РІЗНИХ ТИПІВ ПОВЕРХОНЬ ТА СТРУКТУР	50
3.1. Спектральні властивості тонких плівок сквараїнових барвників.....	50
3.2. Спектральні властивості тонких плівок сквараїнових барвників, осаджених на поверхні наночастинок золота та срібла.....	56
3.3. Квантово-хімічне моделювання властивостей комплексів сквараїнового барвника з наночастиною срібла	59

3.4. Особливості спектрів поглинання плівок сквараїнових барвників, осаджених на вуглецеві наноструктури	62
Висновки до розділу.	69
РОЗДІЛ 4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК П-СПРЯЖЕНИХ СЕНСОРІВ, ОСАДЖЕНИХ НА НАНОЧАСТИНКИ, ЩО ПОКРИТІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЕМ.....	
4.1. Спектри поглинання плівок сквараїнових барвників наночастинок срібла, вкритих поліетиленгліколем	71
4.2. Спектри поглинання плівок триптофану, осаджених на наночастинок срібла, вкритих поліетиленгліколем	80
Висновки до розділу.	87
РОЗДІЛ 5. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК БАРВНИКІВ З БІОМОЛЕКУЛАМИ	
5.2. Комбінаційне розсіювання світла композитних плівок БСА-тіохром	94
5.3. Квантово-хімічне моделювання коливних властивостей комплексу тіохрому з амінокислотою триптофан	96
5.4. Спектри поглинання плівок триптофану з тіохромом та молекулярно-механічне моделювання їх взаємодії.....	99
Висновки до розділу.	107
ВИСНОВКИ.....	109
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	112
Додаток А СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА	133

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВНТ - вуглецеві нанотрубки

БВНТ - багатостінні вуглецеві нанотрубки

СЕМ - скануюча електронна мікроскопія

КРС - комбінаційне розсіяння світла

БСА – бичачий сироватковий альбумін

ПЕГ – поліетиленгліколь

НОМО – вища зайнята молекулярна орбіталь

LUMO – найнижча незаповнена молекулярна орбіталь

ШНВ - Ширина на напіввисоті

ВСТУП

Актуальність теми. Стрімкий розвиток нанобіотехнологій передбачає все більше впровадження наноструктурованих композитів різної природи із заданими властивостями. Дизайн і синтез таких нанокompозитів повинні забезпечувати ряд вимог. Дуже часто саме електронні властивості таких нанокompозитів мають вирішальне значення для застосувань у сенсорах, енергетичних пристроях, біомедицині. Так, для нанокompозитів на основі поліметинових барвників та наночастинок або біоструктур, які мають великий потенціал для застосування в матеріалознавстві, оптоелектроніці, біомедичних технологіях, енергетиці, дослідження електронних властивостей є вирішальним для розуміння їхньої поведінки та оптимізації їхньої роботи для конкретних застосувань.

У випадку взаємодії поліметинових барвників із золотими наночастинками, які відомі своїми властивостями поверхневого плазмонного резонансу (SPR), можна очікувати підсилення електронних та оптичних властивостей барвників, таким чином адаптуючи нанокompозити для широкого спектру застосувань. Наприклад, ці матеріали використовуються в надчутливих біосенсорах, органічних фотоелементах та терапії, яка поєднує діагностику і лікування. Срібні наночастинки демонструють більш різкі та інтенсивні піки SPR порівняно із золотими, що забезпечує унікальні переваги для підсилення електронних властивостей поліметинових барвників, що дозволяє виявляти малі концентрації біомолекул і підсилювати випромінювання у електронних пристроях. Ці композити особливо ефективні у поверхнево-підсиленому раманівському розсіюванні (SERS), оптоелектронних пристроях і фотокаталітичних системах. Сучасні дослідження зосереджені на розумінні механізмів енергетичного перенесення і покращенні стабільності та ефективності цих нанокompозитів.

Будова та широкий спектр електронних властивостей вуглецевих наноструктур, включаючи вуглецеві нанотрубки, фулерени, забезпечує їх

високу питому поверхню, унікальні особливості електропровідності, ефективно перенесення заряду, що може бути модифіковано у широкому інтервалі їх взаємодією з допантами. Так, поєднання з поліметиновими барвниками створює матеріали з покращеним розділенням зарядів, що робить їх ідеальними кандидатами для фотоелементів, біозображень та молекулярної електроніки. Динаміка перенесення електронів у цих композитах є предметом активних досліджень, оскільки вона відіграє вирішальну роль у визначенні ефективності та функціональності цих матеріалів у практичних застосуваннях.

Барвники також можуть бути інформативними маркерами при дослідженні композитів на основі біомолекул. Плівки протеїнів, леговані допантами функціональних молекул, таких як лікарські препарати, металеві наночастинки привертають все більше уваги для застосування при загоєнні ран, доставки ліків, тканинної інженерії, антимікробні поверхні завдяки таким перевагам як біосумісність, мінімальна імунна відповідь, екологічність виготовлення. Широко відомий білок бичачий сироватковий альбумін (БСА) часто слугує біосумісною матрицею для згаданих застосувань і вивчення механізмів його взаємодії з потенційними агентами є важливою задачею для забезпечення контрольованої взаємодії з ними. Вивчення електронних властивостей комплексів барвник-БСА є ключовим для адаптації цих систем до вимог біомедичних застосувань.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є частиною досліджень, які проводяться на кафедрі фізики функціональних матеріалів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка відповідно до Комплексної наукової програми «Конденсований стан - фізичні основи новітніх технологій». Проведені дослідження виконані в рамках держбюджетних тем «Встановлення механізмів підвищення контактної електропровідності в радіаційно функціоналізованих полімерних композитах із π -спряженими модифікаторами» (№ ДР

0119U100186), «Механізми комплексоутворення та електронних збуджень у сполуках спряжених систем з наноструктурами» (№ ДР 0119U100309), «Радіаційна функціоналізація електропровідності і кон'югації в полімерних системах з наноприсадками» (22БФ051-03), НДЛ Електронно-оптичних процесів.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є вивчення електронної структури та оптичних властивостей комплексів барвників з наночастинками металів, вуглецевих наноструктур та протеїном БСА для встановлення механізмів взаємодії між ними.

Для реалізації даної мети в роботі було поставлено такі **завдання**:

– приготування методом вакуумної конденсації та поливу з розчинів плівкових зразків нанокомпозитів сквараїнових барвників з наночастинками срібла, золота, вуглецевими нанотрубками, фулеренами C_{60} , а також плівок барвників тіохрому з БСА та триптофаном на різних підкладках;

- дослідження методами оптичної спектроскопії, раманівського розсіяння, сканівної електронної мікроскопії структури та оптичних властивостей плівок нанокомпозитів барвників з наночастинками металів, вуглецевих наноструктур та протеїном БСА;
- вивчення будови, електронної структури модельних комплексів наночастинок металів, у тому числі, поліетиленгліколем ПЕГ та вуглецевих наноструктур з барвниками та амінокислот з тіохромом.

Об'єкт дослідження – плівки нанокомпозитів барвників з наночастинками металів, вуглецевих наноструктур та протеїном БСА.

Предмет дослідження – електронна структура, оптичні властивості плівок нанокомпозитів барвників з наночастинками металів, вуглецевих наноструктур та протеїном БСА.

Методи дослідження: для виконання поставлених завдань було застосовано методи оптичної спектроскопії, раманівського розсіяння, сканівної електронної мікроскопії, моделювання та квантово-хімічних розрахунків.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше показано, що швидкість вакуумного термічного осадження сквараїнових барвників впливає на тип їх агрегації та спектри поглинання;
- вперше показано, що спектри поглинання плівок сквараїнових барвників, осаджених на наночастинки золота, срібла, вуглецевих наноструктур залежать як від типу поверхні, на яку осаджуються, так і від зміни зарядів на атомах хромофору барвників, що взаємодіють з цією поверхнею;
- вперше показано, що покриття поверхні наночастинок срібла поліетиленгліколем приводить до зміщення поглинання у область менших довжин хвиль у зв'язку з переважаючим формуванням Н-типу агрегатів барвників;
- вперше встановлені зміни електронної будови амінокислоти триптофану при осадженні на наночастинки срібла, вкритих поліетиленгліколем;
- вперше показано, що для нанокмпозитів плівок протеїну БСА з тіохромом встановлюється π - π -стекова взаємодія; яка супроводжується конформаційними змінами амінокислоти триптофан.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлені в роботі особливості оптичних властивостей та електронної будови нанокмпозитів сквараїнових барвників з наночастинками срібла, золота, вуглецевими нанотрубками, фулеренами C_{60} , а також плівок барвників тіохрому з БСА та триптофаном дозволяють створювати новітні функціональні наноплівки забезпечуючи можливості для розробки інноваційних матеріалів і пристроїв у галузях нанофотоніки, оптоелектроніки, медицини.

Досліджено електронні властивості плівок π -спряжених сквараїнових барвників, осаджених на різні поверхні, наночастинки, біомолекули. Визначено взаємозв'язки між спектральними особливостями плівок та конформаційними змінами досліджуваних об'єктів з метою застосування у біонанотехнологіях, діагностиці, сонячній енергетиці, фундаментальних дослідженнях.

Особистий внесок здобувача. Дисертант особисто готував плівки нанокompозитів, йому належать результати досліджень структури, оптичних властивостей плівок, електронної, коливної будови. Здобувачем виконано моделювання та квантово-хімічні розрахунки, комп'ютерна обробка, аналіз результатів. Автор приймав безпосередню участь в обговоренні результатів, написанні статей, підготовці результатів до конференцій.

Апробація матеріалів дисертації. Результати дисертаційного дослідження доповідались на наступних конференціях:

International research and practice conference “nanotechnology and nanomaterials” (2022, 2023) (Львів, 2022, 2023); Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, physics and technology of surface” (Київ, 2022); Ювілейна конференція “30 років Інституту електронної фізики НАН України” (Ужгород, Україна, 2022); II Всеукраїнські науково-практичні читання пам'яті професора І.І. Гордієнка (Ніжин, Україна, 2022); “International conference on experimental mechanics: applications in materials science, engineering and biomechanics (ICEM20)”, Portugal, Porto (2023); Міжнародна науково-практична онлайн-конференція XXIV International conference for students, PhD students and young scientists “Modern chemistry problems”, (Kyiv, 2023).

Публікації. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 4 наукових робіт, з них 4 статей у наукових фахових виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 6 тез доповідей конференцій та 4 додаткові праці.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг дисертації становить 135 сторінок. Дисертація містить 4 таблиці, 53 рисунки, бібліографію, яка включає 192 посилання на праці вітчизняних і зарубіжних авторів.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Властивості та застосування поліметинових барвників

Людство давно використовує барвники: спочатку це були натуральні барвники, які отримували з рослин, мінералів та комах. Хімічна індустрія синтетичних барвників розпочалась у 1856 році, коли англійський хімік Вільям Перкін випадково синтезував мовеїн. З відкриттям їх здатності взаємодіяти з біологічними структурами, коли Пауль Ерліх розробив методи забарвлення тканин для мікроскопічного аналізу, без них не обходились дослідження у гістології та мікробіології, флуоресцентній мікроскопії, вони стали основними у молекулярній діагностиці і навіть фотодинамічній терапії раку. У ХХ столітті барвники стали важливими в лазерних технологіях, сонячних елементах та біомедичних дослідженнях [1-3].

За хімічною структурою барвники можна класифікувати на азобарвники, які містять $-N=N-$ (азо) зв'язки (метиловий оранжевий, конго червоний), антрахінонові барвники, ксантенові барвники (родамін, флуоресцеїн), фталоціанінові, порфіринові, індигові та інші [4, 5]. Особливий інтерес представляють ціанінові барвники з поліметиновими ланцюгами $\cdots(CH)_m\cdots$ з делокалізованою π -електронною густиною, які можуть бути модифіковані різними кінцевими групами Γ , рис.1.1.

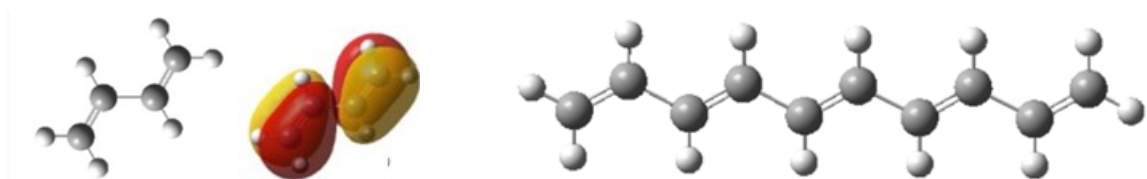


Рис.1.1. Приклад лінійних π -спряжених систем поліметинового ланцюга.

Типовим є для поліметинових ланцюгів є чергування зарядів на атомах вуглецю:

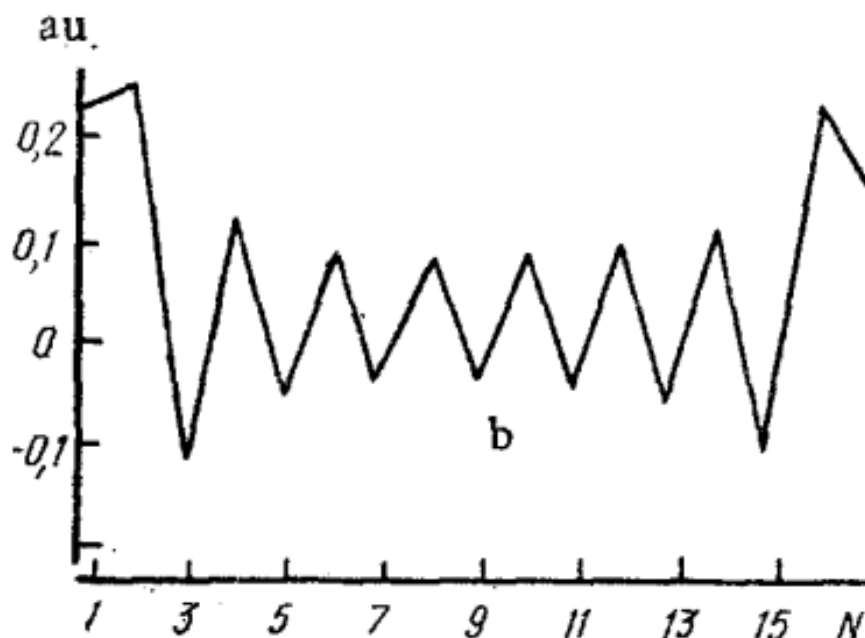


Рис.1.2. Заряди на атомах вуглецю для симетричного поліметинового ланцюга [6].

У симетричному поліметиновому ланцюзі розподіл зарядів на атомах вуглецю є ключовим фактором, що визначає його електронні та оптичні властивості, що обумовлено чергуванням одинарних і подвійних зв'язків, що призводить до делокалізації π -електронів уздовж спряженої системи [6-12]. Якщо поліметиновий ланцюг містить донорні або акцепторні групи (Г), його симетрія може порушуватися, що спричиняє більш виражене розділення зарядів уздовж ланцюга [13]. При цьому поліметинові барвники характеризуються високоінтенсивними та вузькосмуговими спектрами поглинання [14], що залежать від кількості вініленових груп (n) у його будові, рис.1.3.і що принципово для застосувань у задачах з модифікацією поглинання та люмінесценції.

Електронні властивості барвників залежать від молекулярного спряження, функціональних груп, донорно-акцепторних взаємодій та ефектів

агрегації. Так, подовження молекулярного ланцюга збільшує область π -спряження і звужує енергетичну щілину, і зміщує поглинання у видиму або ближню інфрачервону область [15].

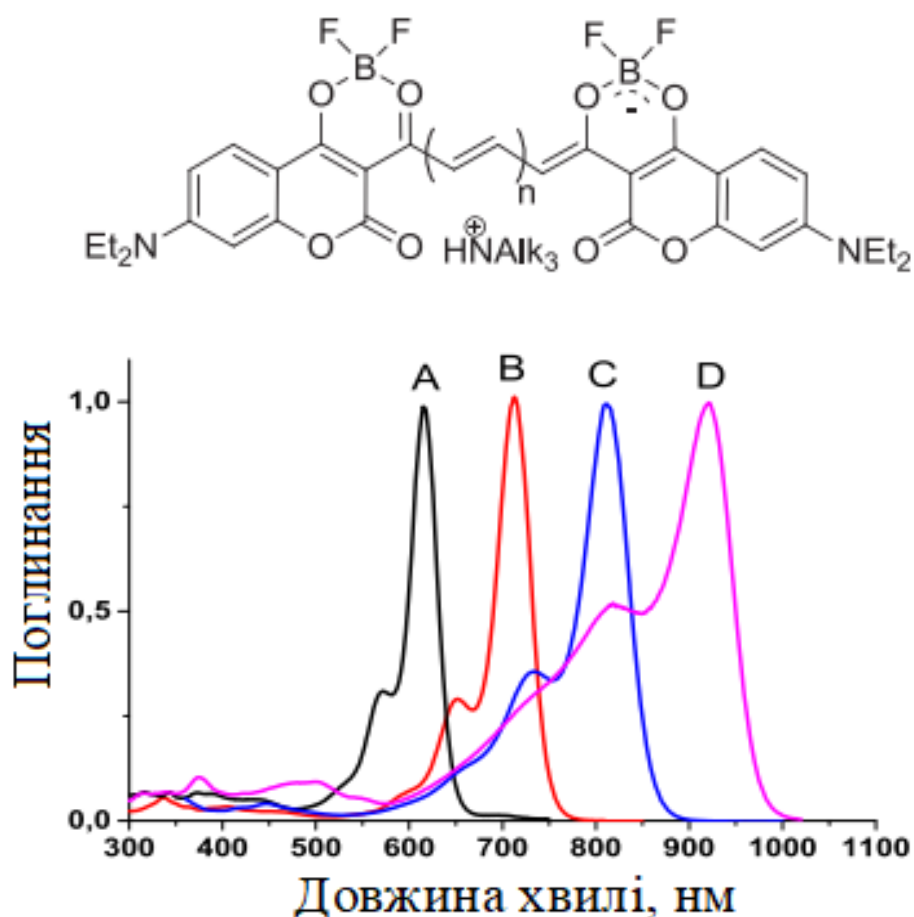


Рис.1.3. Спектри поглинання барвників з різною кількістю метинових груп (n) в ацетонітрилі: А при $n = 1$ (λ_{max} 618 нм), В при $n = 2$ (λ_{max} 714 нм); С при $n = 3$ (λ_{max} 810 нм); D при $n = 4$ (λ_{max} 922 нм) [15].

Наприклад, ціанінові барвники мають довгі кон'юговані ланцюги, що робить їх ефективними у NIR-області. Щодо *функціональних груп та замісників, то, наприклад, електронодонорні групи* ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) підвищують електронну густину та зміщують поглинання до довших хвиль, карбоксильні групи родамінових барвників впливають на квантовий вихід флуоресценції [15-19].

Вплив розчинника та оточення також впливають на властивості молекул барвників, так, *полярні* розчинники стабілізують заряджені стани та можуть змінювати поглинання, рН-чутливі барвники (наприклад, флуоресцеїн) змінюють зарядові стани та оптичні властивості, координація з атомами перехідних металів впливає на перенесення заряду та спектральні властивості поглинання [20-23].

1.2. Агрегація барвників. Властивості нанокompatитів на основі барвників

Природа поліметинового ланцюга, а саме чергування величин зарядів вздовж його атомів впливає на міжмолекулярну взаємодію, коли 2 барвники знаходяться поруч. Наявність у барвника тих чи інших функціональних груп впливає на розподіл заряду, величину дипольного моменту та на здатність формувати димери з такими ж молекулами, орієнтуючись одна відносно одної з урахуванням розподілу заряду вздовж усієї молекули (якщо кількість молекул в ансамблі перевищує дві, то явище називають агрегацією). Виділяють кілька типів можливої орієнтації барвників один відносно одного: J, H, рис.1.4 [24-30].

Коли барвники агрегують, їх індивідуальні молекулярні властивості змінюються, що призводить до зсувів у спектрах поглинання та емісії. Оскільки агрегація може відбуватися у різних формах, таких як J-агрегати, H-агрегати та T-агрегати, то кожен з яких має свої характерні особливості.

J-агрегати відомі своїми вузькими та інтенсивними смугами поглинання, які виникають через взаємодію суміжних молекул, що призводить до зсуву максимуму поглинання в червоний бік спектра. Ці агрегати часто демонструють покращені властивості поглинання світла, що робить їх корисними для енергетичних трансферів та фотоелектричних пристроїв. Натомість H-агрегати мають зсув поглинання в бік синього спектру та зазвичай характеризуються слабшими взаємодіями між молекулами. Формування цих

агрегатів значною мірою залежить від умов розчинення, концентрації та молекулярної структури. Наприклад, полярні розчинники сприяють утворенню Н-агрегатів, тоді як неполярні розчинники більше сприяють формуванню J-агрегатів. Баланс між агрегацією та дисоціацією у розчині визначається взаємодією розчинника та розчиненої речовини, і це можна точно налаштувати для досягнення бажаних оптичних характеристик.

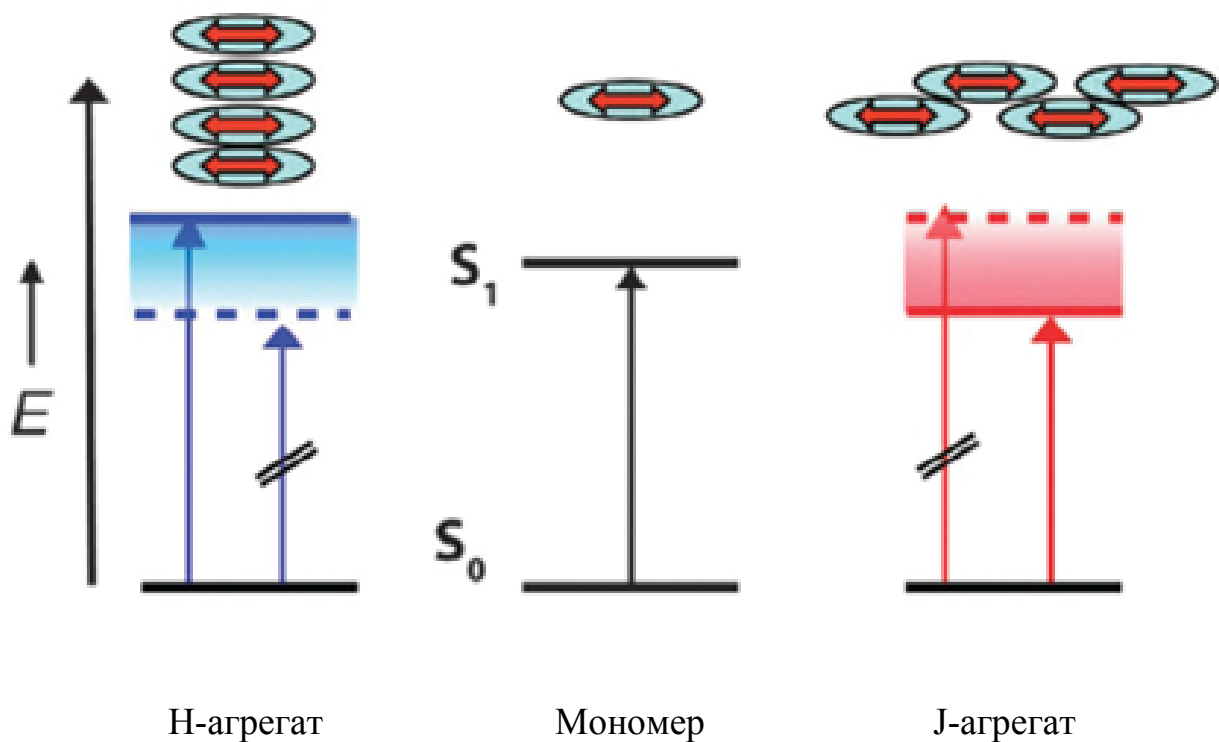


Рис. 1.4. Схематичне зображення основного та збудженого стану в мономері (посередині, чорний) та Н-агрегатах (ліворуч, синій) і J-агрегатах (праворуч, червоний). Останні утворюють екситонні смуги, де сила осцилятора знаходиться або при високій енергії (Н-агрегат), або при низькій енергії (J-агрегат) [27].

Агрегація, зокрема поліметинових барвників, є важливим явищем, яке впливає на їх оптичні властивості та ефективність, відіграє ключову роль у багатьох

галузях, особливо у виробництві плівок і матеріалознавстві, де використовуються їхні унікальні оптичні властивості: сонячній енергетиці, фотовольтаїці, сенсоричі та біоімеджингу [28-38].

Близьке розміщення хромофорів з домінантною орієнтацією призводить до взаємодії диполів, що призводить до помітних змін в спектрах поглинання. В моношарових плівках сквараїнових барвників виготовлених методом Ленгмюра-Блоджет з різними кінцевими групами моношари більшості похідних сквараїнових барвників мають на розділі вода повітря поглинання близько 530-540 нм тобто гіпсохромний зсув в порівнянні з поглинанням мономеру в CHCl_3 , при чому при зміні поверхневого тиску змін в спектрі поглинання не відбувалось [39]. Н агрегати барвника можна перетворить на J агрегати при прогріві до 110 °С протягом 2-х годин. Зазвичай ціаніни та їх похідні формують J агрегати та мають момент переходу вздовж довшої молекулярної осі та замісників які змушують молекули групуватись у послідовності типу "голова до хвоста", "в ялинку (риб'ячий хвіст)", "цегляна кладка" [39]. На відміну від минулого випадку, транс-стильбени, в яких хромофори мають момент переходу впорядкований більш менш вздовж амфіфільного скелету макромолекули формують H агрегати. Також плівки сквараїнового барвника можуть зазнавати зміни спектрів оптичног опоглинання при прогріванні або обробкою паром розчинників [40].

Спектри сквараїнів з різними кінцевими групами при утворені плівок методом Ленгмюра-Блоджет мають типовий вигляди при формуванні H та J агрегатів [41], рис.1.5 - 1-6. Плівка сквараїнового барвника (біс[4-(N-пропілгексиламіно)феніл] показала утворення J агрегату з виключно великим батохромним зсувом відносно мономера та надзвичайно малою шириною на напіввисоті (ШНВ), що становила 20 нм [43]. Для барвника 2,4-Біс[4-(N-втор-бутил-N-н-пропіламіно)-2,6-дигідроксифеніл] величина ШНВ становить близько 20 нм [44], рис.1.7-1.8.

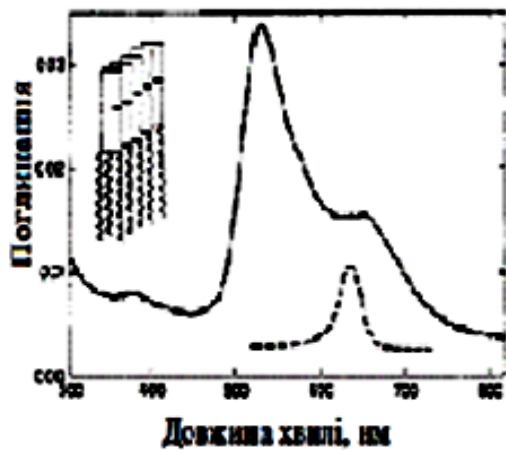


Рис 1.5. Спектр оптичного поглинання чотиришарової плівки барвника DSSQ (на вставці знизу спектр в розчині хлороформу) та схематичне розміщення молекул [41].

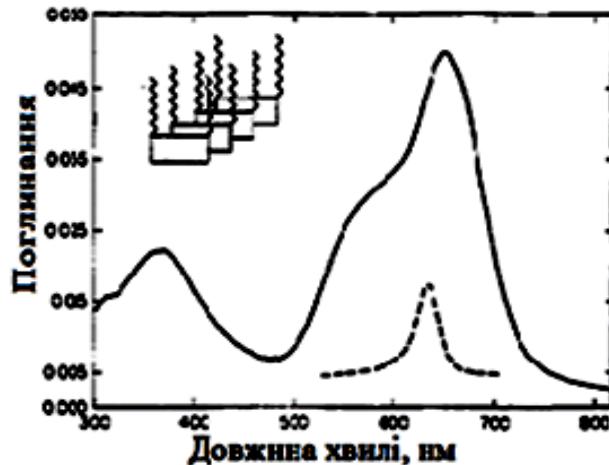


Рис. 1.6. Спектр оптичного поглинання чотиришарової плівки барвника MSSQ (на вставці знизу спектр в розчині хлороформу) та схематичне розміщення молекул [42].

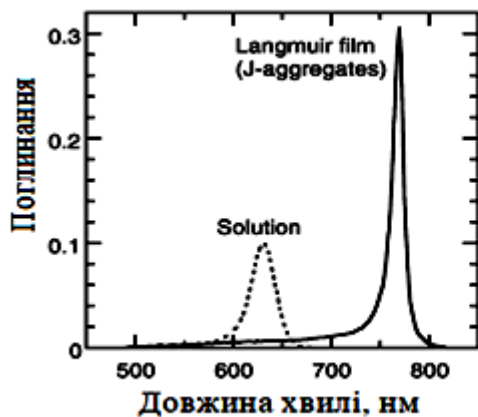


Рис 1.7. Спектр ОП плівки сквараїнового барвника (біс[4-(N-пропілгексиламіно)феніл]сквараїну [43].

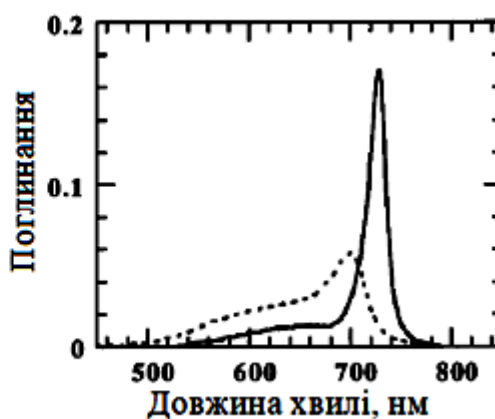


Рис 1.8. Спектр ОП плівки 2,4-Біс[4-(N-втор-бутил-N-н-пропіламіно)-2,6-дигідроксифеніл] сквараїну [44].

Смуга при 540 нм, ймовірно, відповідає розташуванню молекул барвника обличчям до лиця (face-to-face) з диполь-дипольними взаємодіями між центральними групами суміжних хромофорів, тоді як поглинання при 665 нм

передбачає перенесення заряду між донорною та акцепторною частинами сусідніх молекул [42].

Перетворення з батохромно до гіпсохромно типу агрегації може бути встановлено за допомогою присутності ізобестичної точки в процесі перетворення [45].

1.3. Термічна стабільність та можливість сублімації

Для сублімації молекул барвників методом ВТО без декомпозиції матеріалу необхідно температура сублімації менша за температуру декомпозиції [44].

Для аналогів з прямим ланцюгом як точки плавлення, так і температури термічного розкладання знижувалися зі збільшенням довжини N-алкільного ланцюга. Це явище може бути наслідком впливу гнучких N-алкільних ланцюгів.

Довший прямий N-алкільний ланцюг має більші стеричні перешкоди і, отже, призведе до менш компактного просторового укладання відповідних молекул SQ(OH)₄. Крім того, довший алкільний ланцюг демонструватиме більшу ймовірність розкладання при нагріванні. Ці ефекти призводять до зниження температур плавлення та термічної стабільності відповідних барвників SQ(OH)₄ зі збільшенням довжини ланцюга [44].

Деякі барвники можуть починати сублімувати вже при температурі 150 С, в той час як інші починають при 180 та мають низьку швидкість сублімації аж до температури декомпозиції. Навпаки, барвник 4 2,4-Bis[4-(N,N-diisobutylamino)-2,6-dihydroxyphenyl] може добре сублімувати без розкладання від 170 °С під високим вакуумом, і його швидкість сублімації зростала з температурою нагрівання. І як було встановлено цей барвник повністю сублімує без ознак декомпозиції. Для аналогів з прямим ланцюгом сублімаційна здатність зростає спочатку з числом вуглецю в N-алкільному

ланцюзі, досягає максимуму при числах вуглецю три і чотири, а потім знову зменшується в міру подальшого збільшення довжини N-алкільного ланцюга. Крім того, два розгалужених бутилових аналоги виявляють вищу здатність до сублімації, ніж аналоги з прямим ланцюгом. Ці явища можна пояснити між- та внутрішньомолекулярними взаємодіями молекул СБ. Внутрішньомолекулярні водневі зв'язки між гідроксилами та центричними групами СО значно підвищують як термічну стабільність, так і здатність до сублімації відповідних молекул СБ(ОН)₄ до такої міри, що початкова температура сублімації значно нижча за температуру термічного розкладання [44].

В цілому говорячи про можливість сублімації необхідно з одного боку, щоб температура сублімації матеріалу (речовини) була меншою, аніж температура декомпозиції, а також, щоб швидкість сублімації була достатньою для застосування в практичних умовах, а також щоб не занадто сильно (різко) росла з підвищенням температури.

1.4. Кристалічна будова та поліморфізм

В основному, скварайнові барвники схильні до утворення дальнього порядку (кристалізації), та мають такі типи решітки: орторомбічну ґратку просторовою групою $Pbca$ [46], з моноклінною ґраткою з просторовою групою $C2/c$ та також моноклінну ґратку але з просторовою групою $P2_1/n$ [47], орторомбічною ґраткою з просторовою групою $Pca2_1$ [48], триклинну ґратку з просторовою групою P^- [49], моноклінною ґраткою $P21/c$ [50]. Необхідно відмітити, що скварайнові барвники мають явище поліморфізму, так для барвника $C_{24}H_{28}N_2O_4$ вдалося зафіксувати два типи кристалічної ґратки а саме триклинна форма з просторовою групою $P1$ та моноклінну ґратку з просторовою групою $P2_1/c$ [46] а для барвника $C_{32}H_{44}N_2O_6$ моноклінну з просторовою групою $P2(1)/n$ та триклинну ґратку з просторовою групою $P-1$ [51].

1.5. Властивості металевих наночастинок з π -спряженими лікарськими препаратами

Наночастинки золота та срібла (AuNP та AgNP) мають унікальні властивості, які роблять їх цінними для широкого спектру застосувань у різних галузях.

Наночастинки золота та срібла можна використовувати для перенесення та доставки ліків безпосередньо до цільових клітин або тканин [52]. Їх невеликий розмір дозволяє їм проходити крізь біологічні бар'єри, що робить їх дуже ефективними для цільової доставки ліків. Наночастинки золота часто використовуються в таких методах візуалізації, як електронна мікроскопія, і для контрастних речовин у медичній візуалізації [53]. Властивості поверхневого плазмонного резонансу (SPR)[54] також роблять їх корисними в біосенсорах і діагностичних тестах. Наночастинки золота можна використовувати у фототермічній терапії, де вони поглинають світло та перетворюють його на тепло [55], вибірково вбиваючи ракові клітини під дією лазера.

Наночастинки срібла відомі своїми сильними антимікробними властивостями, що робить їх корисними для пов'язок на рани, покриттів для медичних пристроїв і антибактеріальних продуктів [56]. Як золоті, так і срібні наночастинки використовуються в датчиках, зокрема для виявлення біологічних або хімічних агентів. Вони використовуються в спектроскопії комбінаційного розсіювання з поверхневим розсіянням (SERS)[57], де наночастинки підсилюють сигнал комбінаційного розсіювання, допомагаючи у виявленні особливостей будови, особливо, біологічних молекул.

Наночастинки золота та срібла можуть підвищити ефективність сонячних батарей, покращуючи поглинання світла та зменшуючи втрати енергії [58]. Ці наночастинки можна інтегрувати в тонкоплівкові сонячні технології або інші сонячні елементи наступного покоління.

Недоліком не лише наносрібла, а і інших наночастинок, є те, що воно схильне втрачати стабільність, що суттєво обмежує його застосування, зокрема в медицині. Часто розв'язання цієї проблеми пов'язане з тим, що поверхні наночастинок покривають різними агентами, наприклад полімерами [59]. Серед полімерів спеціальне місце займають водорозчинні речовини, зокрема поліетиленгліколь (ПЕГ). Завдяки своїм комбінованим властивостям ці полімери стали основою для розробки нових лікарських препаратів методом ПЕГілування [60]; ПЕГілування застосовується не тільки для лікарських препаратів, а й для білків, ферментів і наночастинок. Однак механізми взаємодії ПЕГ-полімерів з біологічними структурами досі залишаються маловивченими. Встановлення таких механізмів дало б змогу також вивчити вплив на більш складні системи, таких як ПЕГіловані наночастинок, на властивості біомолекул, у тому числі амінокислот.

1.6. Комплексоутворення та агрегація барвників при взаємодії з різними типами наноматеріалів

Барвники, проявляють різну поведінку при взаємодії з наноматеріалами, такими як наночастинок, нанотрубки та наноструктуровані поверхні. Унікальні поверхневі властивості наноматеріалів—такі як велика площа поверхні, енергія поверхні та реактивність—відіграють ключову роль у сприянні процесам комплексоутворення та особливим чином впливають на агрегацію.

Вуглецеві наноматеріали: Оксид графену, вуглецеві нанотрубки та фулерени можуть взаємодіяти з молекулами барвників через π - π стекову взаємодію, електростатичні сили та гідрофобні взаємодії, рис.1.9. Ці взаємодії часто призводять до цікавих змін в оптичній поведінці барвників, зокрема до змін флуоресценції [61-67].

Комплексоутворення барвників з наноматеріалами здебільшого залежить від нековалентних взаємодій, таких як сили Ван дер Вальса, водневі зв'язки,

електростатичні взаємодії та особливостей π -спряження у π - π стекингу. Молекули барвників зазвичай адсорбуються на поверхні наноматеріалів, де вони можуть зазнати структурних змін, що веде як до підвищення стабільності комплексів, поглинання, так і водночас може сприяти, поряд з покращенням, погіршенню флуоресценції або інших оптичних властивостей.

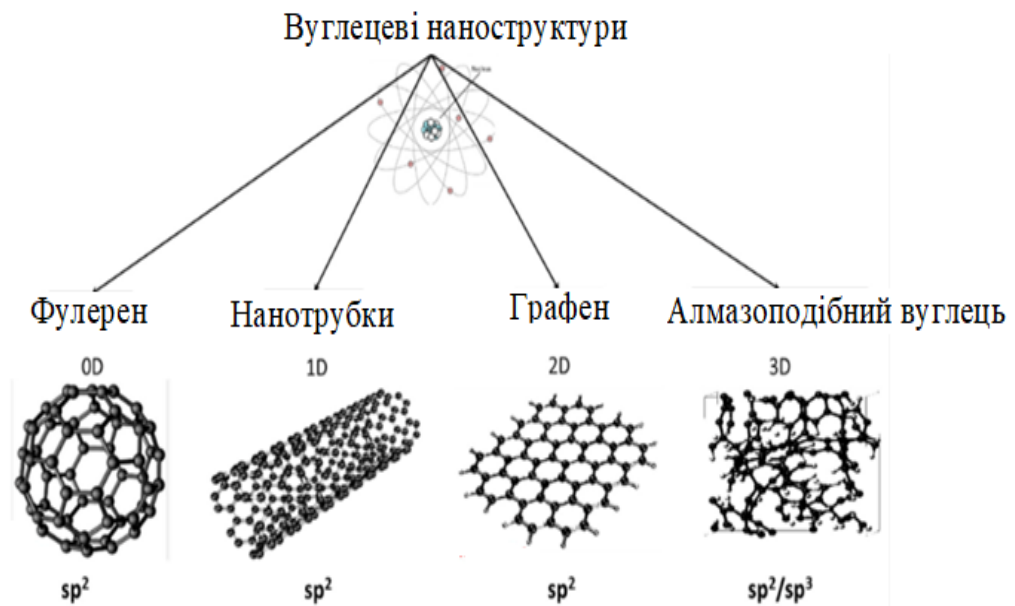


Рис. 1.9. Види вуглецевих наноструктур та типи їх спряження [72].

Наприклад, адсорбція органічних барвників на металоксидних наночастинках може призвести до згасання або посилення флуоресценції, залежно від типів взаємодій [68-76]. Наночастинки золота, срібла та міді широко використовуються завдяки своїм плазмонним властивостям. Їх поверхневий плазмонний резонанс (SPR) може значно впливати на оптичні властивості адсорбованих барвників, зокрема посилюючи або знижуючи флуоресценцію [71-76].

Агрегація барвників є ще одним важливим явищем, яке може реалізуватись, коли барвники взаємодіють з наноматеріалами та зміни оптичні властивостей, таких як спектри абсорбції та емісії. Поведінка агрегації часто залежить від таких факторів, як розмір і форма наноматеріалу, заряд поверхні та концентрація барвника. Це особливо важливо для розробки сенсорів і пристроїв, що залежать від оптичних властивостей барвників, оскільки агрегація може призвести до змін інтенсивності сигналу, рис.1.10.

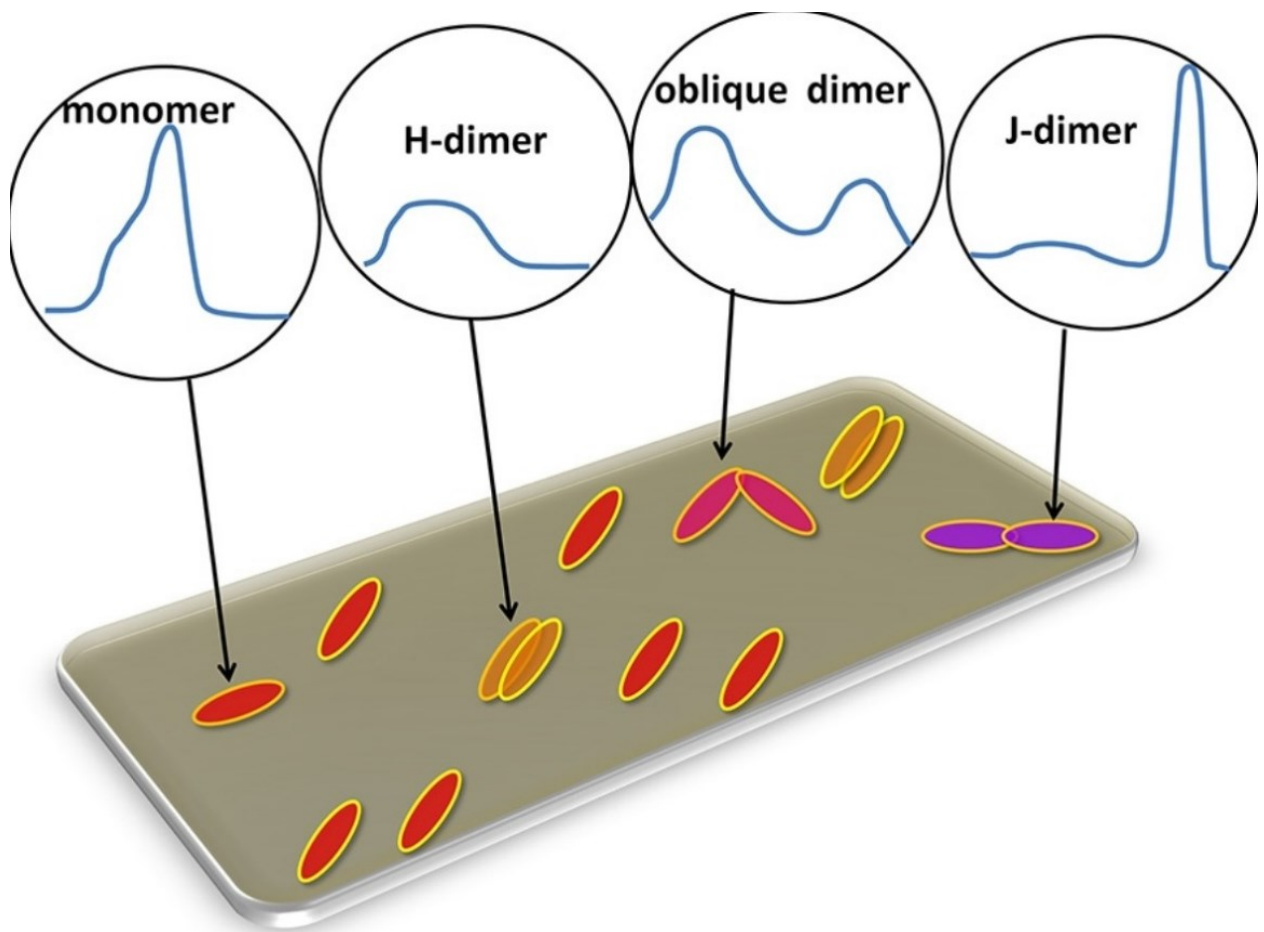


Рис. 1.10. Зміни спектрів поглинання залежно від типів формування агрегатів [77].

Одним із прикладів таких гібридних матеріалів є системи на основі кумаринових барвників із шаруватим гідроксидом європію [78]. Ко-

інтеркаляція поверхнево-активної речовини натрію 1-октансульфонату впливала на інтеркаляцію аніонів кумарину, збільшуючи міжшарову відстань і змінюючи орієнтацію молекул барвника у вертикальному положенні відносно поверхні. Поєднання аніонів кумарину з люмінесцентними позитивно зарядженими шарами створювало гібридні матеріали з різноманітними люмінесцентними властивостями. Гасіння, резонансний перенос енергії та агрегація впливали на колір випромінюваного світла [78].

Серед функціональних макромолекул комбінація полімерів і барвників є науковою галуззю з великим потенціалом для розробки високопродуктивних матеріалів. Так, кольорові полімери стали важливими як матеріали для різноманітних технічних застосувань, полімери, що містять барвники широко використовуються в медицині, в промисловості фарб, аналітиці та процесах сепарації газів [79-82]. Полімери, такі як дендримери та міцели, можуть служити носіями для молекул барвників, стабілізуючи їх і запобігаючи агрегації [83-91]. Функціоналізація полімерів також може впливати на тип та силу взаємодій з барвниками.

Комплексоутворення та агрегація барвників при взаємодії з наноматеріалами відкривають захоплюючі перспективи як у фундаментальних науках, так і в прикладних технологіях. Унікальні властивості наноматеріалів, зокрема їх поверхневі характеристики та розмірно залежна поведінка, впливають на динаміку взаємодій з барвниками, що призводить до різноманітних змін в оптичних властивостях барвників. Ці взаємодії мають глибокі наслідки для таких галузей, як моніторинг навколишнього середовища, медичної діагностики та матеріалознавства, що робить це поле досліджень перспективним для розвитку нових технологій. Перспективи застосування барвників у комплексах із наноструктурами підкреслюють необхідність подальших досліджень, у тому числі на оптимізації взаємодій між барвниками та наноматеріалами для подальшого розширення потенційних застосувань цих матеріалів у різних галузях.

1.7. Механізми гетероасоціації бичачого сироваткового альбуміну з лікарськими засобами

Важливе місце серед досліджень займає встановлення механізмів гетероасоціації одного з найважливіших транспортних білків бичачого сироваткового альбуміну[92] та сироваткового альбуміну людини з лікарськими засобами, у тому числі з використанням наночастинок. В основі цих досліджень лежить гасіння флуоресценції однієї з важливих амінокислот альбуміну – триптофану[93]. Таким чином, амінокислота триптофан дозволяє не тільки встановити кількісні параметри комплексоутворення з молекулярним рецептором – лікарським засобом, але й визначити механізми взаємодії цих компонентів гетероасоціатів.

Молекула тіохрому ($C_{12}H_{14}N_4OS$) відноситься до природних барвників[94]. Це важлива супрамолекула, що утворюється в результаті окислення тіаміну (вітаміну В), розчинна у воді, не токсична для біологічних систем, має інтенсивне поглинання та світіння. Ароматичні кільця в структурі тіохрому відіграють особливу роль в утворенні комплексів із триптофаном як компонентом альбуміну, який також має ароматичне кільце. Особливості будови обох компонентів можуть сприяти виникненню взаємодій між ними різної природи, у тому числі π - π стекингу зв'язків[94]. Очевидно, що зазначена стекова взаємодія більшою мірою проявляється у твердому стані, наприклад, у плівках. Другою важливою особливістю тіохрому є висока інтенсивність флуоресценції з максимумом смуги випромінювання при 443 нм[95]. Це дозволяє використовувати тіохром для вивчення конформаційних змін, наприклад, білків. Такі конформаційні зміни білків характерні для деяких захворювань людини. Коли флуоресцентний барвник зв'язується з білками, може виникнути нековалентна взаємодія, при якій смуга флуоресценції барвника-зонда реагує на зміни в мікроскопічному середовищі навколо білка, спричинені його конформаційними перетвореннями[96].

Таким чином, при комплексоутворенні тіохрому з триптофаном як активним центром білка, наприклад, альбуміну, можна очікувати спектральні зміни оптичного поглинання, викликані гетеросоціацією молекул в результаті взаємодії, насамперед π - π -стекингу. Це, у свою чергу, має супроводжуватися перетвореннями електронної структури комплексів цих молекул.

1.8. Композити на основі біоструктур з допантами

Покриття, створені на основі біомакромолекул, є перспективним напрямом у матеріалознавстві, що поєднують біосумісність, екологічність та унікальні функціональні властивості. Вони можуть застосовуватися в медицині, біотехнологіях, харчовій промисловості, електроніці та інших галузях [97-102]. Сьогодні існують наступні методи створення покриттів: самоорганізація біомолекул (наприклад, формування білкових або полісахаридних плівок); напилення та занурення (методи занурювального осадження або розпилення); лазерна та плазмова модифікація (для підвищення стабільності та адгезії), електрохімічні методи (формування покриттів на електродах для біосенсорів). Основні типи біомакромолекулярних покриттів, які мають перспективи застосувань:

- 1) полісахаридні покриття: хітозан, альгінати, целюлоза, декстран, що характеризуються нетоксичністю, біодеградацією, антимікробними властивостями;
- 2) білкові покриття: колаген, желатин, кератин, казеїн, альбумін, вони механічно міцні, біосумісні;
- 3) ліпідні покриття: фосфоліпіди, віск, жирні кислоти, для яких властиві гідрофобність, селективність до газопроникності, захист від деградації.
- 4) комбіновані біомакромолекулярні покриття, які поєднують полімери різних типів (наприклад, білки + полісахариди), для них характерні покращена міцність, стійкість до вологи, контрольоване вивільнення активних речовин.

Наприклад, біомолекулярні магнітні органічні каркаси (BiMOF), складаються із пептидів, які мають кінцеві групи, що зв'язують метали для координації з магнітними іонами/кластерами. На сьогоднішній день подібні матеріали з неупорядкованою пористою морфологією страждають від низької здатності до провідності через аморфну внутрішню структуру та випадкову пористу мережу, що призводить до слабкої селективності, повільного транспорту [103]. Наприклад, традиційні пористі абіотичні матеріали, такі як цеоліти, мають обмежений діапазон розмірів пор і страждають від нерівномірного розподілу пор, що обмежує їх застосування для зберігання енергії та передових методів розділення. [104]. Пористі матеріали на основі метал-органічних каркасів (MOF) демонструють покращені транспортні/завантажувальні можливості завдяки своїй унікальній відкритій пористій та впорядкованій мікроструктурі з контрольованими хімічними властивостями. Їх чітко визначені пористі характеристики дозволяють вибірково іонну провідність і селективність через обмеження розмірів. Крім того, їх регульовані та контрольовані поверхневі функціональності забезпечують сприятливі міжфазні взаємодії з різними електролітами. Іонна провідність MOF значною мірою залежить від їхньої пористості, організації, іонного оточення та взаємодій з електролітом. Високі навантаження великих іонних рідин у MOF-основних твердих електролітах можуть спричинити падіння іонної провідності на два порядки величини через блокування пор великими іонами [104, 105].

Регульована та точно визначена пористість MOF також може бути корисною для розділення малих молекул та біомолекул через залежно від розміру пор MOF та розмірів молекул, що підлягають розділенню [106]. Наприклад, ZIF-8 з розміром пор 4,0–4,2 Å може ефективно розділяти пропан (4,3 Å) від пропілену (4 Å). [107]. Зокрема, деякі спеціально розроблені MOF змогли оборотно переключатися між впорядкованими та неупорядкованими станами. [107].

На відміну від традиційних одиниць, MOF, що містять біомолекули як критичні структурні елементи, визначаються як "біо-MOF" [107] Біо-MOF привернули значну увагу завдяки їхній біологічній та екологічній сумісності, нетоксичності, використанню у мембранах для відбору біомолекул та потенційному завантаженню і вивільненню лікарських засобів для біомедичних застосувань [107]. Біомолекулярні компоненти біо-MOF можуть включати нуклеїнові кислоти, амінокислоти, цукри, пептиди та білки [108], целюлозу [109], хітин [110] та шовк [111]. Крім того, були продемонстровані унікальні морфології та функціональності, такі як хіральні пори та специфічні взаємодії між біо-MOF [112] та іншими молекулами, наприклад, біо-MOF, що містять аденін, з комплементарною нуклеобазою тиміном [113].

З точки зору базової конфігурації, біо-MOF можна класифікувати на дві категорії. [114-116] Перша категорія включає біо-MOF, в яких біомолекули (групи та їх послідовності) виступають як будівельні блоки MOF [115,116]. Друга категорія біо-MOF включає біомолекули як окремі дискретні елементи, що утворюють організовані одиниці (наприклад, DNA-MOF) [117]. Відкриті каркаси з біомолекулами, зазвичай названі "біо-MOF", містять традиційні пептиди та білки як "структурні" компоненти [108,113,118,119,120,121], рис.1.11.

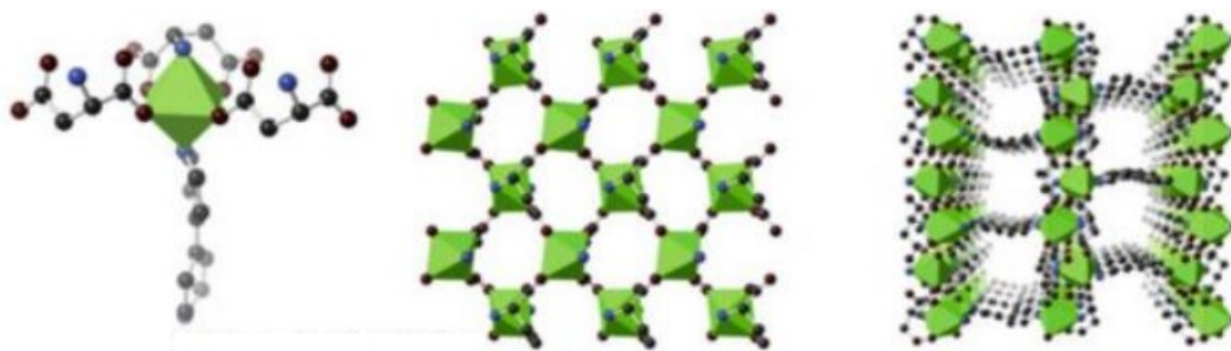


Рис.1.11. Приклад MOF. Метал –Ni. Органічний лінкер – біпіридин. [120]

Відкриті каркаси з біомолекулами, зазвичай звані “біо-MOFs”, містять традиційні пептиди та білки як “структурні” компоненти. Розміри пор для біо-MOFs можна контролювати, змінюючи довжину пептиду; функціональність пор можна модифікувати, додаючи різні бічні групи; а хіральні пори або канали можуть бути індуковані наявністю хіральних бічних груп, рис. 1.12.

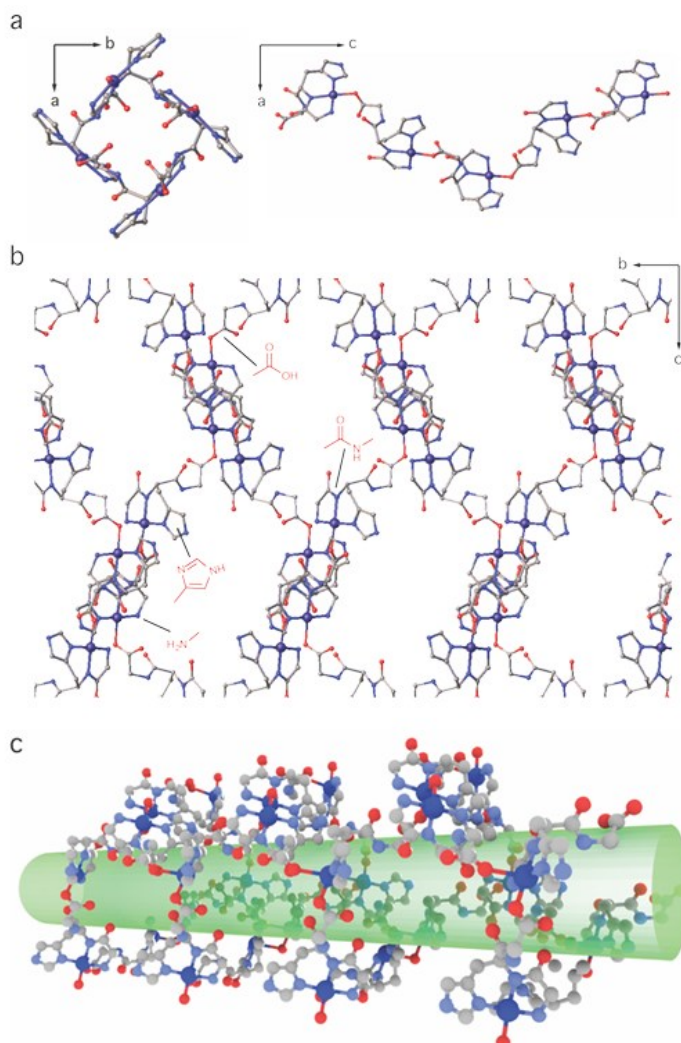


Рис.1.12. Приклад пептидного МОФ: олігопептид (Gly-His-Gly)- MOFs. Структура гелікоподібних ланцюгів у Cu(GHG) MOF. (b) Функціональні групи в пептидному остові, що декорують поверхню пор. (c) Одновимірні канали в Cu(GHG) оточені функціональними центрами, схильними до встановлення надмолекулярних взаємодій, що добре підходять для хірального розпізнавання [121].

Біомакромолекулярні покриття – це ключовий напрям майбутніх технологій, що дозволяє створювати безпечні, ефективні та екологічно чисті рішення в різних галузях. Їх створення неможливе без розуміння механізмів взаємодії між компонентами, вивчення яких вимагає залученням широкого класу теоретичних та експериментальних методів.

Висновок до розділу

Агрегація поліметинових барвників є ключовим явищем, що визначає їхні оптичні властивості. Взаємодія між молекулами барвника, їхня орієнтація та умови середовища значно впливають на спектральні характеристики поглинання та емісії. Основними типами агрегації є J та H агрегати, кожен з яких демонструє специфічні особливості. J-агрегати характеризуються червоним зсувом спектру поглинання та вузькими інтенсивними смугами, що робить їх перспективними для використання в оптичних і фотоелектричних пристроях. Натомість H-агрегати мають синій зсув та слабші міжмолекулярні взаємодії. Формування агрегатів значною мірою залежить від розчинника, концентрації та молекулярної структури барвника. Наприклад, полярні розчинники сприяють утворенню H-агрегатів, тоді як неполярні — J-агрегатів. Також було виявлено можливість контролю агрегатного стану барвників шляхом термічної обробки. Дослідження показали, що у випадку сквараїнових барвників утворення J або H агрегатів залежить від структурних особливостей молекул і умов виготовлення плівок. Наприклад, плівки, отримані методом Ленгмюра-Блоджет, демонструють специфічний спектральний вигляд залежно від типу агрегації. Перетворення між різними типами агрегації можна фіксувати за допомогою ізобестичної точки. Отримані результати мають значний потенціал для застосування у фотоніці, сенсоріці, сонячній енергетиці, що робить подальші дослідження в цій галузі перспективними. Термічна стабільність та здатність до сублімації сквараїнових барвників залежать від довжини та структури N-алкільного ланцюга. Довші прямі ланцюги знижують термічну стабільність та температуру плавлення, тоді як розгалужені аналоги мають кращу сублімаційну здатність. Внутрішньомолекулярні водневі зв'язки сприяють підвищенню термічної стабільності та сублімації. Крім того, сквараїнові барвники демонструють різноманітні кристалічні структури, що впливає на їх оптичні властивості. Комплексоутворення та агрегація барвників:

Взаємодія барвників з наноматеріалами залежить від нековалентних сил (π - π стекінг, електростатичні та гідрофобні взаємодії). Це впливає на оптичні властивості барвників, змінюючи їхню флуоресценцію та стабільність. Композити на основі біоструктур з допантами: Біомакромолекулярні покриття перспективні в медицині, електроніці та екології. MOF та біо-MOF забезпечують контрольовану пористість і селективність, що важливо для розділення молекул та створення нових матеріалів. Подальші дослідження дозволять удосконалити їхні властивості для практичних застосувань.

Не дивлячись на значну кількість літературних робіт, присвячених дослідженню явищу агрегації барвників та комплексоутворенням з вуглецевими наноструктурами та біологічними сполуками ці механізми залишаються не до кінця зрозумілими. Особливу увагу необхідно приділити з'ясуванню умов при яких можливо контролювати зміщення спектрів поглинання в довгохвильову область для медичних застосувань, розширенню, або навпаки звуженню ширини смуг поглинання, для використання в сонячній енергетиці, та для сенсibiliзації. Не зрозумілим залишається як впливає присутність наночастинок срібла на перерозподіл зарядів у хромофорі барвника. Чи змінюються і яким чином рівні HOMO-LUMO при утворенні комплексів барвника з фулеренами та нанотрубками. Дослідження гетероасоціації альбумінів з лікарськими засобами які допомагають визначити механізми їх взаємодії хоч і інтенсивно вивчаються але потребують подальшого вивчення як експериментальними так і квантово-хімічними розрахунками.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Отримання плівок сквараїнових барвників

Структура напилених плівок залежить від властивостей матеріалу, стану і температури поверхні підкладки, швидкості осадження [122]. Зважаючи на це, представляє інтерес дослідження спектральних властивостей плівок сквараїнових барвників, осаджених на різні поверхні при використанні режимів з різними швидкостями осадження.

Для дослідження вищевказаних процесів у якості представника сквараїнового барвника було обрано тип молекул, які мають схильність до утворення агрегації, структурні формули якого наведено на рис.2.1. Перевагою молекул цього барвника є розчинність у органічних розчинниках, достатня для формування плівок з розчинів, термічна стабільність[123], можливість сублимації в вакуумі без деградації.

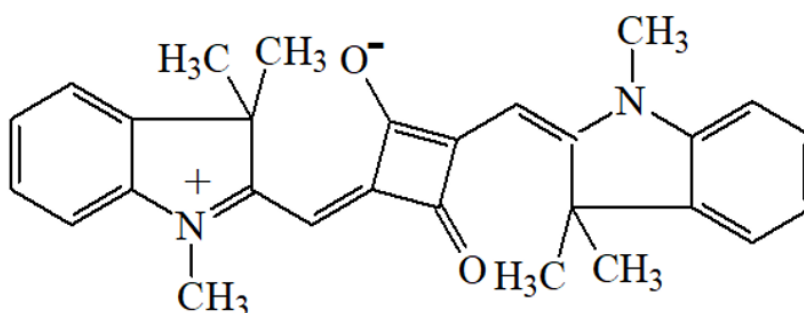


Рис. 2.1. Молекулярна будова сквараїнового барвника $C_{28}H_{27}O_2N_2$ синтезований у Інституті органічної хімії НАН України як описано в [124]).

Дані молекули характеризуються наявністю сквараїнових ядер у центрі поліметинового хромофору.

Зразки плівок зі сквараїнового барвників були виготовлені методом термічного вакуумного осадження (ВТО) в установці ВУП-М4 (схема представлена на рисунку 2.2) з дифузійним насосом та додатковою азотною пасткою, де рівень вакууму підтримувався при 10^{-5} мм рт.ст. Використовувались наступні підкладки: скло, кварцове скло (аморфне), кремній (111). Очищення підкладок перед осадженням проводилось наступним чином: 20 хвилин обробки в ультразвуковій ванні у хлороформі, в ізопропіловому спирті; послідовна промивка у двох ємностях з дистильованою водою; продувка азотом наступним відпалом на плиті протягом 1,5 годин за температури 100° С на повітрі. А також використовувалась озонна обробка при дії опромінення ртутної лампи[125].

Потік у випарнику матеріалу, що наноситься на підкладку, залежить від взаємного розташування поверхні випарника і підкладки, і відстані r від випарника до підкладки (рис.2.2.а).

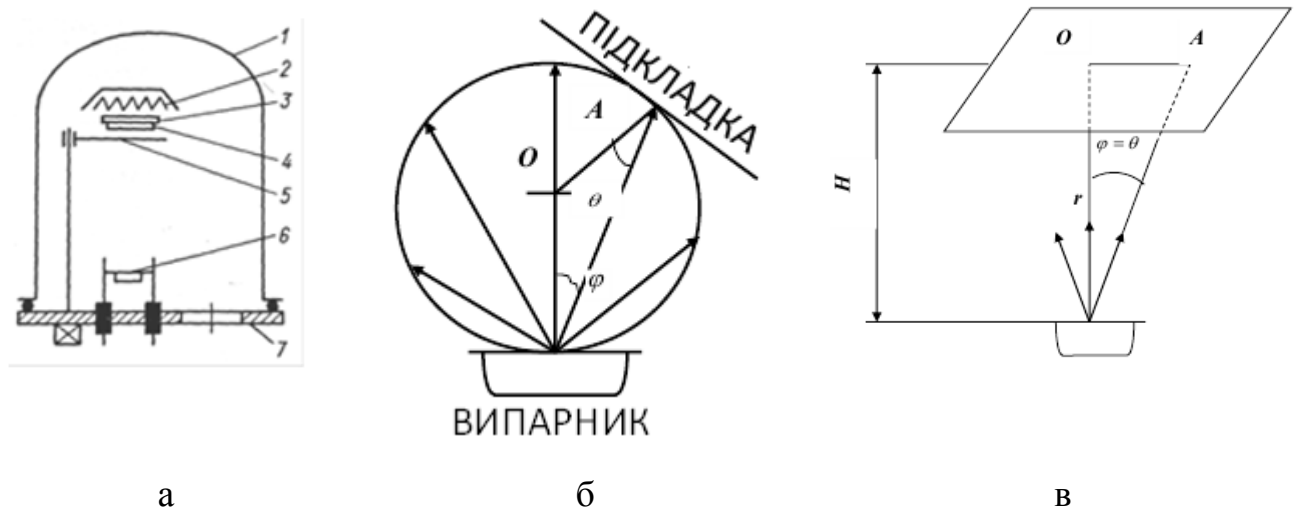


Рис.2.2. Робоча камера вакуумної установки (а): 1 - скляний циліндричний ковпак; 2- нагрівач підкладки, 3 – тримачі, 4 – підкладка, 5 – заслінка, 6 – випарник, 7 – опора; (б) – схема, коли орієнтація підкладки для осадження молекулярного потоку довільна, (в) підкладка орієнтована паралельно площині випарника.

Швидкість осадження, а відповідно і товщина конденсату у довільній точці підкладки може бути обчислена за формулою (2.1)

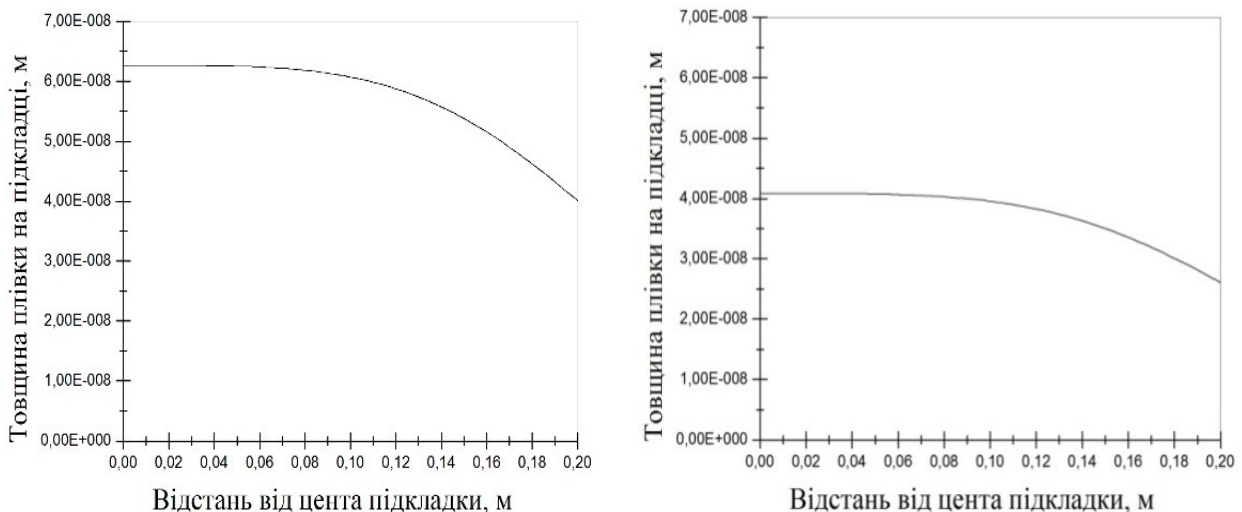
$$\Delta = \frac{M_{oc}}{2\pi r} \cos \varphi \cdot \cos \theta , \quad (2.1)$$

де φ – кут між напрямком від випарника до точки А і нормаллю до поверхні випарника; θ – кут між напрямком від випарника до точки А і нормаллю до поверхні підкладки.

Залежність товщини плівки від відстані до центру нанесення описується формулою (2.2)

$$d = \frac{Me}{\pi \rho h^2 \left[1 + \left(\frac{n^2}{h} \right)^2 \right]^2} \quad (2.2)$$

де Me – маса осадженої речовини, ρ – густина осадженої речовини, h – відстань від випарника до підкладки. Для фулерену C_{60} та скварайнового барвника дану залежність можна зобразити у вигляді графіків (рис.2.3).



а

б

Рис.2.3. Залежність товщини плівки від відстані до центру напылення для фулерену - а, для скварайнового барвника-б.

Температура човника випаровувача та підкладки контролювалась за допомогою датчиків термопари. Температура підкладки у серіях осаджень складала в межах $20-25^{\circ}\text{C}$, та не піднімалась вище 1°C у процесі кожного осадження. Відстань між підкладкою та випаровувачем складала 5-20 см.

Розташовуючи підкладку на різній відстані від випарника, контролюючи масу зразка на випарнику, а також розміри підкладки можна доволі точно варіювати товщину плівок. Створюючи градієнт по товщині.

Для уникнення впливу повітря та вологи[126] на властивості досліджуваних плівок була розроблена та виготовлена моторизована система, яка дозволяє переміщувати маски для наплення дистанційно без порушення вакууму в процесі наплення, не відкриваючи установку (рис.2.4).

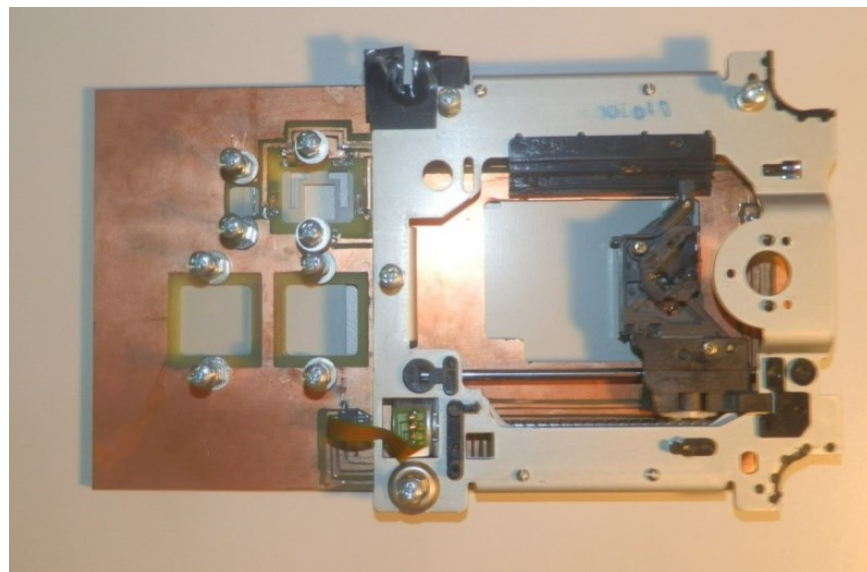


Рис. 2.4. Система для наплення з переміщенням масок.

Також вона дозволила одночасно виготовляти як пошарову структуру, так і окремі шари барвника і фулерену на окремих підкладках.

Швидкість осадження плівок при ВТО вимірювалась за допомогою відкаліброваного кварцового датчика, та відкаліброваного оптичного датчика оснований на випромінюванні лазера з довжиною хвилі 635 нм та 405 нм

Осадження плівок Au та Ag проводилося наступним чином. Метали (золото і срібло) осаджувались за допомогою ВТО: випаровувалися у вакуумі з вольфрамових тиглів, що нагрівалися за допомогою електричного струму. Для вакуумного осадження використовувалися метали Au та Ag чистотою 99,99%. Тиск у вакуумній камері становив близько 10^{-5} мм рт.ст.

Наночастинки золота на підкладках із кварцу були отримані, як описано в роботі [127].

Наночастинки срібла в матриці ПЕГ були виготовлені як описано в роботі [128]. Виготовлення плівки з наночастинок срібла в ПЕГ було здійснено методом центрифугування (спін коатінг).

2.2. Виготовлення плівок шляхом центрифугування (спін коатінгу)

Оскільки не всі матеріали підлягають сублімації у вакуумі, деякі досліджувані плівки отримувались методом поливу з розчинів на підкладки, що обертаються (spin coating), рис.2.4.

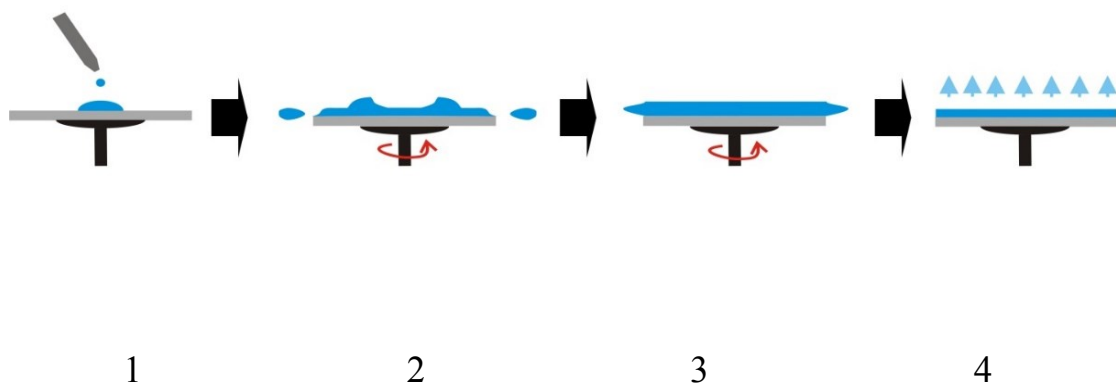


Рис. 2.4. Схематичне зображення процесу спін покриття [129].

Найважливішим перевагою цього методу, який до сих пір використовується в виготовленні мікрочипів є однорідність товщини. В якості

розчинників використовувались в основному хлороформ та хлорбензол. Частота обертання підкладки, складала 3000-8000 обертів на хвилину. Товщина оцінювали за допомогою еліпсометра[130]. Контактний кут змочування оцінювали за допомогою фотознімку.

2.3 Створення плівок методом Ленгмюра-Блоджетт

Основна ідея методу полягає у формуванні на водній поверхні мономолекулярного шару амфіфільних речовини і наступного його перенесення на тверду підкладку. У водній фазі молекули амфіфільної речовини розташовуються на поверхні розділу «повітря-вода».

Для формування поверхневого мономолекулярного шару використовують стиснення поверхневого шару за допомогою спеціальних поршнів. Перенесення плівки на твердий носій здійснюють зануренням у розчин і подальшим витяганням з нього плоскої підкладки, на якій при цьому відбувається адсорбція поверхневої плівки. [131].

Розрізняють три типи плівок Ленгмюра-Блоджетт.

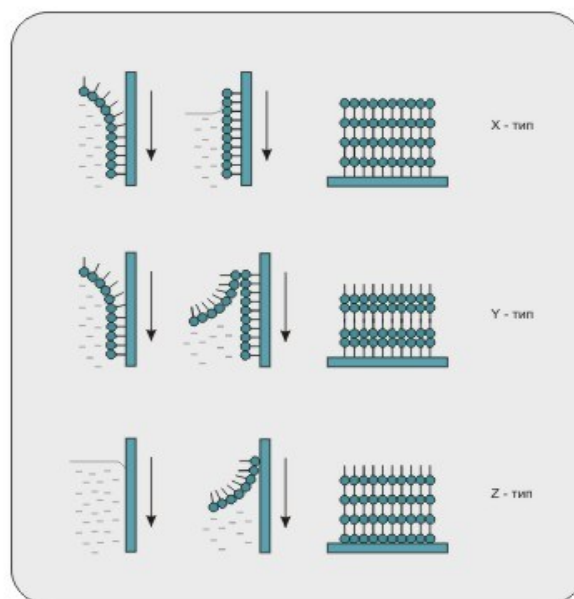


Рис 2.5 Процес нанесення різних типів плівок методом Ленгмюра-Блоджетт [132].

Якщо гідрофільна підкладка опускається через поверхню води, вкриту моношаром, а піднімається через чисту поверхню води, то формується Х-структура. У разі підняття гідрофільній підкладки через поверхню, покриту моношаром, і занурення через чисту поверхню води, утворюється Z-структура. Y-структура утворюється в результаті підняття і занурення через поверхню, покриту моношаром. Всі ці процесу показані на рис. 2.5. В роботі створювались плівки Z структури.

Виготовлення плівок вуглецевих нанотрубок (ВНТ) проводився у два етапи. На першому етапі відбувалось диспергування нанотрубок, а на другому – створення плівок та перенос на кварцову підкладку. Диспергування ВНТ відбувалось в розчині хлороформу з концентрацією ВНТ 10^{-4} г/мл за допомогою ультразвукової ванни (УВ) протягом 2-ох годин. Для синтезу плівок з БВНТ використовувався метод Ленгмюра-Блоджетт, в якому перенос плівки на кварцову підкладку відбувався горизонтальним підйомом.

Виготовлення плівок фулеренів C_{60}

Плівки фулерену C_{60} виготовлені методом ВТО. Для оптимізації процесу випаровування ми використовували таку техніку: приблизно 2 мг фулерену C_{60} насипали у віалу місткістю 1,5 мл та додавали хлорбензол 0,4мл. Температура випарника при напilenні фулерену становила $350-400^{\circ}\text{C}$, час до 5 хв[133].

Виготовлення плівок біологічних наноструктур.

Для виготовлення плівок БСА використовували метод центрифугування з розчину БСА у воді з концентрацією 75-120 мг/мл. Для створення плівок тіохрому використовували також метод центрифугування, але концентрація тіохрому у воді була меншою, 25-50 мг/мл.

Оцінка товщини

Товщина плівок та їх еліпсометричні параметри записувались за допомогою еліпсометра.

Еліпсометричні виміри виконано на довжині хвилі 632,8 нм за допомогою лазерного компенсаційного нуль-еліпсометра ЛЕФ-3М-1 на змінних кутах падіння 45°-90°[130].

2.3. Методи досліджень

Морфологія плівок досліджувалась за допомогою растрового електронного мікроскопу високої роздільної здатності Zeiss EVO 60, VEGA3 Tescan та оптичного мікроскопу Nikon Eclipse Ti-E. Для дослідження поверхні плівки використовувався АСМ типу NT-MDT NTEGRA Prima Scanning Probe Microscope в пів - контактному режимі.

Спектри оптичного поглинання записувались на спектрофотометрі Perkin-Elmer LambdaBio 35 з діапазоном довжин хвиль 200 – 1100 нм. Ширина щілини задавалась програмно і становила 2 нм, висота фіксована, становила 10мм. Для запису спектрів поглинання з можливістю зміни апертури розміру падаючого пучка (монохроматичного) світла використовували спектрофотометр Lumsail 723PC з діапазоном довжин хвиль 320-1100 (крок сканування 1нм).

Спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС), та фотолюмінесценції (ФЛ) записувались за допомогою установки HORIBA Jobin Yvon's T 64000. Збудження коливань проводили з використанням аргонного лазера, довжина збуджуючої хвилі 514,5 нм, температура 295 К.

Квантово хімічні розрахунки та молекулярний докінг

Квантово-хімічні розрахунки геометрії, розподілу зарядів, електронної будови та молекул та їх комплексів проводилися методом функціоналу густини (DFT, TDCTF,) та напівемпіричним методом AM1, ZINDO, у програмному пакеті Гауссіан 09. [134]. AutoDock Vina[135], AutoDock Tools та PyMol[136] для аналізу результатів. Для прогнозування активних центрів у білках використовували алгоритм DoGSiteScorer [137] Щоб пришвидшити розрахунки були використані 64-розрядна операційна система Linux.

Висновки до розділу.

Встановлені режим диспергування, метод отримання та оптимальну концентрації ВНТ у розчині для створення субмоношарових плівок ВНТ.

Виготовлена моторизована система, яка дозволила переміщувати маски для напилення дистанційно без порушення вакууму в процесі напилення.

Встановлені режими вакуумно термічного напилення, які дозволили отримати як J тип агрегації так і H тип для одного і того ж барвника.

Виготовлені тонкі композитні плівки біологічних об'єктів БСА та тіохрому, триптофану та тіохрому.

Отримані композитні плівки характеризуються параметрами, які необхідні для вимірювання їх оптичних характеристик.

РОЗДІЛ 3

СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАРВНИКІВ ЯК СЕНСОРІВ РІЗНИХ ТИПІВ ПОВЕРХОНЬ ТА СТРУКТУР

3.1. Спектральні властивості тонких плівок сквараїнових барвників

Для досліджень було обрано сквараїновий барвник, симетричний поліметиновий хромофор якого містить циклічні гетероцикли з атомами нітрогену у якості кінцевих функціональних груп та центральний фрагмент на основі квадратної кислоти з двома електродонорними атомами кисню. Даний барвник має інтенсивне вузькосмугове поглинання при 634 нм у дихлорметані [138], обумовлене електронними переходами між зовнішніми π - π^* -молекулярними орбіталями. Відомо, що молекули сквараїнових барвників з поліметиновими хромофорами є його високочутливими до умов оточуючого середовища, тому представляє інтерес вивчення їх взаємодії з наночастинками, які мають перспективи застосування у таргетній доставці ліків [139], фотодинамічній терапії [140], зокрема, золота та срібла [141].

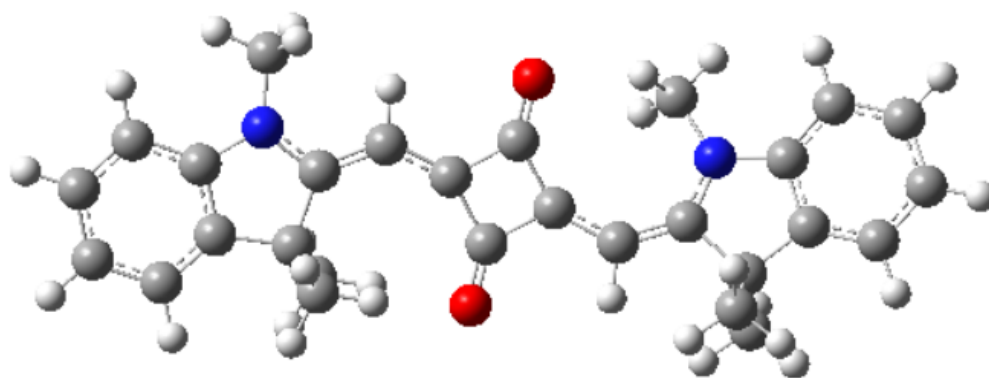


Рис.3.1. Оптимізована геометрія молекули барвника. Червоним кольором позначено атоми кисню, синім – атоми азоту та сірим – вуглецю, білим – атоми водню.

Відомо також, що в результаті нерівномірного розподілу зарядів на атомах вуглецю поліметинового хромофору, а саме чергування знаків зарядів на сусідніх атомах вуглецю, при взаємодії двох молекул відбувається формування димерів J-, H- типів [142,143,144]. Введення гетероатомів, таких як кисень, азот сприяє виникненню центрів з негативними та позитивними значеннями зарядів, які суттєво відрізняються від тих, які характерні для типових поліметинових ланцюгів. І вже у розчинах із підвищеною концентрацією молекул спостерігається зміщення смуг поглинання у порівнянні із їх положення для низькоконцентрованих розчинів [145]. Відповідно, при формуванні агрегатів барвників зміщення піків поглинання повинно спостерігатись і при формуванні плівок із них. Дійсно, у багатьох роботах для багатьох підвидів поліметинових сквараїнів продемонстровані зміщення поглинання у плівках [146].

При напиленні плівок обраного сквараїнового барвника з різними режимами на кварцеву підкладку спостерігається зміщення смуги оптичного поглинання у порівнянні з розчином у хлороформі, рис.2. У випадку розчину барвника виникає достатньо вузька смуга поглинання, максимум якої розміщений біля 631 нм. Для плівок спектри кардинально перебудовуються. Спектр для плівки, осаджений зі швидкістю $\leq 0.04-0.08$ нм s^{-1} є досить складним. Основна компонента даної смуги зосереджена біля максимуму у положенні 500 нм, тобто зазнає істотного зміщення у бік коротших довжин хвиль у поглинанні для піку для розчину сквараїнового барвника. Такий гіпсохромний зсув смуги поглинання свідчить про формування у даній плівці H-агрегатів. Їх присутність представляє менший інтерес з точки зору розширення діапазону поглинання в ІЧ-область. Водночас, ця смуга поглинання є складною, оскільки включає кілька перегинів біля 560 нм, 630 нм, 680 нм і займає дуже широкий діапазон від 480 до 750 нм. Така поведінка кривої свідчить про деякий проміжний стан формування агрегатів не лише H-типу, а також агрегатів J-типу. При цьому у

плівці може залишатися достатня кількість хаотично розорієтованих молекул барвника[147], які не входять повною мірою до складу агрегатів.

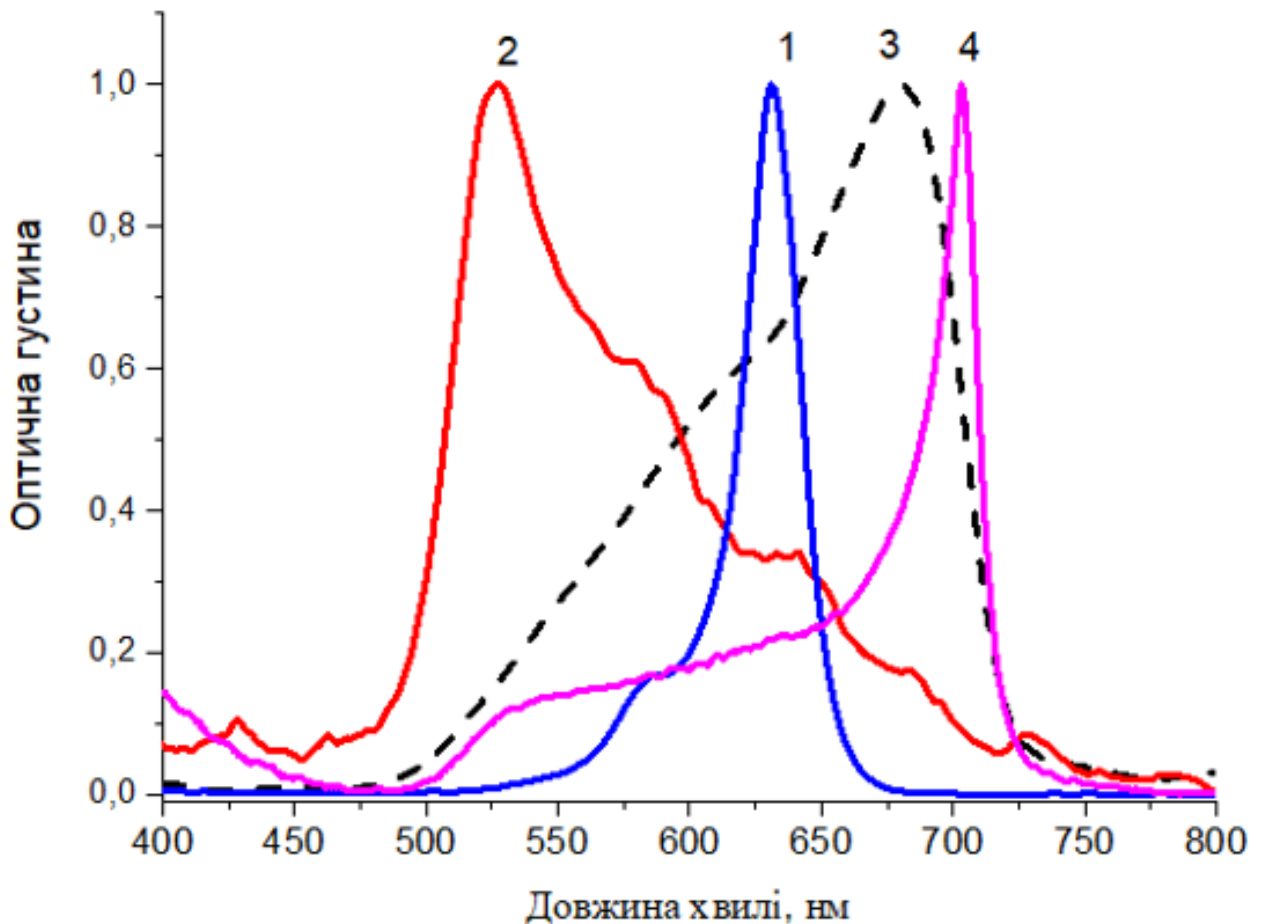


Рис.3.2. Нормовані спектри оптичного поглинання розчину скварайєнових барвників у розчині та на кварцових підкладинках і при різних режимах осадження: крива 1 - поглинання барвника у розчині дихлорметану, 2 - поглинання плівки, приготованої зі швидкістю осадження $\leq 0.04-0.08$ нм с^{-1} (другий тип наплення). 3 – поглинання плівки, приготованої зі швидкістю осадження ≥ 1 нм с^{-1} (перший тип наплення); Товщини плівок 30 нм, підкладинка – кварц.

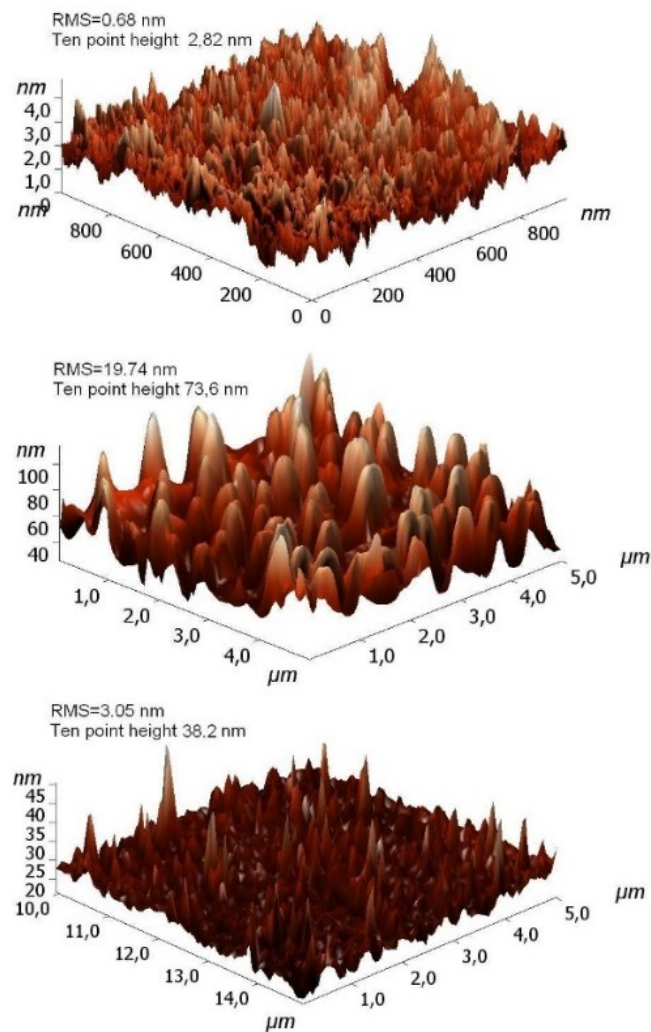
В іншому режимі наплення, а саме при швидкості осадження (≥ 1 нм с^{-1}) барвника на кварцову пластину, формується широка смуга поглинання, крива 3,

з піком біля 680 нм, яка зазнає батохромного зміщення у порівнянні з положенням піка для розчину сквараїнового барвника. Разом з тим, вона зберігає значне уширення у короткохвильовій області і охоплює діапазон від 470 до 730 нм. На кривій 3 спостерігається перегин в області кривої 600-630 нм і тому можна стверджувати, що як і при отриманні смуги 2, у деякій мірі виникають Н-агрегати при збереженні молекул, що не формуються в агрегаті, але переважна кількість молекул барвника переходить в агрегати J-типу [148].

У розчині смуга оптичного поглинання має пік біля 640 нм, а при напиленні виникає зміщення смуги від даного положення як у синю, так і в червону область, що залежить від швидкості осадження барвника. Було встановлено, що вказане зміщення зумовлено формуванням у плівках агрегатів барвників Н- та J-типів. Перші з них приводять до зміщення смуги поглинання у короткохвильову область, а другі до зміщення в область більших довжин хвиль [149]. Барвникам при агрегації можуть відповідати розщеплені смуги поглинання з гіпо-та батохромним зміщенням. У вказаних агрегатах основним структурним елементом виступає димер барвника, що повторюється. Внаслідок формування димерів відбувається розщеплення енергетичних рівнів, властивих мономерній фазі барвника і, як результат, можливими стають два спектральні переходи [150]. Для вказаного барвника при формуванні у плівках Н-агрегатів зміщення піку поглинання відбувається до 526 нм, а при виникненні J-агрегатів максимум смуги досягає положення біля 680 нм. Отримане зміщення оптичного поглинання у червону область є важливим для використання барвників як фотосенсибілізуючого елементів, що розширює область поглинання до ближнього ІЧ-дапазону. Вказане зміщення ІЧ-поглинання є ефективним для розширення фототерапевтичного вікна у фотодинамічній терапії і може бути застосовано при створенні фотовольтаїчних приладів, сенсорів, елементів сонячної енергетики [151].

З декількох десятків варіантів швидкостей осаджень плівок методом ВТО були виявлені умовно дві швидкості осадження при яких були отримані принципово, два різних типи морфології поверхонь плівок.

На рис.3.3 наведено АСМ-зображення для плівок барвників з різними режимами наплення на підкладинку кварцу та підкладинку, попередньо покриту шаром срібла.



а б в

Рис.3.3. Зображення АСМ для плівок скварайнового барвника, нанесених на кварцеві підкладинки зі швидкостями осадження: ≥ 1 нм/с, перший режим (а), $\leq 0,04-0,08$ нм/с, другий режим (б), на срібній підкладинці (в) (перший режим).

Видно, що поверхня плівок барвника дійсно істотно залежить не лише від режимів швидкості осадження, а також від вибору підкладки. Так, у випадку більш швидкої швидкості осадження барвника на кварцеві підкладки спостерігається доволі гладка поверхня середньоквадратичне значення шорсткості поверхні (СЗШП) якої склало 0,68 нм, у той час коли за більш малих швидкостей спостерігається чітко виражена островкоподібна структура поверхні. СЗШП якої склало 19,74 нм. У випадку осадження барвника на тонку плівку срібла зі швидкістю ≥ 1 нм/с, нанесену на кварцеву підкладку, спостерігалась відносно пласка поверхня але з включенням частково заповненням гострих острівців, що підтверджується оцінкою СЗШП, яка склала 3 нм, та параметром (висота десяти точок), 38,2 нм.

На рис.3.4.а зображено профіль поверхні плівки при швидкостях осадження ≥ 1 нм s^{-1} на кварцову підкладку, отриманих за допомогою (АСМ), на рис.3.4.б профіль поверхні вздовж лінії.

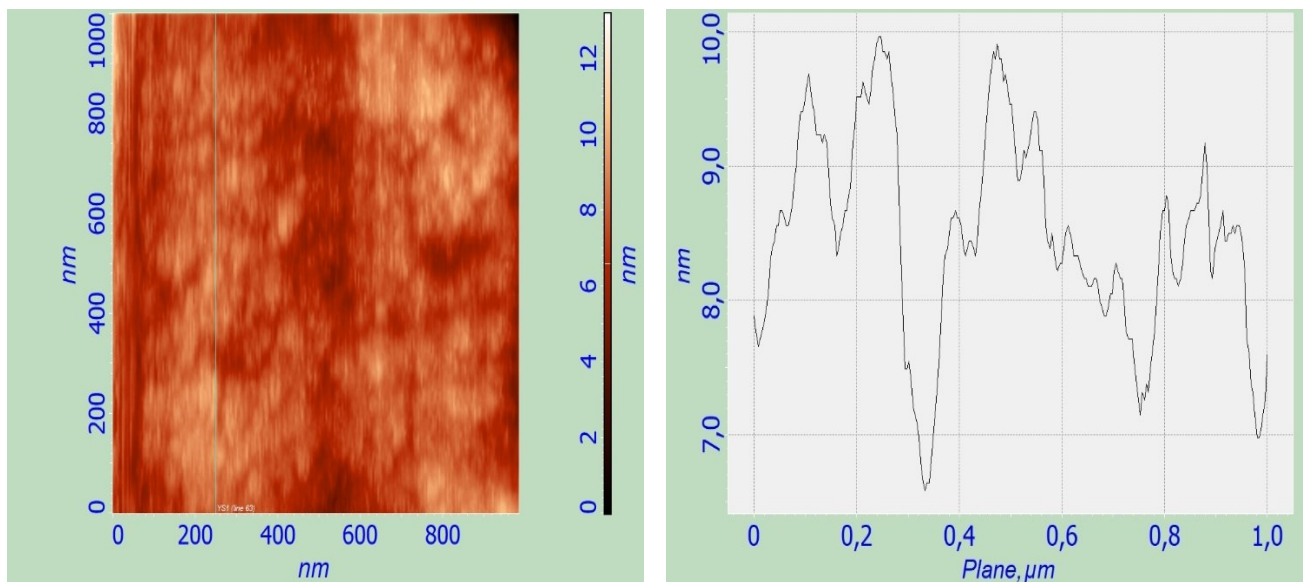


Рис.3.4. АСМ зображення поверхні (а) та профіль поперечного перерізу (б) плівки 1-го типу.

На рис.3.5.а зображено профіль поверхні плівки при швидкостях осадження $0,04-0,08 \text{ nm s}^{-1}$ на кварцову підкладку, отриманих за допомогою (АСМ), на рис.3.5.б профіль поверхні вздовж лінії

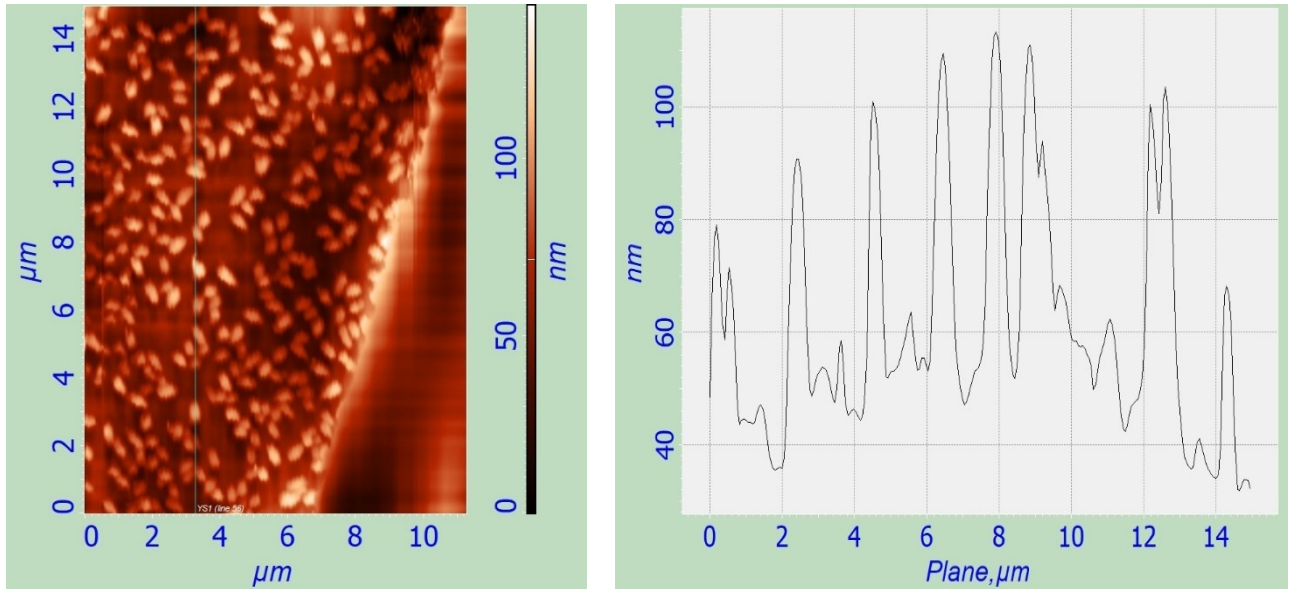


Рис.3.5. АСМ зображення поверхні (а) та профіль поперечного перерізу (б) плівки 2-го типу.

Отримані дані за допомогою АСМ добре корелюють з даними, отриманими з оптичного поглинання.

3.2. Спектральні властивості тонких плівок сквараїнових барвників, осаджених на поверхні наночастинок золота та срібла

Очевидно, що на формування агрегатів з молекул барвників впливають не лише режими швидкостей наплення, а також вибір підкладки. Особливо важливим є використання металевих підкладок, що сформовані у вигляді наночастинок. При осадженні барвника на срібній підкладці укладка барвника у значній мірі визначається його взаємодією з атомами підкладки[152]. Розміри острівців дозволяють віднести морфологію будови цих плівок до сукупності і монобарвників та їх J-агрегатів.

Такі припущення ґрунтуються на поведінці спектрів оптичного поглинання для розчину скварайнового барвника, на кварцевих та срібних підкладках, осаджених з різними швидкостями, рис.3.2. Осадження барвника на тонку срібну підкладку приводить до помітної перебудови спектру. Крива 4, незважаючи, що діапазон поглинання залишається подібним до попереднього випадку, крива 3, форма спектру та його положення змінюється істотно. Важливою особливістю є подальший зсув смуги поглинання у червону область з виникненням нахилу біля 703 нм. У порівнянні з положенням смуги для розчину, зміщення в останньому випадку складає 72 нм. Напівширина даної смуги різко зменшується у порівнянні із смугами, представленими для плівок кривими 2 і 3. Разом із тим, поглинання у більш короткохвильовій області залишається майже у вигляді полички, що захоплює області всіх інших кривих.

Вказана поведінка спектру для швидкого осадження плівки барвника на срібну підкладку свідчить про формування J-агрегатів з більш досконалою структурою в порівнянні із випадком, зображеним криво 3, на що вказує не лише більш селективне поглинання у вигляді піку біля 703 нм[153], а також падіння поглинання, що відповідає присутності молекул барвника та їх H-агрегатів. Не виключено, що підбором розмірів наночастинок, підкладки і швидкістю осадження барвника можна досягти необхідних характеристик спектрів поглинання, в тому числі для підсилення поглинання у фототерапевтичному вікні. Спектр поглинання барвника, швидко осадженого на кварцеву підкладку, покриту наночастинами золота, істотно відрізняється від його вигляду для плівки, нанесеної на підкладку із наночастинок золота, рис.3. 4. Видно, що у спектрі оптичної густини для плівки Au з'являється смуга з максимумом біля 550 нм, який характерний для наночастинок золота з розміром 90 нм[154]. Спектр оптичної густини для плівки барвника, нанесеної на наночастинок золота, відрізняється від аналогічного спектру для плівки, осадженої на наночастинок срібла, рис.3.6.

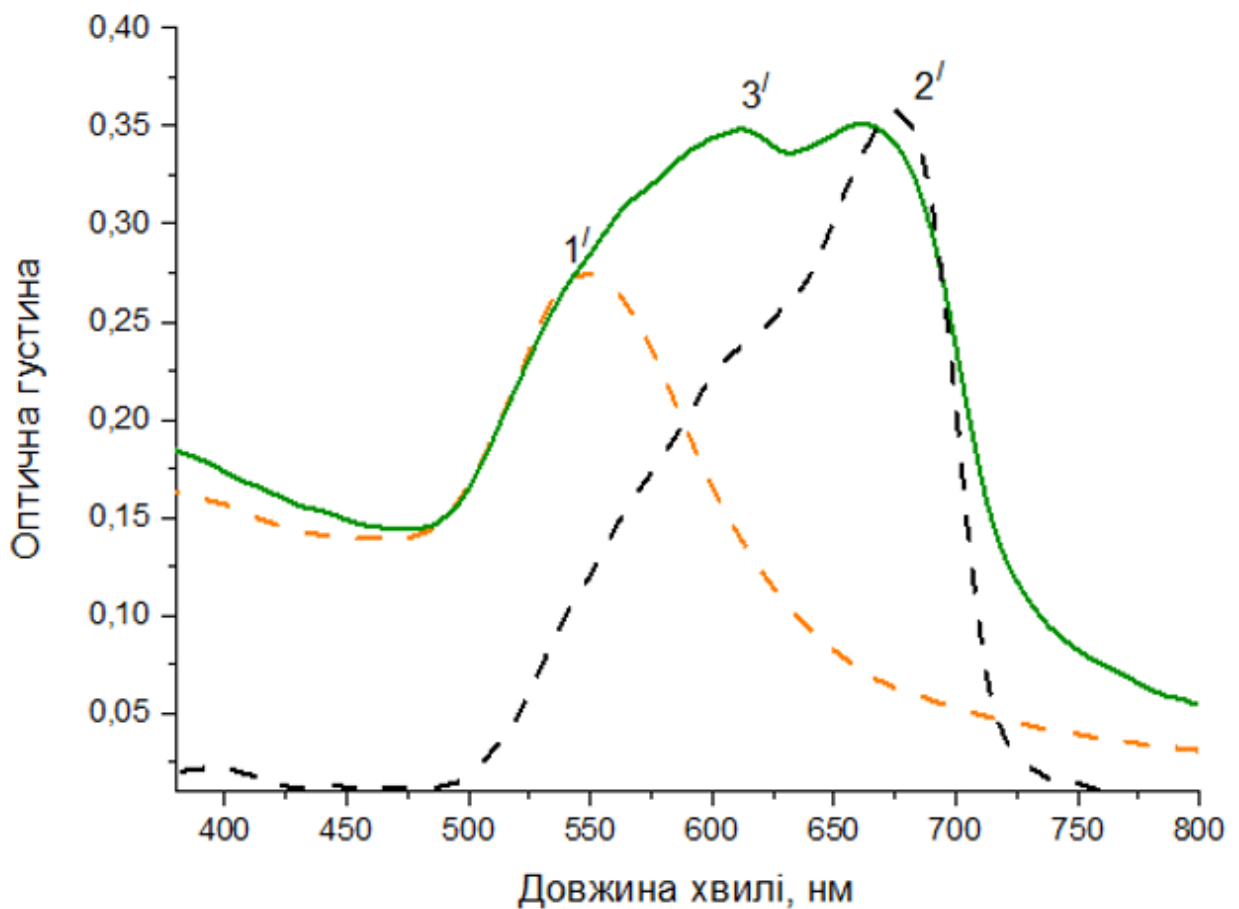


Рисунок 3.6. – Нормовані спектри оптичного поглинання плівки сквараїновго барвника, осадженого на кварцову підкладку (1) і барвника, осадженого зі швидкістю ≥ 1 нм/с (перший тип) на підкладку з наночастинок золота Au. Товщини плівок барвника 20 нм.

У спектрі оптичного поглинання для плівки барвника і, осадженої на наночастинок золота, спостерігається широка смуга з двома максимумами біля 630 і 650 нм.

З вигляду цього спектру можна припустити, що при даній швидкості осадження агрегати Н-типу відсутні. Разом із тим має місце співіснування молекул барвника як в мономерній фазі, так і в агрегатах J-типу, але обидві фази є достатньо розупорядкованими[144], що приводить до значного розширення піків. Можна стверджувати, що для згаданих умов отримання

плівок осадження на наночастинки срібла з точки зору отримання більш досконалих J-агрегатів та розширення спектру в червону область є кращим. З іншого боку, спектр оптичної густини для плівок барвника, осадженого на наночастинки Au широку смугу, яка є проявом взаємодії молекул барвника з наночастинками золота і як наслідок їх фотосенсибілізації[155].

Очевидно, що встановлені експериментальні зміни поведінки спектрів поліметинових скварайнових барвників можуть бути проявом не лише формуванням агрегатів, а і більш складних трансформацій молекулярної будови. Це вимагає використання особливого підходу до моделювання взаємодії скварайнових барвників з наночастинками благородних металів, що характеризуються наявністю поверхневого плазмонного резонансу і має важливе значення для застосування таких комплексів у фотодинамічній терапії, таргетній доставці ліків[156].

3.3. Квантово-хімічне моделювання властивостей комплексів скварайнового барвника з наночастинкою срібла

Для дослідження взаємодії молекули барвника з поверхнею наночастинок срібла було обрано модельну систему, яка містила наночастинку з 128 атомів Ag, що має гранецентровану кубічну ґратку з параметром ґратки 4,0853 Å . Визначення просторової структури побудованих модельних систем здійснювали квантово-механічним методом GFN1-хТВ, який належить до напівемпіричних методів сімейства DFTB, заснованих на наближенні сильного зв'язку в теорії функціоналу густини (DFT). Оптимізацію геометрії та розрахунок частот власних коливань систем проводили в пакеті хТВ (версія 6.1.4) [157]. Для пошуку можливих конформацій молекул використовували пакет CREST (версія 2.7.1) .

На першому етапі вивчення взаємодії молекули скварайновго барвника з поверхнею наночастинок срібла координати атомів Ag задавалися як фіксовані.

Початкові структури комплексів одержували як результат оптимізації геометрії системи, побудованої зі складових частин комплексу, розміщених на відстані, що перевищує суму ван-дер-ваальсових радіусів наявних в них атомів. Після цього лишаючи координати атомів Ag фіксованими виконували пошук конформерів для молекули сквараїнового барвника у складі комплексу. З-поміж одержаних структур відбирали структуру комплексу з найнижчою енергією електронної підсистеми і переходили до другого етапу.

Оптимізована геометрія комплексу наночастинки срібла та сквараїнового барвника, показана на рис.3.7.

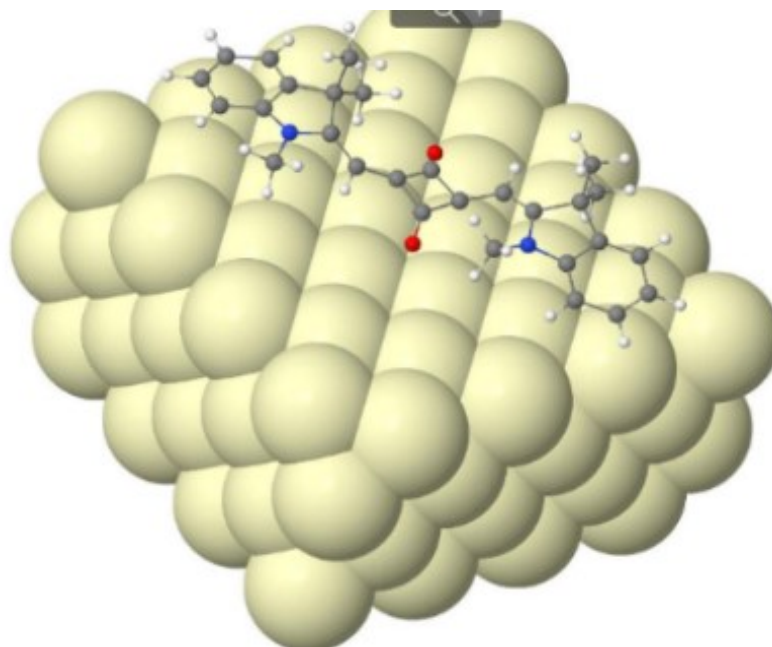


Рис.3.7. Оптимізована геометрія комплексу наночастинки срібла та сквараїнового барвника.

Для молекули барвника помітною є зміна площинної геометрії, характерної для лінійного π -спряженого хромофору симетричних поліметинових барвників [158], втім добре є відомим той факт, що зміни геометрії тісно пов'язані зі змінами розподілу зарядів на атомах хромофору молекули барвника. Тож результати розрахунків присутності і впливу наночастинки срібла на розподіл заряду барвника наведено на рис.3.8.

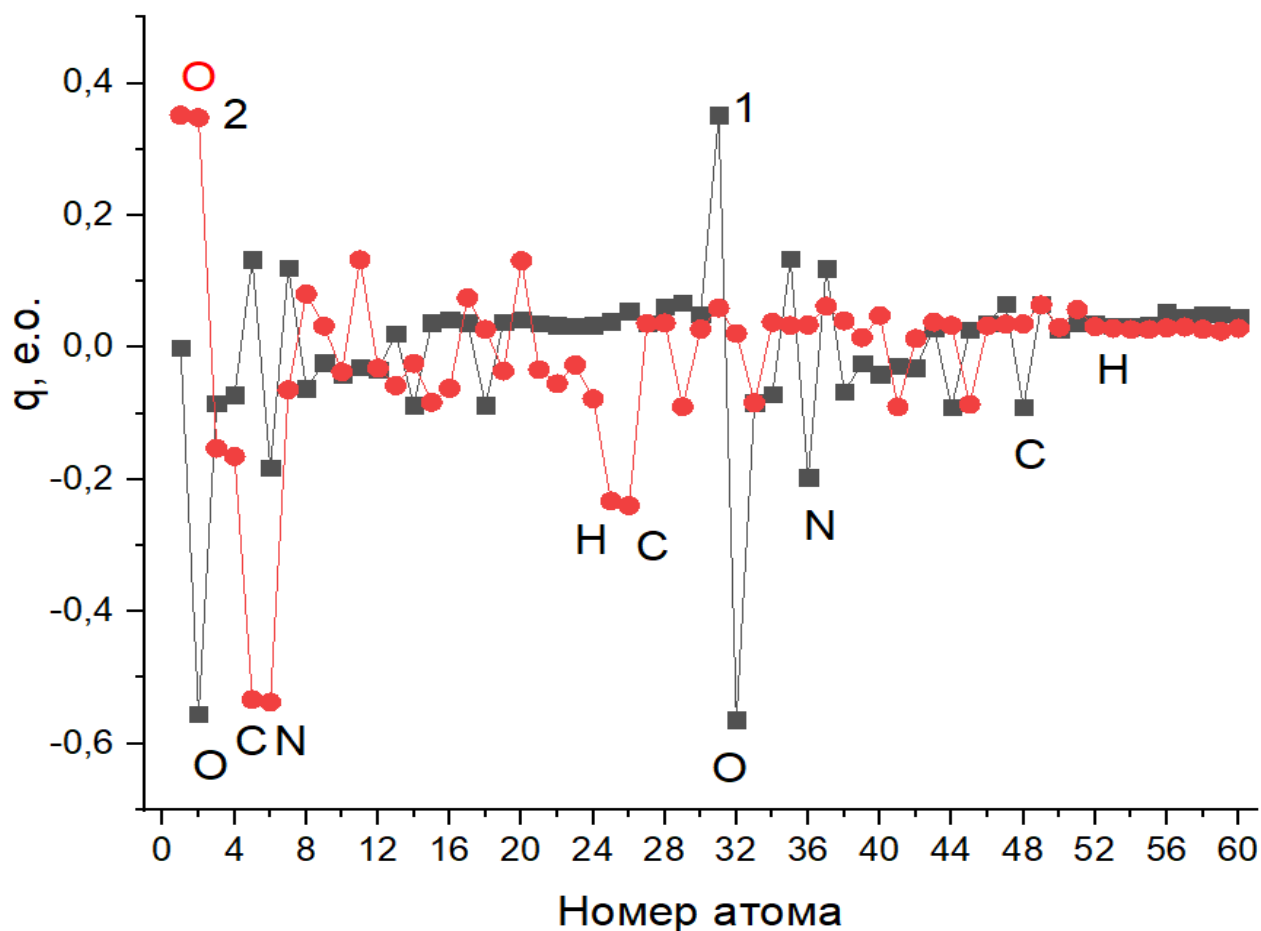


Рисунок 3.8. Розподіл заряду на атомах вуглецю молекули окремого барвника (1, \blacksquare) та у комплексі з наночастинкою срібла Ag 128 (\bullet).

Видно, що перебування молекули барвника на поверхні наночастинки срібла приводить до кардинальної зміни розподілу заряду на атомах хромофору у порівнянні з аналогічним розподілом зарядів для молекули барвника, що не перебуває в наведеному комплексі. Так, у вільному стані молекули має місце великий негативний заряд на атомах азоту, кисню та найближчих до них атомах вуглецю. Для атомів водню, особливо тих, що перебувають в метильних групах СН₃ мають незначні позитивні значення.

У випадку взаємодії атомів молекул і наночастинки срібла у комплексах великі негативні заряди на атомах кисню зникають і стають близькими до величини

заряді атомів вуглецю. Для атомів водню при взаємодії позитивні заряди змінюються мало, як зв'язки С-Н. Важливою особливістю для розподілу зарядів при взаємодії між молекулою барвника і наночастинкою срібла є поява значного альтернування зарядів на атомах вуглецю[159]. Можна припустити, що описані зміни в розподілі величин зарядів є вагомим внеском, що зумовлює зсув положення смуги оптичного поглинання, отримані для експериментальних спектрів поглинання барвників, нанесених на наночастинок металів.

3.4. Особливості спектрів поглинання плівок сквараїнових барвників, осаджених на вуглецеві наноструктури

Описані трансформації молекулярних спектрів барвників на наночастинках металів вказують на важливість врахування підкладки на яку відбувається осадження. Перспективними матеріалами, які мають перспективи використання у таргетній доставці ліків, фотодинамічній терапії є вуглецеві наноструктури. Незважаючи на величезну кількість досліджень і експериментальних даних у цьому напрямі, особливо у сонячній енергетиці, достеменно залишаються невідомим, чи впливає тип π -спряження, кривизна поверхні вуглецевої наноструктури на спектри поглинання барвників, які на них потенційно можуть наноситись.

Для з'ясування цього питання було запропоновано дослідити спектри сквараїнових барвників, нанесених на фулерени C_{60} та нанотрубки. На рис.3.9. наведено спектри оптичного поглинання плівки барвника нанесеного на кварцеву підкладку, крива 1; барвників, нанесених на вуглецеві нанотрубки, крива 3 та барвників, що нанесених на плівку фулеренів C_{60} : крива 2, що (для порівняння наведено криву 2', що відповідає поглинанню плівки фулеренів).

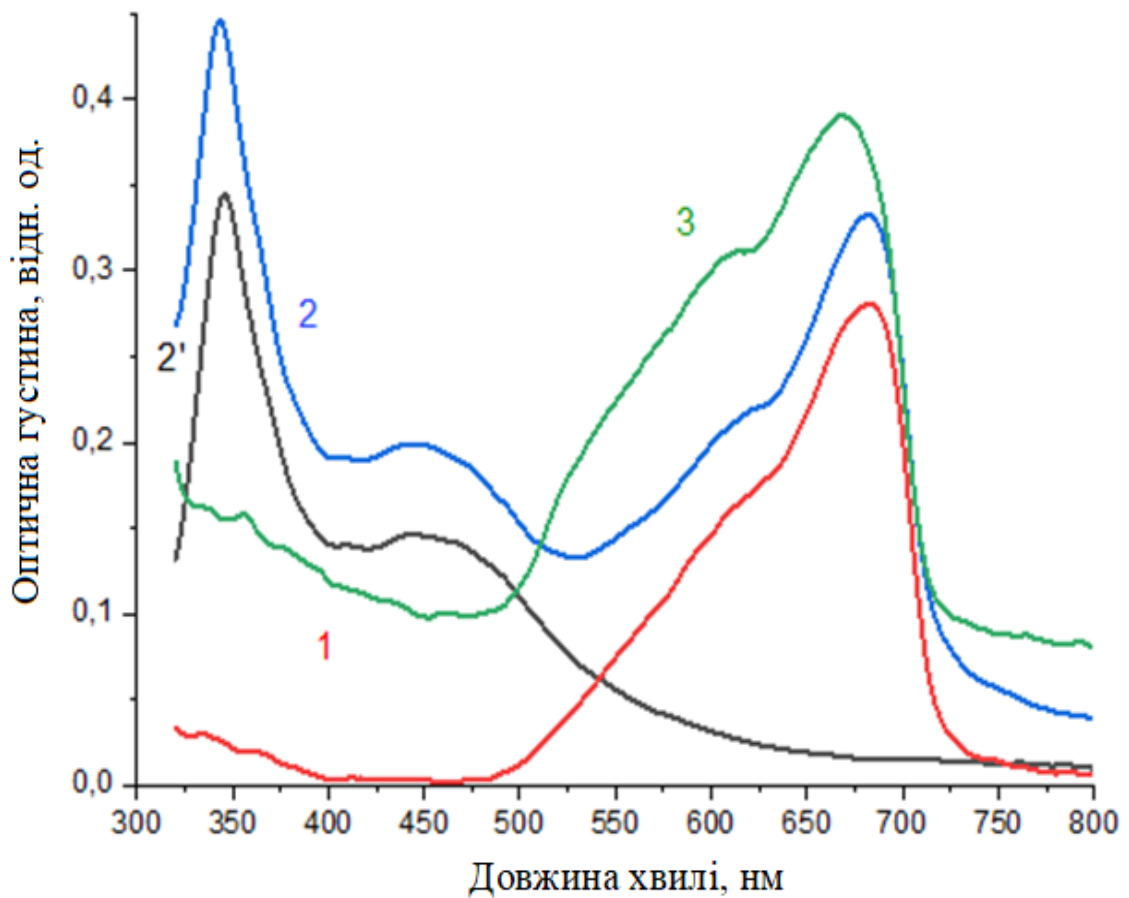


Рис. 3.9. Нормовані спектри оптичного поглинання для плівок барвника, крива 1; плівки нанотрубки-барвник, крива 3, плівки фулерен-барвник крива 2 та 2' - плівки фулеренів. Підкладинка кварц. Товщини плівок фулеренів, барвників 20 нм.

Даний сквараїновий барвник у розчині дихлорметану має пік поглинання при 634 нм [138]. Проте в результаті міжмолекулярної взаємодії, що обумовлена нерівномірним розподілом заряду вздовж його хромофору, барвники формують впорядковані ансамблі (найпростіший випадок - димери, тримери), що приводить до зсуву їх спектрів поглинання, залежно від типу нанесення – це можуть бути J та H агрегати [160]. У даному випадку барвник наносився у режимі, що сприяє формуванню J агрегації, для якого зсув спостерігається в червону область спектру і пік поглинання знаходиться при 680 нм, крива 1.

Електронномікроскопічні зображення отриманої субмоношарової плівки багатостінних вуглецевих нанотрубок з барвниками, отриманої методом Ленгмюра - Блоджет наведено на рис. 3.10.

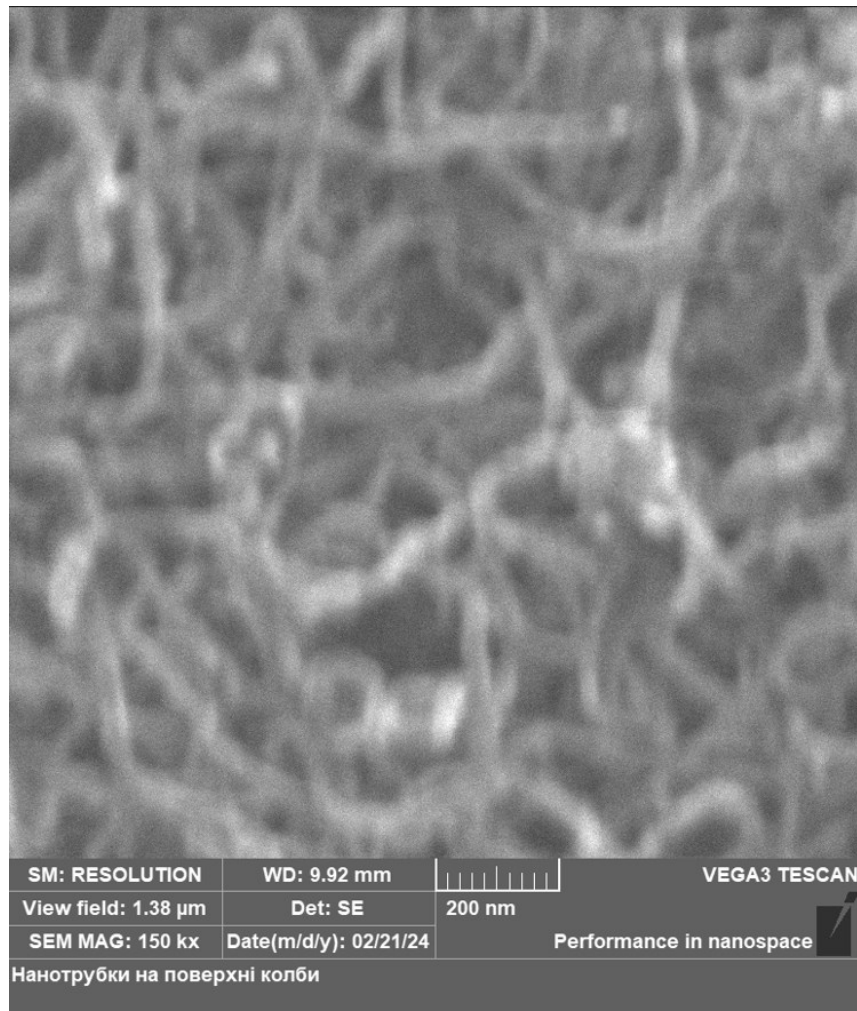


Рис. 3.10. Електронномікроскопічне зображення плівок вуглецевих нанотрубок.

Видно, що має місце формування субмоношарових плівок. Як видно з рисунка 3.11, спектри поглинання плівки барвника, крива 1, та барвника на плівці фулеренів C_{60} , крива 3, відрізняються незначно, в той час як напilenня на нанотрубки сприяє зсуву поглинання обох максимумів спектру на 13 нм та характеризується більш виразним плечем у синій області спектру, крива 3.

Природа взаємодій барвників з фулеренами описувалась у [161], проте випадок з нанотрубками потребує перевірки кількох причин, які модифікують агрегацію цих молекул при взаємодії з поверхнею наноструктур.

Однією з найважливіших причин може бути зміна типу гібридизації атомів вуглецю нанотрубок у порівнянні з фулернами C_{60} . Відомо, що атоми вуглецю в графені мають тип гібридизації sp^2 , в той час як викривлення поверхні в результаті згортання площини графену у фулерен та появи п'ятикутників призводить до підмішування σ -зв'язків та зміни типу гібридизації від sp^2 до sp^3 [162]. Атоми вуглецю на C_{70} в силу асиметрії молекули у порівнянні з C_{60} мають також різні ступені гібридизації, тому розглянемо чи впливає тип розташування барвника біля фулерену з C_{70} в двох крайніх випадках: біля більшого і меншого діаметрів фулерену C_{70} .

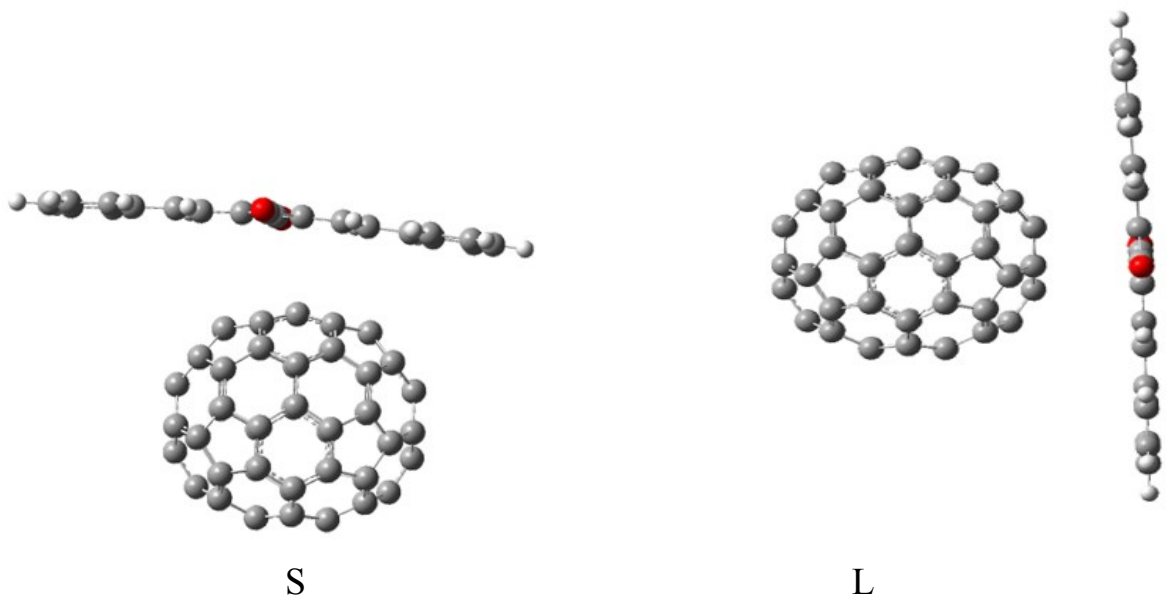


Рис. 3.11. Оптимізована геометрія комплексів C_{70} -скварайновий барвник у випадках розташування S та L біля фулерену C_{70} .

Щодо розподілу заряду, то згідно розрахунків, окрема молекули фулерену C_{70} має 30 атомів вуглецю з негативними значеннями знаків зарядів, а 40 – позитивно заряджені. У комплексі зі скварайновим барвником, який містить два електродонорні атоми кисню, кількість негативно заряджених атомів вуглецю

збільшується до 31 для випадку L-локалізації, причому додатковий негативно заряджений атом локалізований у п'ятичленному кільці фулерену C_{70} , що знаходиться найближче до сквараїнового фрагменту барвника. У випадку S кількість позитивно і негативно заряджених атомів залишається постійною, як у незалежному фулерені C_{70} , проте відбувається перерозподіл заряду, що зображено на рис. 3.12.

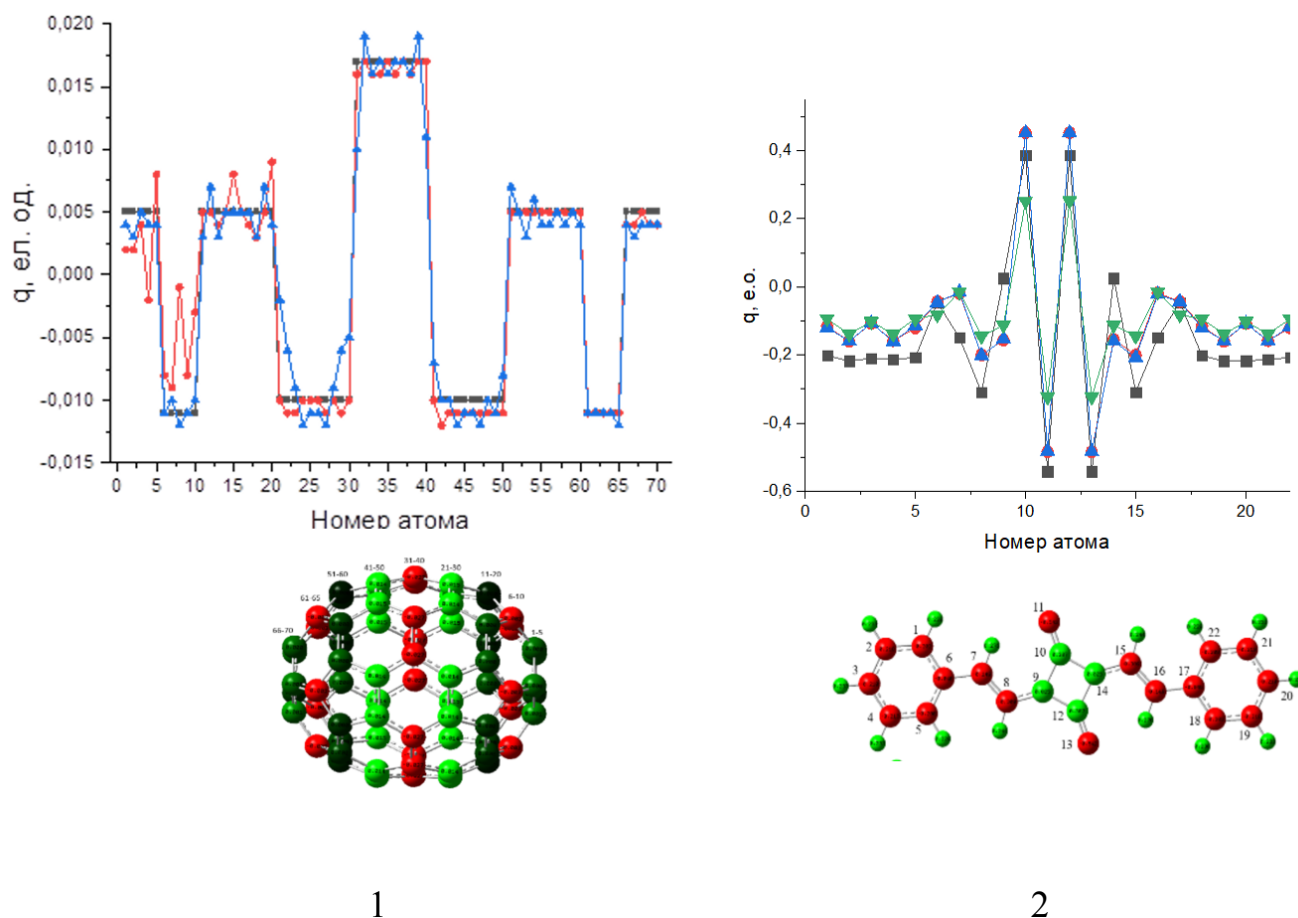


Рис. 3.10. Розподіл заряду вуглецевих атомів молекули фулерену C_{70} (чорні квадрати) та на них же у комплексах C_{70} зі сквараїновими барвниками: кільця – у випадку L-локалізації), трикутники – S-локалізації). 2 – розподіл заряду вуглецевих атомів молекули барвника (чорні квадрати) та на них же у комплексах з фулереном: кільця – у випадку L-локалізації), трикутники «вверх»- S-локалізації), трикутники «вниз»- для випадку з графеновою площиною. Нумерацію атомів наведено під графіками.

Щодо молекули барвника, то її хромофор зазнає суттєвих змін у розподілі зарядів, рис. 3.10, б. Електронодонорні атоми кисню, які до взаємодії мали значення негативного заряду -0.542 е.о., частково втратили його і набули значень -0.484 е.о. В межах кінцевих груп - фенольних кілець [163]— відбулось альтернування зарядів, на відміну від вихідного стану, де всі вуглецеві атоми мали однакові значення величин зарядів. Зміни величин зарядів однакові в обох випадках розташування барвника відносно фулерену C_{70} . При взаємодії з графеновою площиною кінцеві групи барвника ведуть себе подібно до випадків з фулереном, а атоми кисню та сусідні до них атоми втрачають значення зарядів ще більше.

Розглянемо як впливає зміна розподілу заряду комплексів фулерену C_{70} із сквараїновим, барвниками на їх електронну структуру. Згідно розрахунків, для комплексів сквараїнового барвника та фулерену C_{70} має місце зниження НОМО рівня відносно рівнів окремого барвника в обох випадках розташування. При цьому рівень LUMO для обох варіантів комплексів локалізований на фулерені, рис. 3.13, опускаючись відносно значення LUMO окремого фулерену.

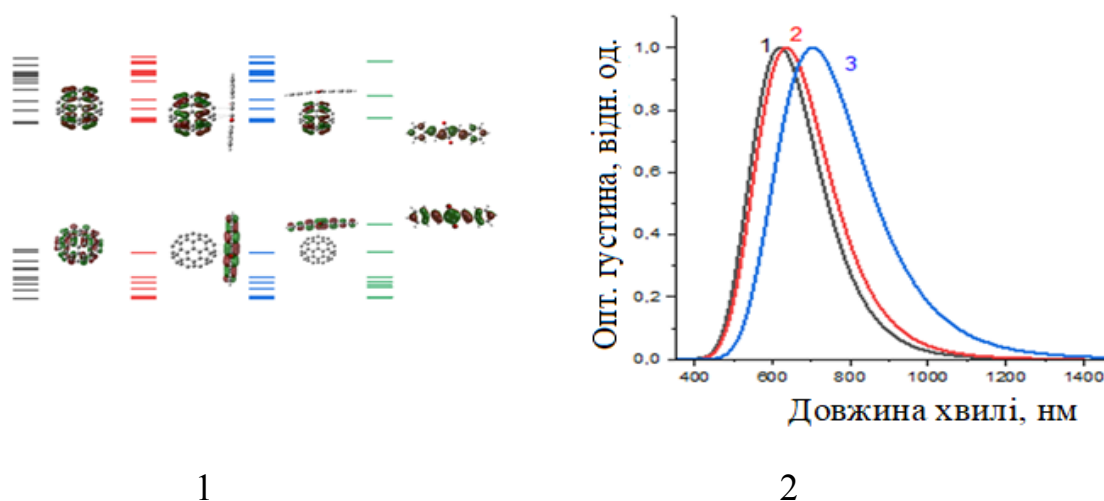


Рис. 3.13. 1- Форми молекулярних орбіталей в області енергетичної щільності молекули фулерену C_{70} , сквараїнового барвника та для їх комплексів. 2 - Розраховані спектри поглинання сквараїнового барвника (1) та їх комплексів з фулереном C_{70} для L-локалізації (2) та S-локалізації (3).

В цілому щілина комплексів звужується в обох випадках локалізації барвника відносно рівнів окремого барвника, що корелює з результатами отриманими в [164]. Проте, при розташуванні барвника паралельно до меншого радіусу має місце більший зсув піку поглинання у червону область, в той час як його розташування паралельно до більшого радіусу дає менший зсув. Тобто барвник, знаходячись біля вуглецевої наноструктури з більшим радіусом буде зміщувати пік поглинання менше, у порівнянні з випадком, коли вуглецева наноструктура більш вигнута.

Отримані результати вказують, що кривизна вуглецевої наноструктури впливає на спектри барвника і це має бути предметом подальших досліджень. При взаємодії сквараїнових барвників з нанотрубками різного діаметру має місце трансформація максимумів поглинання відносно спектрів поглинання плівки барвників. При формуванні комплексів фулеренів C_{70} , що мають більший та менший діаметр, що містять 2 електронодонорні атоми кисню відбувається перерозподіл заряду на хромофорах барвників та молекулах фулеренів. Даний перерозподіл заряду приводить до змін геометрії барвників та пониження симетрії молекули C_{70} , що супроводжується зміщеннями електронних рівнів C_{70} , а зміни енергетичної щілини мають місце для кожного з випадків комплексів сквараїнового барвника з вуглецевими наночастинками.

При комплексоутворенні відбувається трансформація електронної структури комплексів. НОМО орбіталі делокалізуються на хромофорах барвників, а LUMO на фулерені. Це супроводжується звуженням електронної щілини, що приводить до зсуву піків поглинання у червону область для сквараїновго барвника: $\Delta\lambda_L = 18 \text{ нм}$, $\Delta E_L = 0,124 \text{ eV}$; $\Delta\lambda_S = 86 \text{ нм}$; $\Delta E_S = 0,112 \text{ eV}$.

Висновки до розділу

1. Спектри оптичного поглинання плівок сквараїнових барвників, осаджених на кварцову підкладку істотно відрізняється від аналогічних спектрів розчинів у дихлорметані. В залежності від швидкості осадження спостерігається зміщення смуг поглинання як у синю на 103 нм, так і червону області на 50 нм, що свідчить про формування агрегатів Н- та J-типів. Водночас, ці смуги є складними, розміщеними у широкому спектральному діапазоні, що вказує на співіснування молекул барвника з його агрегатами різних типів.

2. Осадження плівок молекул сквараїнового барвника на шар срібла, нанесеного на кварцеву підкладку супроводжується зсувом піку поглинання до 704 нм (батохромний зсув 70 нм) та яскраво вираженим вузьким піком поглинання, що вказує на переважно J-тип агрегації та про більш досконалу морфологію агрегатів.

3. Осадження плівок молекул сквараїнового барвника на наночастинки золота, нанесені на кварцову підкладку також приводить до зсуву максимуму спектру оптичного поглинання у область менших довжин хвиль на 17 нм у порівнянні із аналогічними спектрами для плівки барвника, нанесеного на кварцеві підкладки. Поведінка цього спектру, а саме уширення смуг у короткохвильову області вказує на формування агрегатів J-типу та присутністю Н-агрегатів, на що вказує уширення спектрів сквараїнів у короткохвильову область.

4. Квантово-хімічні розрахунки оптимізованої геометрії комплексу молекул барвника та наночастинок Ag свідчить, що виникає істотна відмінність між альтернуванням величин зарядів для вільної молекули барвника і тієї, що знаходиться у комплексі з наночастиною срібла на як на атомах вуглецю, що складають хромофорну частину барвника так і атомах кисню і азоту. Така зміна

альтернування відповідальна за взаємодію між компонентами у комплексі і, як наслідок, за перебудову надмолекулярної структури барвника, відповідальну за зміну спектральних властивостей молекул.

5. Показано, що при взаємодії сквараїнових баврнків з поверхнею нанотрубок має місце зсув максимуму поглинання на 13 нм у синю область та значне уширення короткохвильового плеча у порівнянні зі спектрами для плівок сквараїнів з фулеренами. Це може бути обумовлене не лише неоднорідностями поверхні плівок вуглецевих наноструктур, а і впливом рівнем вигнутості вуглецевої площини, що підтверджується розрахунками комплексів барвників з фулеренами C70, у випадку їх розташування біля двох різних діаметрів, а саме має місце неоднаковий розподіл зарядів та положень рівнів молекулярних орбіталей.

РОЗДІЛ 4

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК П-СПРЯЖЕНИХ СЕНСОРІВ, ОСАДЖЕНИХ НА НАНОЧАСТИНКИ, ЩО ПОКРИТІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЕМ

4.1. Спектри поглинання плівок сквараїнових барвників наночастинок срібла, вкритих поліетиленгліколем

Часто при використанні наночастинок у комплексах, наприклад, з молекулами лікарських препаратів, барвників наночастинок металів і напівпровідників, що використовуються для доставки ліків та фототерапії, часто заздалегідь покривають різними функціоналізаторами або модифікаторами з метою підвищення стабільності, біосумісності і ефективності таргетного впливу[165]. Покриття також допомагає запобігти агрегації та знизити токсичність. Так, наночастинок металів (наприклад, золото, срібло, оксид заліза) часто покриваються полімерними матеріалами (наприклад, поліетиленгліколем, PEG) [166], кремнеземом або біомолекулами (білками, антитілами, пептидами) для покращення часу циркуляції в організмі та зменшення імунної відповіді. Функціоналізація лігандами (фолієвою кислотою, антитілами) забезпечує таргетну доставку ліків. У фототермічній терапії золоті наночастинок можуть бути модифіковані для покращеного поглинання в ближньому інфрачервоному (NIR) діапазоні [167].

Розглянемо як впливає на спектри молекул присутність покриття поліетиленгліколю на наночастинок срібла. На рис.4.1 наведено спектр поглинання плівок наночастинок срібла, вкритих поліетиленгліколем. Інтенсивна смуга плазмонного резонансу наночастинок срібла розміром 56-62 нм знаходиться при 415 нм, має незначну асиметрію у вигляді плеча при 460 нм.

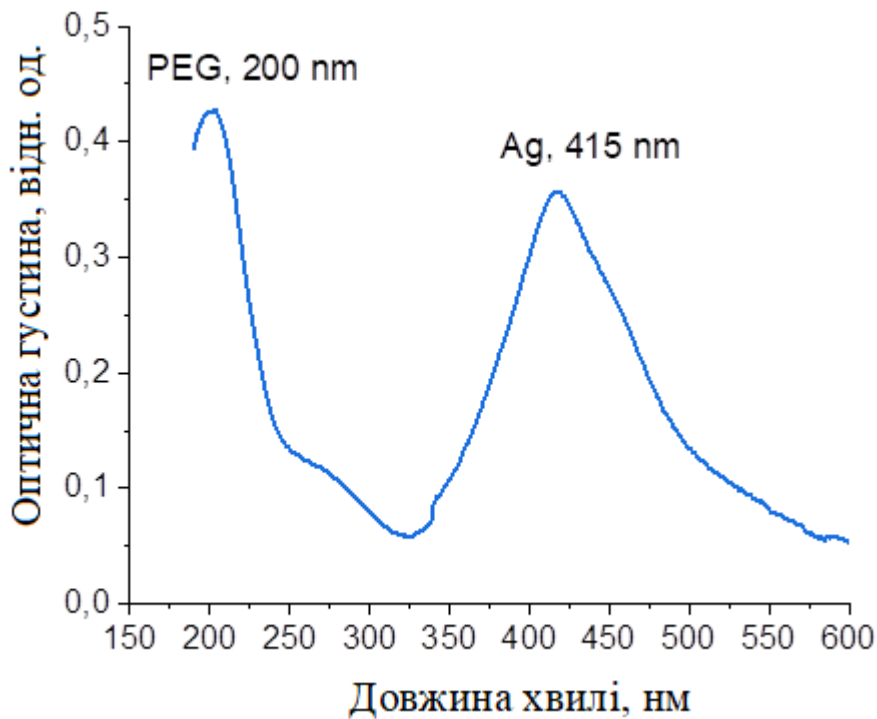


Рис.4.1. Спектри поглинання плівки наночастинок срібла, вкритих поліетиленгліколем.

В ультрафіолетовій області спостерігається різкий пік поглинання, від поліетиленгліколю при 200 нм з малоінтенсивним піком в області 240-300 нм, що співпадає з літературними даними для поліетиленгліколю [168]. Розчин наночастинок срібла, вкритих ПЕГ описано в [128].

Спектр поглинання плівки термічно осадженого скварайнового барвника на наночастинок срібла, вкритих поліетиленгліколем наведено на рис 7, крива 1.

У порівнянні зі спектром, характерним для розчину даного барвника у дихлорметані, крива 2, а також у порівнянні зі спектром барвника термічно осадженого на підкладку кремнію, крива 4, має місце значна трансформація спектру поглинання барвника на поліетиленгліколем вкритих наночастинок срібла.

Так, як видно з кривої 4, при осадженні на кварцову підкладку, має місце зсув піка поглинання у довгохвильову область від 631 нм для розчину до 681 нм у плівці, що як було показано раніше [46, 47], пояснюється формуванням агрегатів J-типу між молекулами барвників.

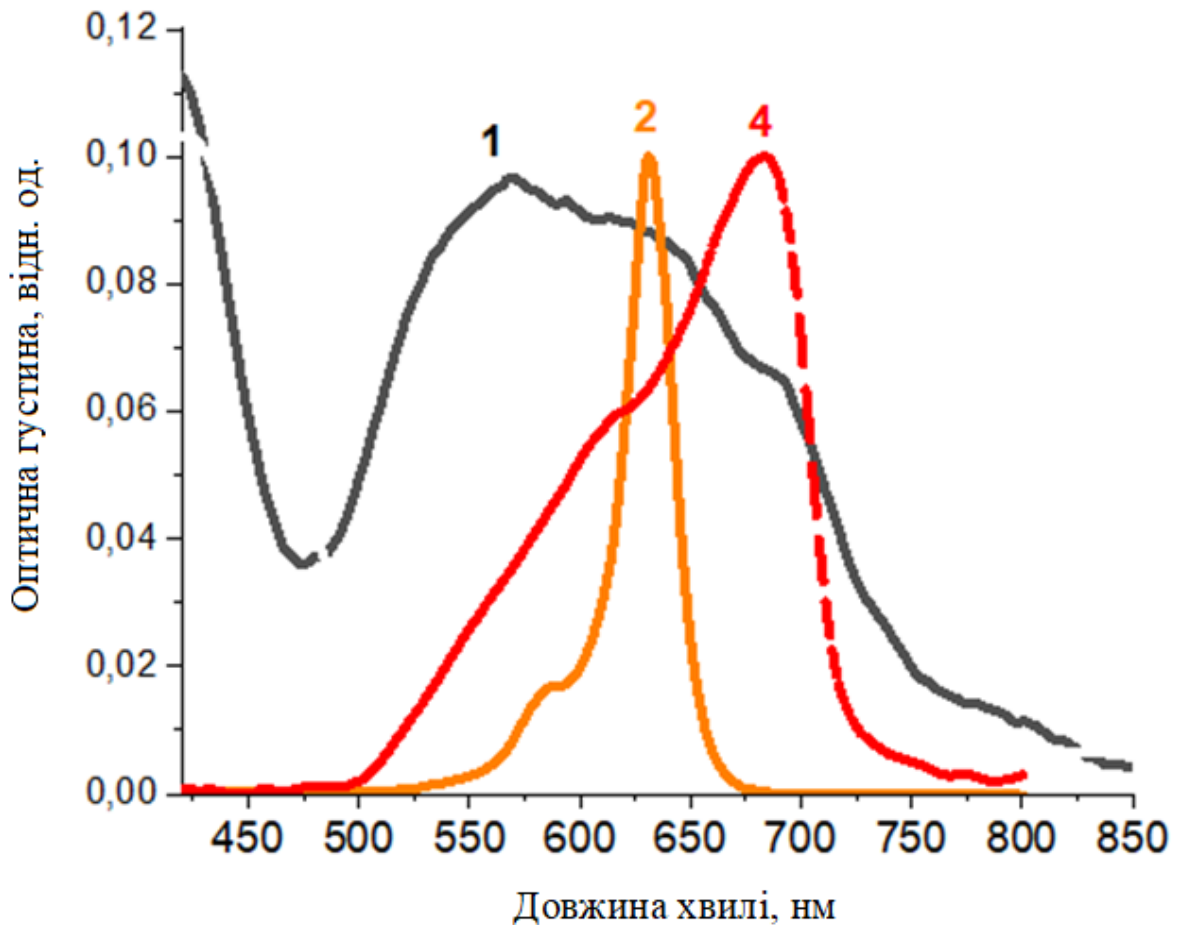


Рис. 4.2. Спектр поглинання композитної пошарової плівки наночастинок срібла з напиленим барвником (1) у порівнянні зі спектром поглинання барвника у розчині дихлорметану (2), спектр поглинання барвника при напыленні на підкладку кварцу (4), (Спектри нормовані на максимум поглинання барвника у розчині).

Осадження барвників при тих же умовах, що і застосовувалися для плівки зі спектром 4, на плівку наночастинок срібла з радіаційно модифікованим

поліетиленгліколем приводить до виникнення не тільки довгохвильового максимуму при 690 нм, що може бути ознакою формування агрегатів J-типу між барвниками, а і широкої короткохвильової смуги, що має найбільшу інтенсивність при 566 нм, типової для формування агрегатів H-типу, що також доповідалося у роботах [46, 47] та ін. Зберігається і максимум поглинання в околі типового для розчину даного барвника при 630 нм, проте є більш уширеним.

Загалом, область поглинання барвника при його напиленні на радіаційно модифікований поліетиленгліколь зі срібними наночастинками, уширюється від 500 до 750 нм. Очевидно, що у приповерхневих шарах напиленої плівки відбувається вищевказана агрегація, проте з великою ймовірністю має місце взаємодія з поліетиленгліколем, на який нанесено барвник. Розглянемо вплив взаємодії молекул барвника з поліетиленгліколем, внесок якого є важливим при формуванні спектрів поглинання за допомогою використання квантово-хімічних розрахунків, у яких обрано ланку полімеру поліетиленгліколю, що вкриває наночастинки срібла, що підведена до молекули барвника на відстань $3,5 \text{ \AA}$ та проведена оптимізація геометрії комплексу з подальшим аналізом та порівнянням з характеристиками індивідуальних компонент.

На рис.8. наведено оптимізовану геометрію молекули барвника та ланки поліетиленгліколю (ліворуч) та розподіл заряду на них (праворуч).

Атоми кисню центрального фрагменту мають негативні значення величин зарядів $-0,562$ е.о. Співрозмірними значеннями величин негативних зарядів характеризуються і атоми азоту індоленінових груп і становлять $-0,577$ е.о.

Вуглецевий каркас молекули барвника характеризується чергуванням величин зарядів на атомах, за виключенням чотирьох крайніх атомів фенольних кілець під номерами, що мають негативні значення, рис.4.3, б.

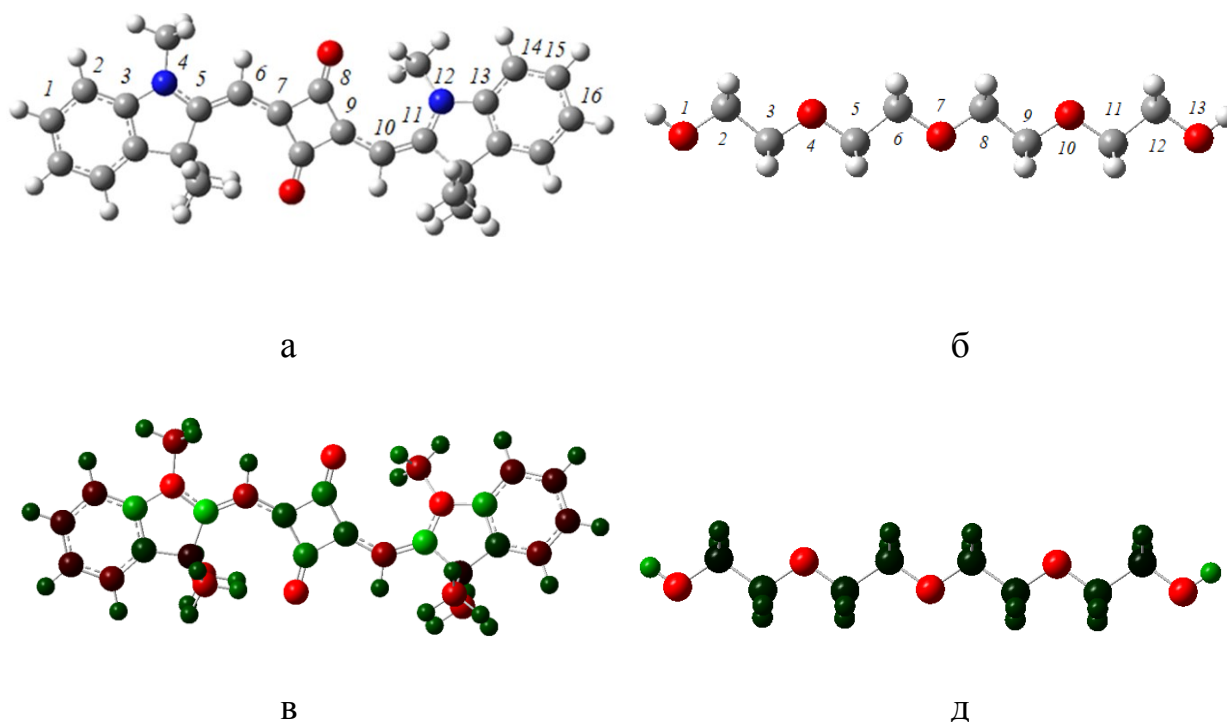


Рис. 4.3. Оптимізована геометрія молекули барвника та ланки поліетиленгліколю та розподіл заряду на них. Червоні і зелені кольори розподілу заряду відповідають за негативні і позитивні значення зарядів атомів, відповідно.

Реальна молекула ПЕГ може складатися з кількох тисяч атомів[168], а обрана ланка представляє собою елементарний ланцюжок даного полімеру (без врахування радіаційних пошкоджень за рахунок опромінення електронами), який складається з періодично розташованих атомів вуглецю та кисню. Структурна формула має вигляд: $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$. Видно, що атоми вуглецю мають додатні значення величин зарядів близько 0.5 е.о. і наближаються до нуля біля кінцевих груп, атоми кисню заряджені негативно - 0.51 е.о. і є чутливими до обриву ланцюга, набуваючи ще менших значень -0.54 е.о.

Симетрія обраної ланки ПЕГ обумовлює виникнення дипольного моменту, який напрямлений перпендикулярно вгору від центрального атома кисню, його величина складає 1.95 Д [169].

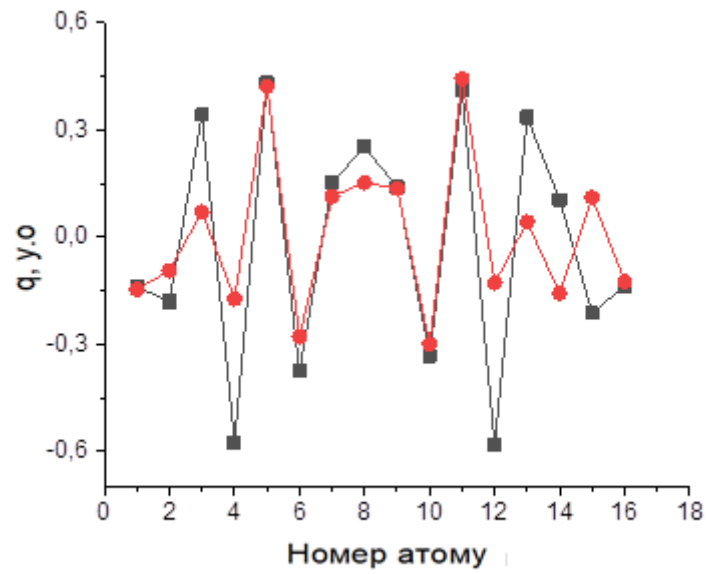
Розглянемо зміни у розподілі заряду молекули барвника та ланки поліетиленгліколю., що відбувається при формуванні комплексу між ними. Оптимізована геометрія даного комплексу наведена на рис. 4.4. Для розрахунку характеристик такої молекулярної структури, її компоненти були розташовані поруч на відстані 3,5 А і проведено розрахунки з пошуку мінімуму потенціальної енергії такого комплексу.



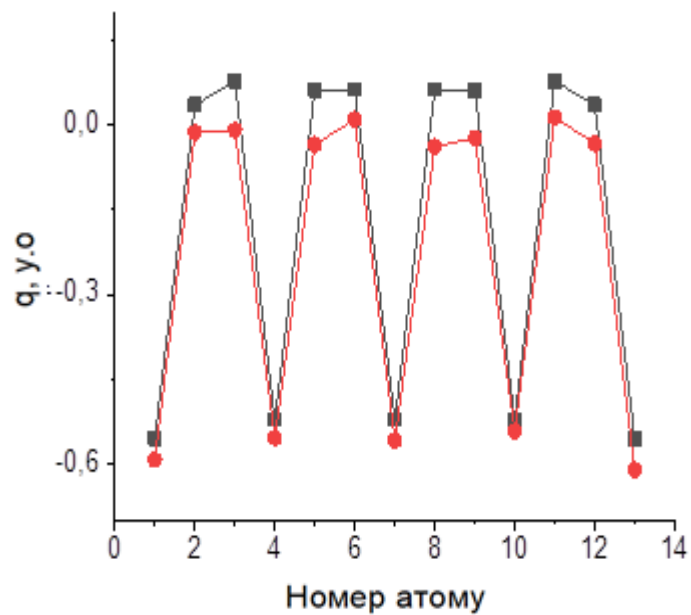
Рис. 4.4. Оптимізована геометрія комплексу молекули барвника та ланки поліетиленгліколю.

Як видно з рис.3.5, а, присутність поліетиленового ланцюга поряд з молекулою барвника приводить до суттєвого перерозподілу зарядів на ньому. Найбільші зміни спостерігаються для атомів азоту 4, 12, які змінюють величини заряду від -0.6 е.о. до -0.2 е.о., а також атоми вуглецю, що знаходяться біля атомів кисню квадратного фрагменту. Такі зміни відчуває і спряжений вуглецевий каркас, зокрема атоми 3 і 13 фенольних кілець.

Поліетиленгліколевий ланцюг при цьому, розподіл заряду для якого у комплексі і незалежно наведено на рис. 3.5, б, також характеризується змінами зарядів, атоми вуглецю втрачають позитивний заряд з 0.08 до 0.01, при цьому атоми кисню лише незначно зменшують величини негативних зарядів: з -0.55 до -0.56 е.о. для 4 атома у ланцюзі згідно нумерації на рис. 4.3, в.



а



б

Рис.4.5. Розподіл заряду на атомах барвника та ланки поліетиленгліколю (чорні квадрати) як незалежних та у комплексі (червоні кільця). (відповідно нумерації на рис.4.3., б, г).

Розглянемо як впливають такі значні перерозподіли заряду на електронну структуру комплексу барвник-ПЕГ, рис.11.

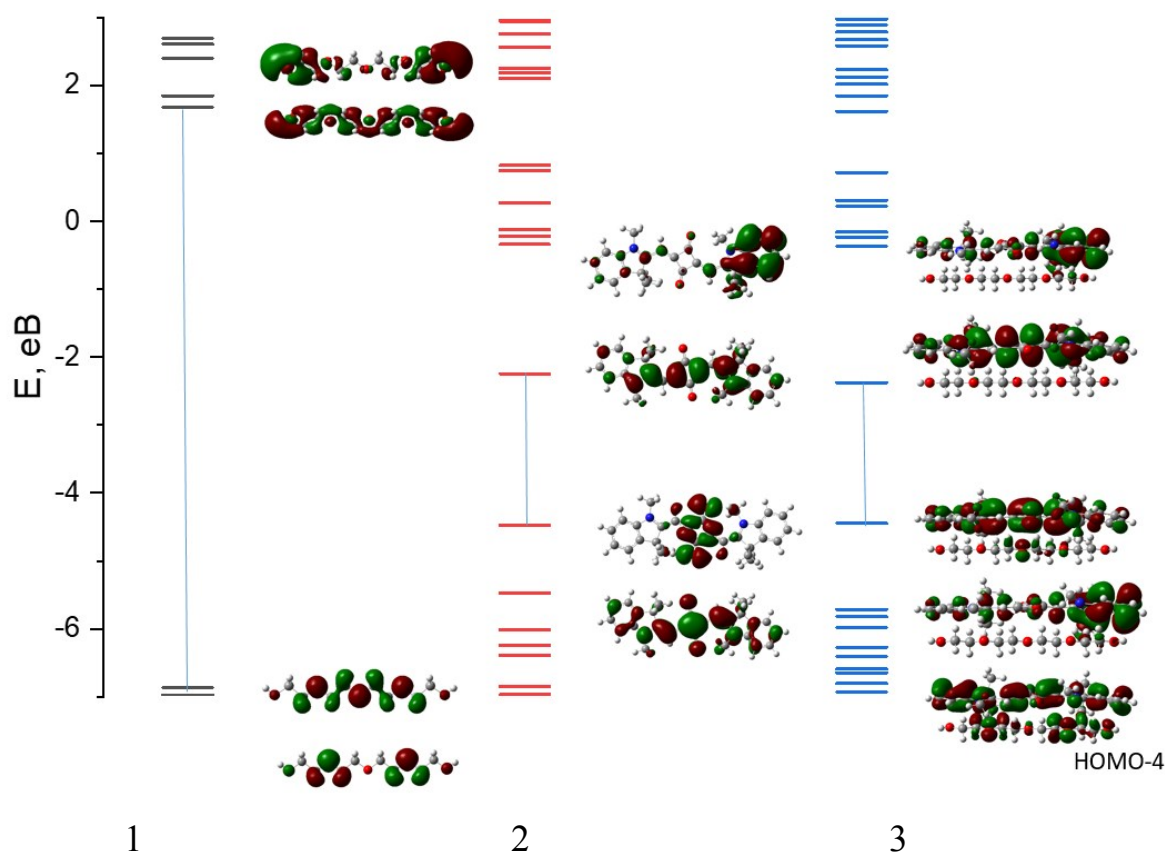


Рис. 4.6. Енергетичні рівні і форми молекулярних орбіталей поліетиленгліколю (1), сквараїнового барвника (2) та комплексу поліетиленгліколю з барвником (3) в області енергетичної щілини.

Електронні рівні барвника, а саме НОМО і LUMO[170], що також є орбіталями основного електронного переходу, таблиця 3.1, знаходяться при -4,47 еВ і -2,24 еВ, відповідно, і визначають поглинання барвника при 543 нм, що майже на 100 нм відрізняється від експериментальних даних піку поглинання у розчині. Молекулярні орбіталі є делокалізованими вздовж хромофору барвника.

Щодо поліетиленгліколю, то його енергетичні рівні знаходяться в іншому діапазоні, молекулярні орбіталі є локалізованими на С-Н зв'язках, і як видно з рис. 4.1, експериментальний спектр поглинання радіаційно-модифікованого

ПЕГ має максимум при 200 нм, у той час як розраховане значення максимуму поглинання знаходиться при 164 нм, рівні НОМО і LUMO знаходяться при -6,85 еВ, 4,4 еВ[171]. Перехід між даними молекулярними орбіталями робить основний внесок в інтенсивність спектрів поглинання ПЕГ.

При формуванні комплексу відбувається незначний зсув електронних рівнів барвника для НОМО=4,443 еВ, та для LUMO =2,37 еВ, природа основного електронного переходу зберігається типовою для барвника, але він зсувається до 594 нм.

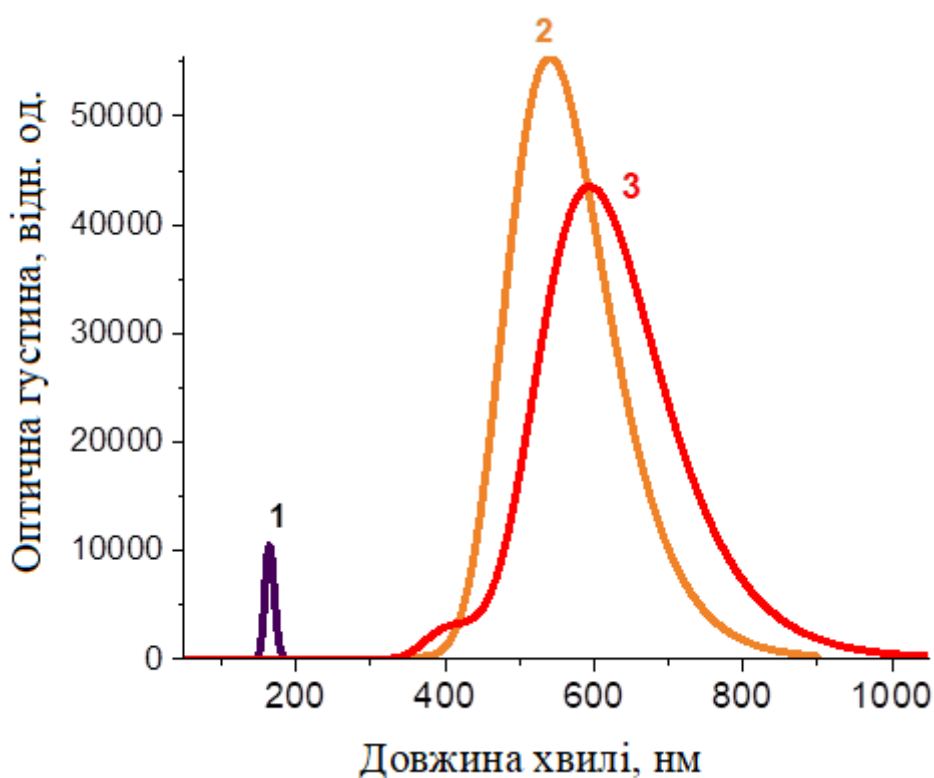


Рис.4.7. Розраховані спектри поглинання ланки поліетиленгліколю (1), скварайнового барвника (2) та комплексу поліетиленгліколю з барвником (3). (Спектр 1 та 3 домножений на 500 у зв'язку із замалою розрахованою інтенсивністю).

Розрахунки вищих збуджених електронних переходів для комплексу вказують на те, що мають місце переходи між орбіталями, що одночасно

локалізовані на обох компонентах комплексу, зокрема з орбіталі НОМО-4 на LUMO.

4.2. Спектри поглинання плівок триптофану, осаджених на наночастинки срібла, вкритих поліетиленгліколем

Дослідження властивостей триптофану, адсорбованого на срібних наночастинках, покритих поліетиленгліколем (PEG)[172], є важливим для біомедичних застосувань, біосенсорики[173] та вивчення наноматеріалів. PEG-коутинг[174,175] підвищує стабільність наночастинок, зменшує їх агрегацію та мінімізує неспецифічні взаємодії з біомолекулами, а адсорбція триптофану може змінювати поверхневий плазмонний резонанс (SPR)[176], що важливо для сенсорних технологій. Також дослідження таких систем сприяє розумінню взаємодії білків із наночастинками, що має значення для розробки таргетної доставки лікарських засобів[34]. Спектри поглинання для плівок Ag-PEG, вкритих наночаром амінокислоти триптофану Trp, наведені на рис.4.8.

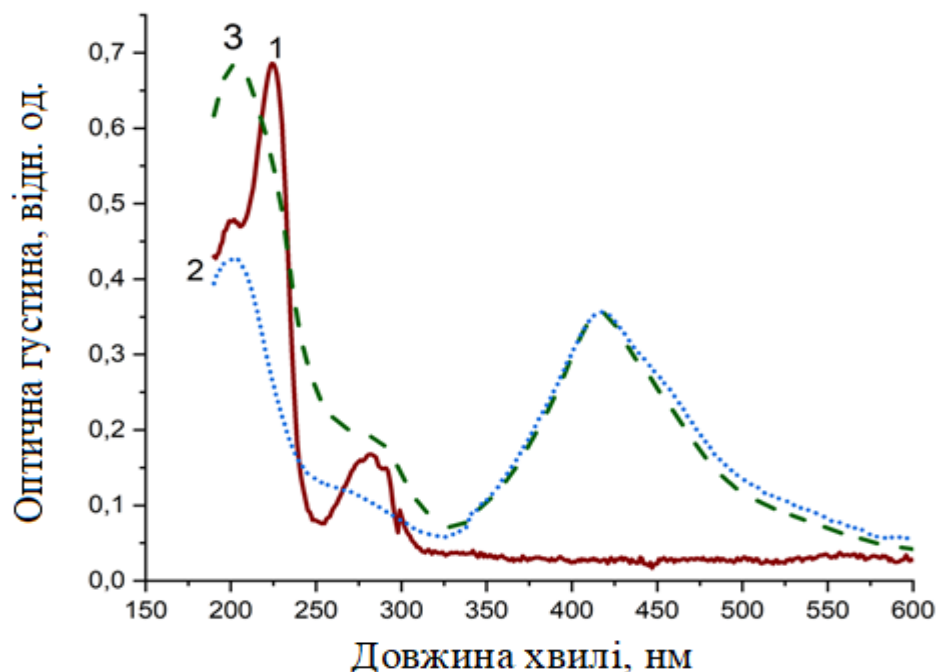


Рис. 4.8. Спектр триптофану (червона лінія), наночастинок срібла (синя лінія) та наночастинок срібла з триптофаном (зелена лінія).

Для спектру поглинання молекул триптофану спостерігаються смуги біля 220, 282 нм, а у випадку плівки Ag-PEG смуги розміщуються при 202 і 415 нм. Очевидно, що широка смуга біля 415 нм зумовлена поперечним поверхневим резонансом у наночастинках Ag[177]. З вигляду спектру для наносрібла та положення смуги можна зробити висновок, що у радіаційно-зшитих розчинах формуються наночастинки з середнім діаметром 60 нм. Смуга біля 202 нм і перегин поблизу 250 нм зв'язані з шаром ПЕГ[44], що покриває наночастинки. Для пошарового композиту спектр 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 дозволяють припустити можливість утворення комплексів між молекулами триптофану і 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-хімічне моделювання вказаних молекул ПЕГ і триптофану та їх комплексів ПЕГ-триптофан.

Атоми вуглецю молекули триптофану, рис.3а, складають π -спряжену площину індольного ядра, у межах якої чотири з них мають негативні заряди - 0.1 е.о. рис.4.9, б, у той час як атоми вуглецю, що формують п'ятикутник мають незначні додатні значення, у тому числі через присутність атому нітрогену (номер 9), зарядженого негативно з -0.61 е.о, рис.4.9, в. Атом нітрогену (1) заряджений дещо менш негативно -0.58 е.о., сусідні атоми кисню (2, 5) мають - 0.47 та -0.48 е.о., відповідно.

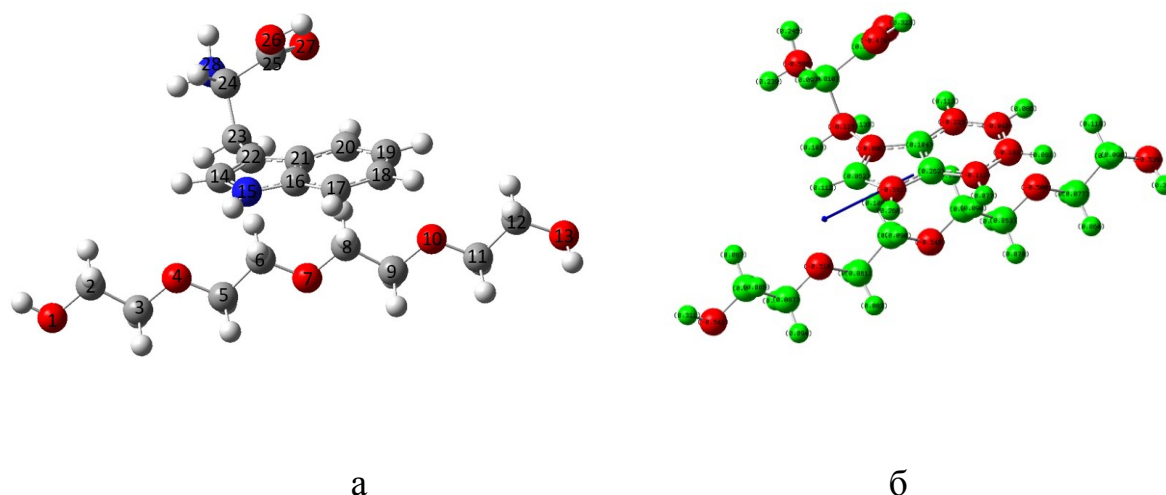


Рис. 4.9. Комплекс ПЕГ –триптофан(а) та розподіл зарядів з дипольним моментом, величина якого складає 6.1733 Дебая (б)

На рис. 4.10 наведені енергії та форми молекулярних орбіталей ланки ПЕГ (а) та триптофану (б). Енергія орбіталі НОМО 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 відстань між ними формує велику енергетичну щілину, що підтверджується експериментальним піком поглинання при 202 нм. Молекулярні орбіталі, що локалізовані на кінцевих групах, мають ще нижчі значення енергії.

На рис. 4.10, б наведено форми молекулярних орбіталей для молекули триптофану. Так, НОМО, НОМО-1 та LUMO орбіталі делокалізовані на ароматичному залишку (кільці). У порівнянні з ПЕГ, НОМО триптофану знаходиться при -5,35 еВ[178], що разом з LUMO формує енергетичну щілину 5,2 еВ, при цьому пік поглинання зсунутий у червону область відносно максимуму для ПЕГ, табл.1, що узгоджується з експериментально вимірюваними значеннями, рис.4.8.

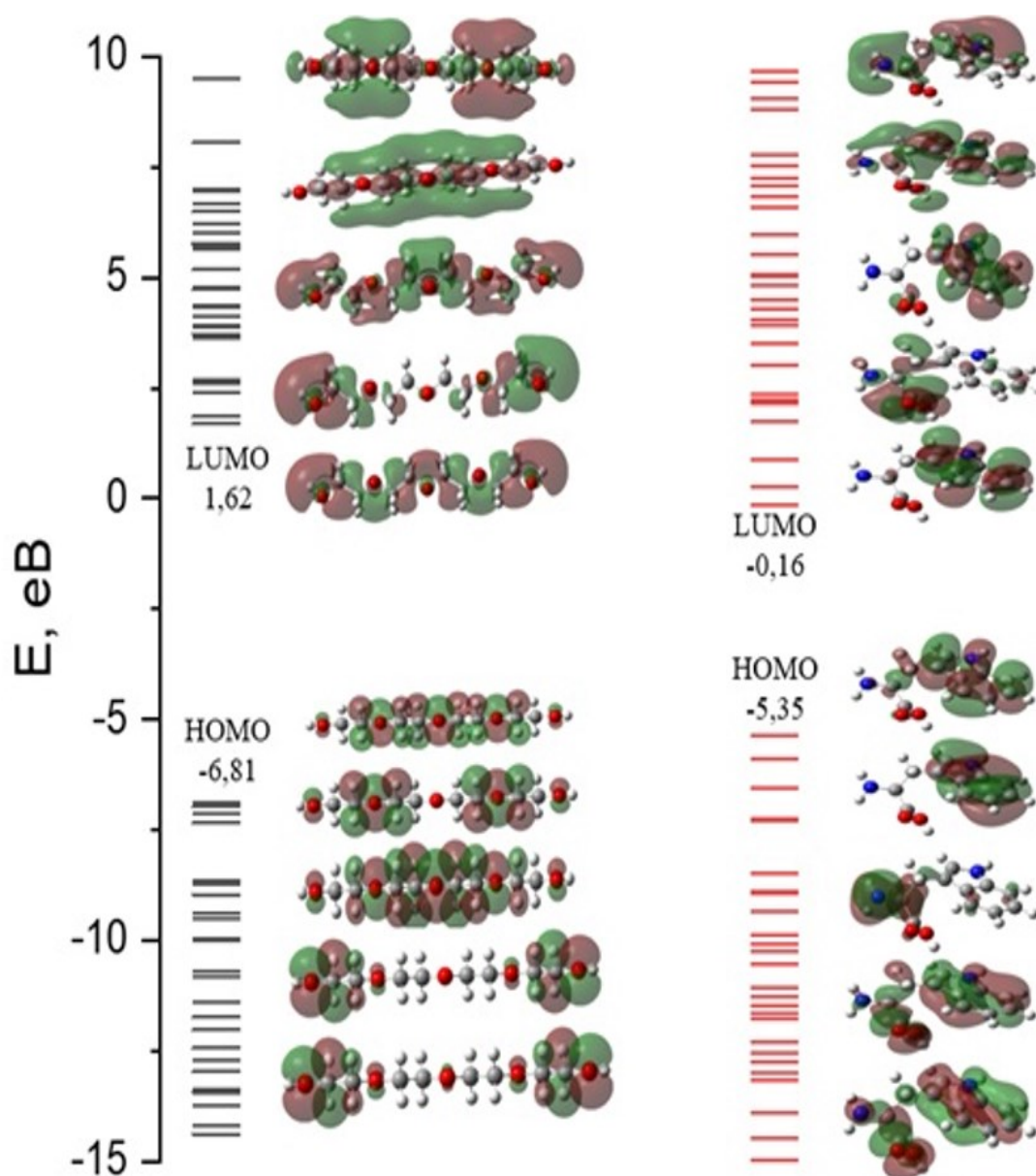


Рис. 4.10. Розподіл електронних рівнів та форми молекулярних орбіталей ланки ПЕГ (а) та молекули триптофану (б) в області енергетичної щілини.

При утворенні комплексу триптофану з ланкою ПЕГ перерозподілу заряду на атомах його складових компонент не спостерігається і значення величин зарядів в межах незначних відхилень залишаються такими ж. У комплексі формується дипольний момент, напрямлений вздовж індольного залишку, площина якого паралельно розташовується до ланцюга ПЕГ на відстані 3.4 Å, рис.4.11.

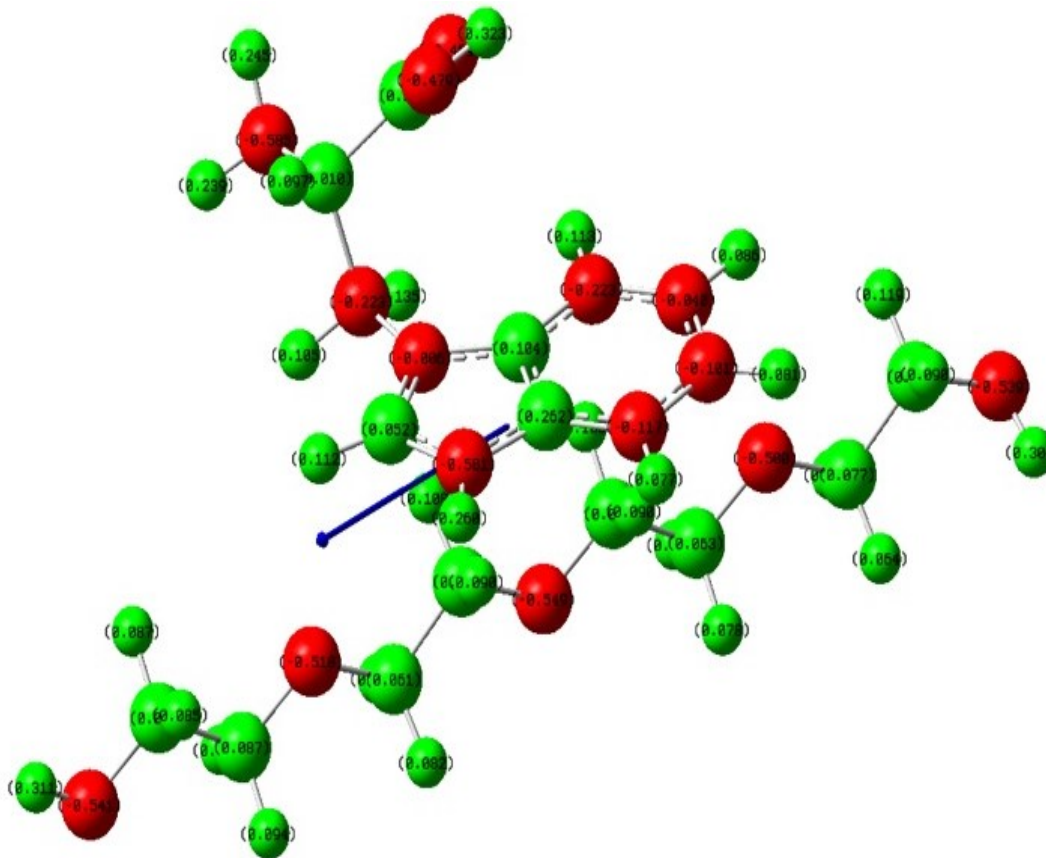


Рис. 4.11. Оптимізована геометрія комплексу ланки ПЕГ та триптофану, стрілкою вказано напрям дипольного моменту, величина якого складає 6.12 Д (б).

При формуванні комплексу має місце зміна енергетичної щільності та виникнення нових орбіталей, електронна густина яких локалізована на обох компонентах комплексу. Локалізацію молекулярних орбіталей в області енергетичної щільності наведено на рис. 4.12.

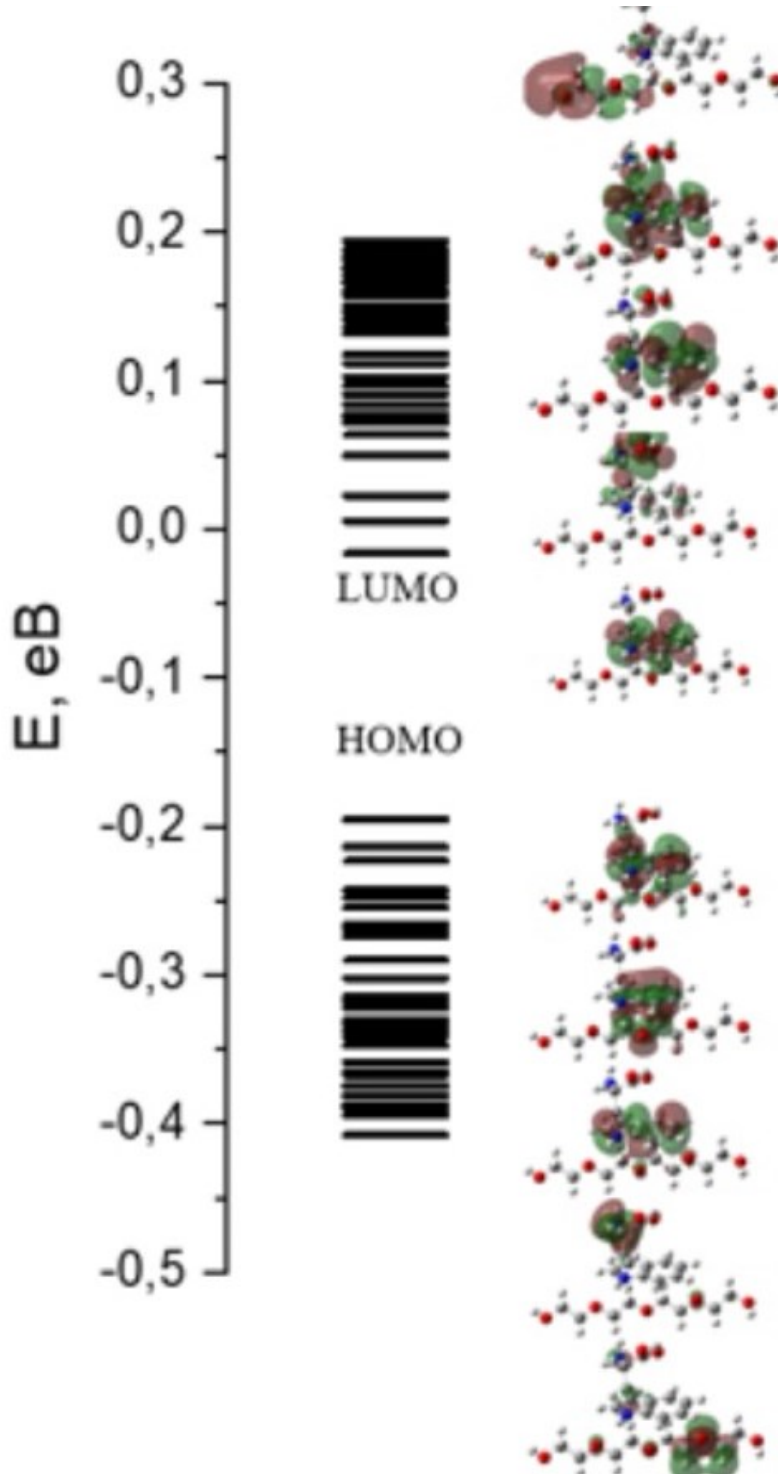


Рис. 4.12. Розподіл електронних рівнів та форми молекулярних орбіталей моделі комплексу молекул ПЕГ та молекули триптофану.

Видно, що орбіталі НОМО та LUMO розташовані на індолі триптофану з частковою участю електронної густини від ланки ПЕГ. При цьому енергія LUMO становить -0,2 еВ, НОМО – -5,41 еВ і має місце звуження енергетичної

щільності комплексу, що повинно відобразитися на енергіях електронних переходів, табл.4.1.

Таблиця 4.1

Довжини хвиль (λ), сила осцилятора (f) та основні конфігурації переходів молекули ПЕГ, триптофану та їх комплексу, TD-SCF.

Ланка ПЕГ	λ , нм	f	Основна конфігурація
$S_0 \rightarrow S_1$	163.0	0	HOMO – LUMO
$S_0 \rightarrow S_2$	161.0	0,001	HOMO-4– LUMO+1
Триптофан			
$S_0 \rightarrow S_1$	260,3	0,065	HOMO – LUMO
$S_0 \rightarrow S_2$	254,0	0,010	HOMO – LUMO+1
Комплекс триптофан-ПЕГ			
$S_0 \rightarrow S_1$	286,3	0,037	HOMO – LUMO
$S_0 \rightarrow S_2$	265,9	0,023	HOMO-1 – LUMO

Як видно з Таблиці 4.1, при формуванні комплексу основний електронний перехід відбувається при довжині хвилі 286 нм і реалізується з HOMO на LUMO, що є локалізовані на триптофані з ПЕГ і зміщується у бік довших довжин хвиль.

Висновки до розділу

1. Показано, що вакуумне термічне напилення сквараїнового барвника на срібні наночастинки, вкриті радіаційно модифікованим поліетиленгліколем приводить до значного уширення спектрів поглинання барвника в області від 500 до 730 нм, а також супроводжується виникненням ряду піків при 690 нм, що може бути ознакою формування агрегатів J-типу між барвниками, а також при 566 нм, що типова для формування агрегатів H-типу та короткохвильовим плечем.

Квантово-хімічні розрахунки комплексів сквараїнового барвника з ланкою поліетиленгліколю свідчать про зміни зарядів атомів азоту індолнінових груп, атомів кисню сквараїнової групи та поруч з ними розташованих вуглецевих атомів барвника. При цьому атоми кисню полімерної ланки поліетиленгліколю майже не змінюються по відношенню до відповідних значень незалежної ланки полімеру.

Вища заповнена та найнижча вільна молекулярні орбіталі комплексу сквараїнового барвника з ланкою поліетиленгліколю локалізовані на хромофорі барвника і визначають основний електронний перехід комплексу, проте енергетична щілина комплексу зсувається за рахунок зміщення LUMO-рівня молекули барвника з -2,22 еВ до -2,36 еВ. Це приводить до зміщення смуги поглинання комплексу у довгохвильову область у порівнянні із молекулою сквараїнового барвника на 60 нм. Показано, що нижчі електронні переходи (HOMO-4 – LUMO+1) відбуваються за рахунок участі орбіталей, локалізованих одночасно на обох компонентах комплексу, і дають внесок у короткохвильову область спектру поглинання.

2. Напилення триптофану на плівки наночастинок срібла, вкритих поліетиленгліколем приводить до трансформації спектру поглинання в області максимумів триптофану та поліетиленгліколю при незмінному спектрі поглинання наночастинок срібла.

За допомогою квантово-хімічних розрахунків комплексу триптофану та ланки поліетиленгліколю встановлено, що при його формуванні 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 комплексу. При формуванні комплексу триптофану з поліетиленгліколем орбіталі НОМО і LUMO локалізовані одночасно на індольному фрагменті триптофану і частково на ланці поліетиленгліколю, і є енергетично зміщеними відносно цих же рівнів окремого триптофану, що приводить до зміни довжини хвилі електронного переходу, що визначає основний внесок у інтенсивність спектру поглинання 260 до 286 нм.

РОЗДІЛ 5

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК БАРВНИКІВ З БІОМОЛЕКУЛАМИ

5.1. Спектри поглинання плівок бичачий сироватковий альбумін-тіохром та молекулярно-механічне моделювання їх взаємодії

Механізми гетероасоціації транспортного білка бичачого сироваткового альбуміну з лікарськими препаратами мають вирішальне значення для розуміння їх властивостей і подальшого застосування[179-183]. Дослідження механізмів можуть базуватися на оптичних властивостях амінокислоти триптофану BSA. Амінокислота триптофан дозволяє не тільки встановити кількісні параметри комплексоутворення з молекулярним рецептором – лікарським засобом, але й визначити механізми взаємодії цих компонентів у гетероасоціатах.

На рис. 5.1 показано нормалізовані спектри поглинання тіохромової плівки, плівки BSA та композитної плівки тіохром-BSA. Поглинання плівки BSA демонструє виражений інтенсивний пік у діапазоні 215 нм та менш виразний пік при 279 нм. Ці спектральні особливості відповідають електронним переходам між π - π^* молекулярними орбіталями, що локалізуються на індольному кільці амінокислоти триптофану. [184]. Максимуми поглинання плівки тіохрому припадають на 198 нм і 212 нм, крива 2. У композитній плівці, крива 3, піки поглинання зміщені в червону область довжин хвиль, а максимуми припадають на 204, 220 нм. Цей гіпохромний зсув свідчить про утворення комплексу відповідно до розрахунків, описаними в роботі. [186], за рахунок перерозподілу молекулярних орбіталей і формування нових, розташованих на обох її компонентах: на амінокислоті та тіохромі.

Пік зниженої інтенсивності, розміщений на довжині хвилі 279 нм для білка, зміщується на 2 нм у червону область у порівнянні з плівкою композиту. Перерозподіл інтенсивностей цих піків може вказувати на адитивність спектра

в даній області, але з урахуванням більш складної поведінки в області 195–225 нм, що також може вказувати на утворення комплексу з паралельним π - π - стекінгом тіохрому і триптофану. [185-187].

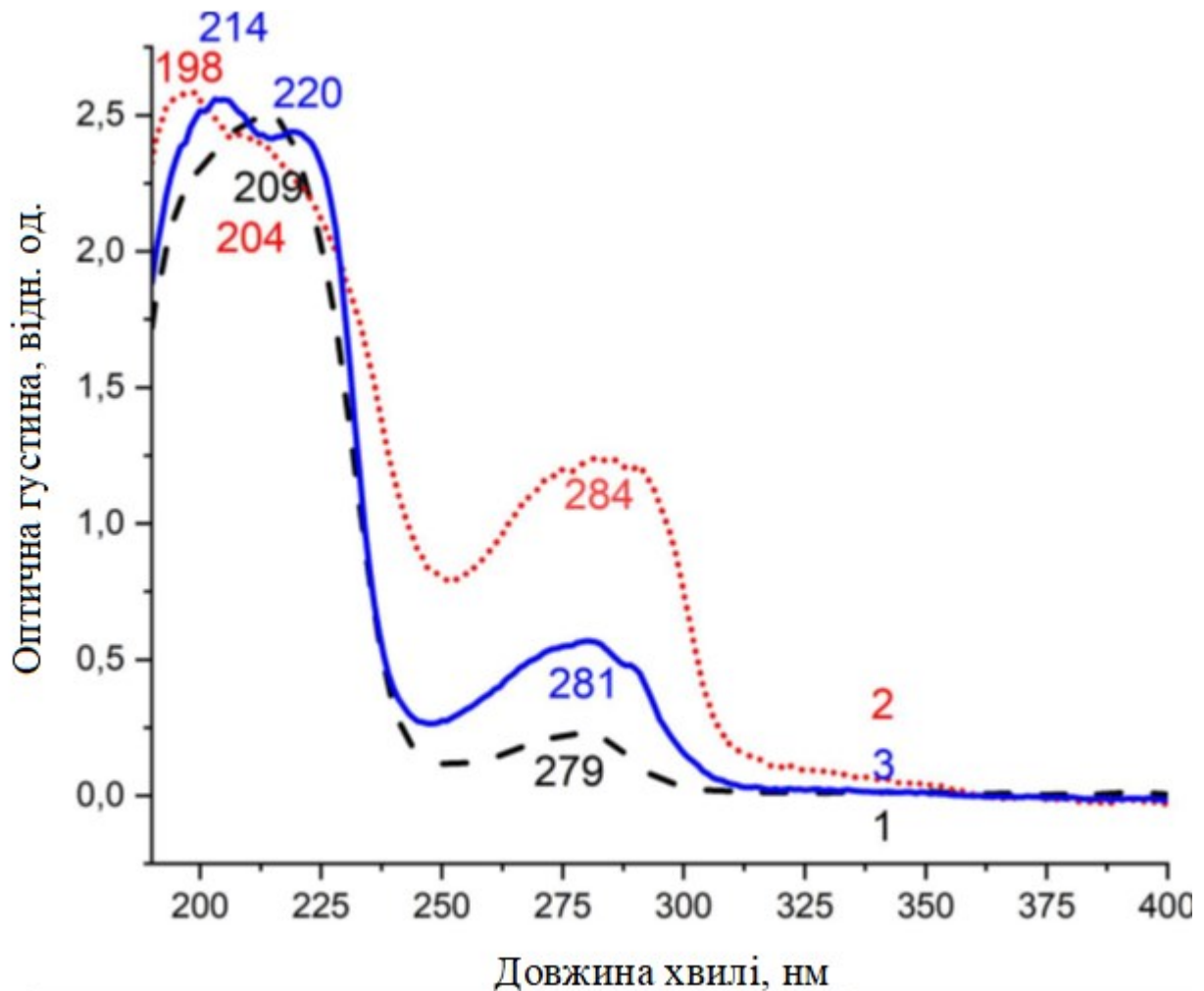


Рис. 5.1. Спектри оптичного поглинання для: 1 – плівки BSA; 2 – плівка тіохрому, 3 – композитна плівка BSA- тіохром, кварцова підкладка, товщина плівок 200 нм.

Для передбачення можливих механізмів заємодії тіохрому та BSA використано метод молекулярного докінгу у програмному пакеті Autodock[97], молекулярна візуалізація PyMOL проводилась з метою знаходження нековалентних взаємодій між макромолекулою BSA та лігандом тіохромом

В результаті дослідження було виявлено вісім варіантів розміщення ліганду. У таблиці 5.1 наведено дані про відстань між початковим і кінцевим положенням ліганду, енергію зв'язку та нековалентні взаємодії (гідрофобні та водневі зв'язки амінокислотних залишків з барвником тіохромом).

Таблиця 5.1

Особливості конформацій ліганду в білку БСА, встановлені на основі результатів молекулярного докінгу.

№	№ конформа	КСК В	$E_{зв}$, ккал/моль	K_i , μ M	Водневі зв'язки	Гідрофобні взаємодії з АК залишками
1	19	127.4	-7.27	4.67	Фен-506	Фен-506, Ліз-524, Лей-528, Вал-546, Фен-550, Лей-574, Вал-575, Тре-578
2	45	127.5	-7.18	5.43	Вал-575	Фен-506, Фен-508, Ала-527, Лей-528, Лей-754, Вал-575, Тре-578
3	22	127.8	-6.92	8.45	Тир-400	Тир-400, Ліз-524, Лей-528, Вал-546
4	15	108.4	-6.54	16.02	Про-113, Лей-115, Тир-137, Арг-144	Ліз-114, Ізо-141, Тир-160, Ізо-181, Мет-184, Арг-185
5	47	101.4	-6.14	31.38	Ліз-132, Тир-160	Асп-129, Ліз-132, Ліз-136
6	37	111.5	-6.11	33.25	Ліз-350, Лей-480	Ала-212, Асп-323, Лей-326, Лей-346, Ліз-350, Лей-480,
7	11	127.4	-6.09	34.54	Про-298, Лей-301, Лей-304, Арг-336	Ізо-297, Лей-301, Лей-304, Арг-336
8	49	106.3	-6.02	38.51	Фен-133, Тир-160	Тир-137, Глу-140, Ізо-181, Арг-185

Алгоритм візуалізації сайтів зв'язування DoGSite[98] дозволив оцінити, варіанти більш менш ймовірних конформації. На рис. 5.2 зображено області

БСА, в яких можуть розташуватися молекули тіохрому у всіх 8 варіантів конформацій, отриманих за допомогою докінгу.

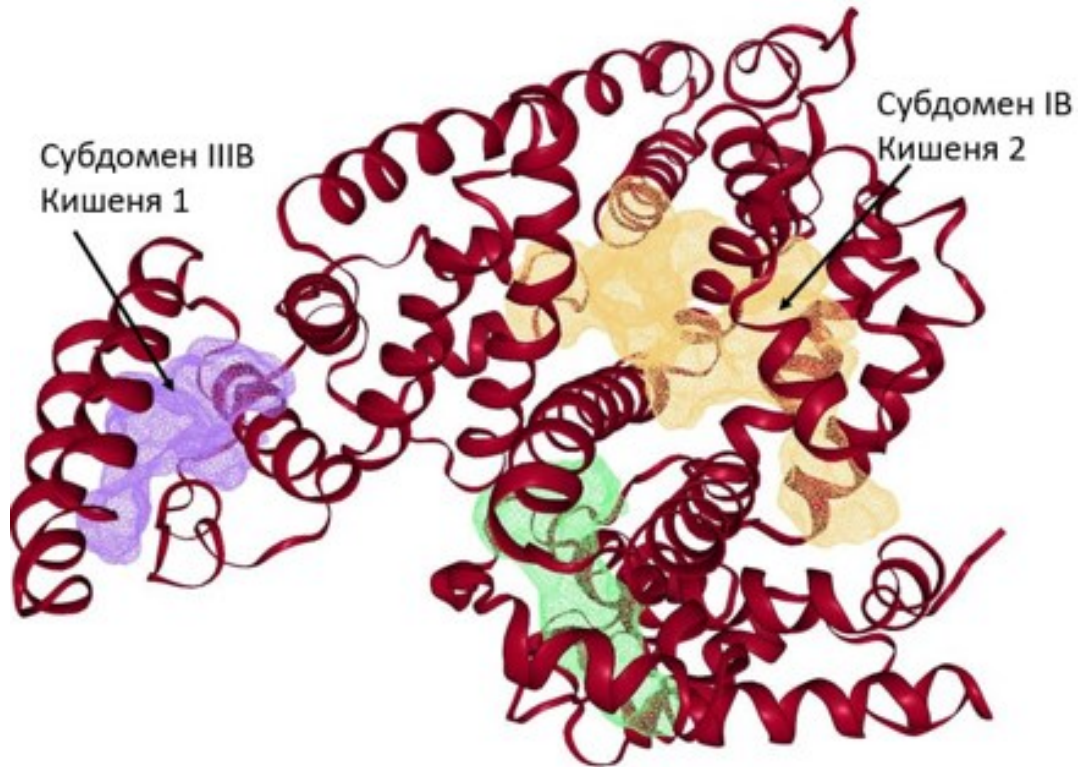


Рис. 5.2. Візуалізація трьох ліганд-зв'язувальних сайтів у білку БСА, ідентифікованих за допомогою алгоритму DoGSiteScorer. Кольорове кодування мають кишені: жовтий (кишеня 1), синій (кишеня 2) та зелений (кишеня 3).

У ході проведеної симуляції можна простежити зміщення, обертання та визначити відстань тіохрому щодо амінокислотного залишку триптофану. Відстань і положення барвника можуть значно впливати на спектр його поглинання у ультрафіолетовій та видимій областях. Оскільки залишки триптофану мають набагато вищі поглинання та флуоресценцію, ніж залишки тирозину та фенілаланіну, буде цікаво спостерігати, як тіохром впливає на флуоресценцію триптофану. Спектр флуоресценції білків, що складаються з трьох амінокислотних залишків, зазвичай нагадує спектр флуоресценції самого

триптофану через їх високу поглинальну здатність, високий квантовий вихід і велику резонансну передачу енергії.

В цій роботі 2-ге та 3-тє ліганд розташований поблизу залишку триптофану. Динаміка зміни відстані між атомом тіохрому та найближчим атомом залишку триптофану наведена на рис. 5.3.

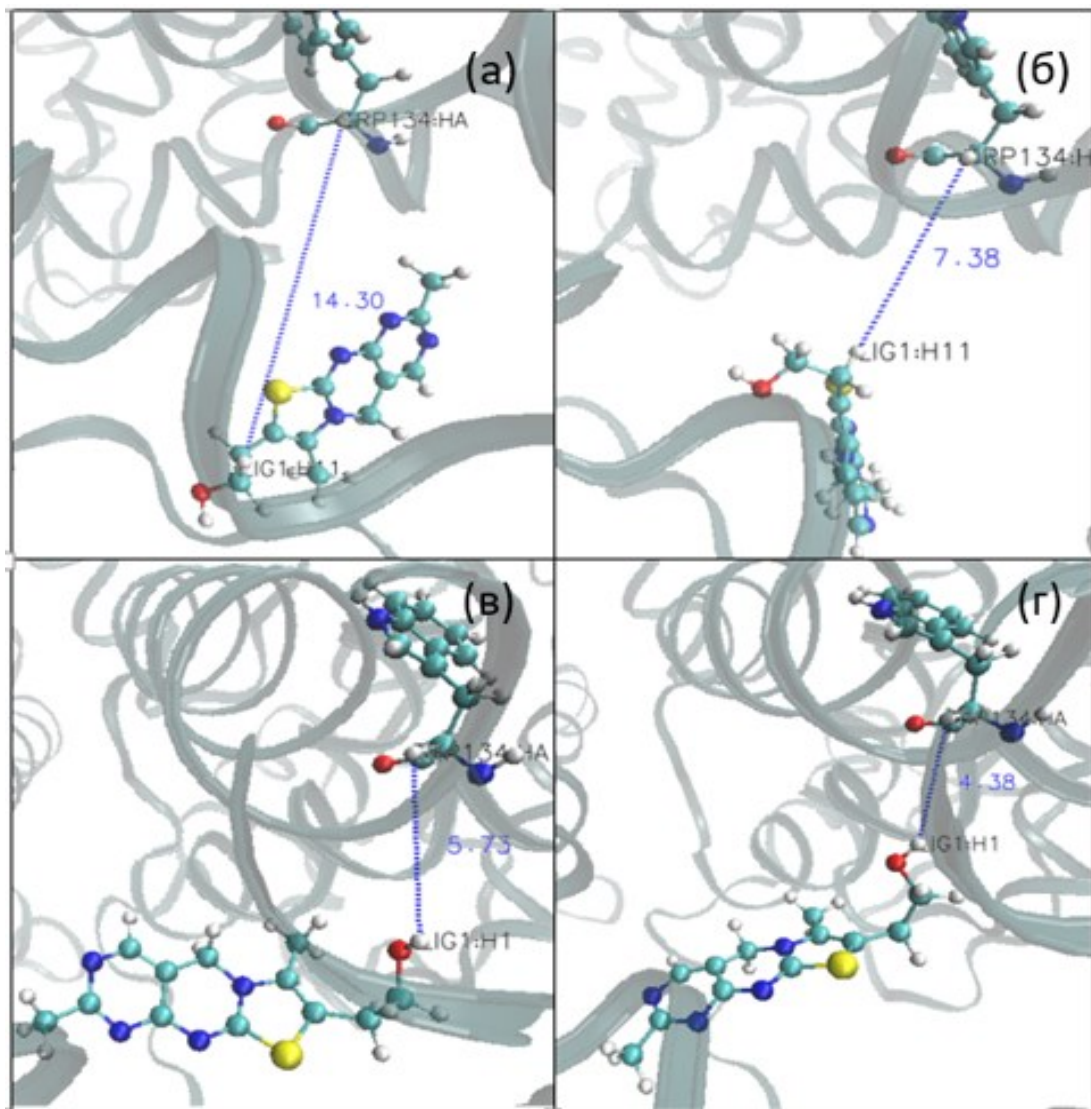


Рис. 5.3. Зміни положення тіохрому в комплексі з BSA під час моделювання молекулярної динаміки. (а) - розміщення 2, початкове положення, (б) – розміщення 2, кінцеве положення, (в) – розміщення 3, початкове положення, (г) – розміщення 3, кінцеве положення.

Результати, отримані шляхом моделювання траєкторій тіохрому, що містять залишки триптофану, вказують на те, що тіохром в сайті 2 приймає певну орієнтацію. Використовуємо ці остаточні розміщення в квантових розрахунках, щоб перевірити припущення щодо спектральних властивостей білка BSA.

5.2. Комбінаційне розсіювання світла композитних плівок BSA-тіохром

π - π -стекінгову взаємодію триптофану BSA і тіохрому можна підтвердити не тільки червоним зсувом спектрів поглинання, що спостерігався на рис. 5.1, але й змінами коливань індольних вуглецевих циклів, що містять гетероатоми нітрогену та коливань карбонових циклів тіохрому з атомами Нітрогену та Сульфуру.

Експериментальні спектри для плівок BSA та BSA-триптофану представлені на рис. 5.4. В області амідів II є смуга при 1550 cm^{-1} , яка відповідає коливанню індольного кільця, позначена W3 [185]. Ця смуга не зміщується, але змінює свою інтенсивність порівняно з іншими сусідніми смугами. Подвійний сигнал триптофану W7 (при 1340 і 1360 cm^{-1}), який походить від резонансу Фермі між площинним коливанням N1-C8 і комбінованими смугами зовнішнього площинного коливання триптофану, зберігає свій фон, але тонка структура зазнає змін: деякі піки зменшуються, але інтенсивність деяких зростає. Вібрація, позначена як W18 (757 cm^{-1}), тобто синфазна симетрична дихальна вібрація бензольного та пірольного кільця індольної групи [185], також зміщується до 761 cm^{-1} і збільшує інтенсивність.

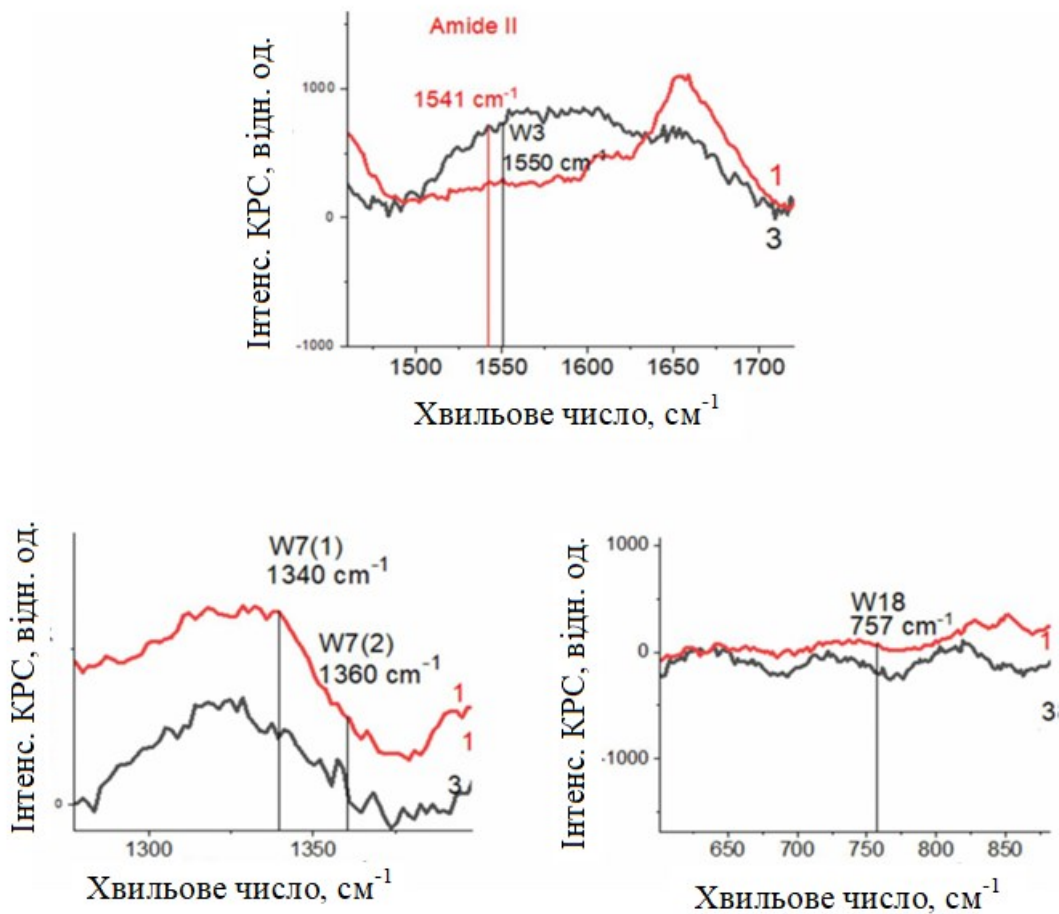


Рис. 5.4. Спектри комбінаційного розсіяння для: 1 – BSA плівки; 3 – композитна плівка BSA-тіохром, кварцова підкладка, товщина плівок 3 мкм в різних областях коливань білка: амід II (1541 cm^{-1}) з коливанням триптофану W3 (1650 cm^{-1}), подвійний сигнал триптофану W7 (1340 і 1360 cm^{-1}), триптофанове коливання W18 (757 cm^{-1}). Товщина плівок 2 мкм.

У спектрах спостерігаються значні зміни, які супроводжуються збільшенням інтенсивностей, зміною форми смуг коливань, зміщенням їх положення, появою фону. Ці перерозподіли вказують на багато складних процесів в BSA, включаючи конформації триптофану, який взаємодіє з тіохромним барвником.

5.3. Квантово-хімічне моделювання коливних властивостей комплексу тіохрому з амінокислотою триптофан

При комплексоутворенні тіохрому з триптофаном як активним центром білка спектральні зміни оптичного поглинання, викликані гетероасоціацією молекул в результаті взаємодії, можуть реалізуватися насамперед за рахунок π - π -стекінгу[188]. Це, у свою чергу, має супроводжуватися перетвореннями електронної структури комплексів цих молекул. Геометрія та розподіл зарядів на атомах тіохрому та триптофану оптимізованого комплексу тіохрому з амінокислотою триптофан представлені на рис.5.5. Відстань між триптофаном і тіохромом у комплексі становить 3,5 Å, що характерно для π - π -стекінгу в біомолекулах[189].

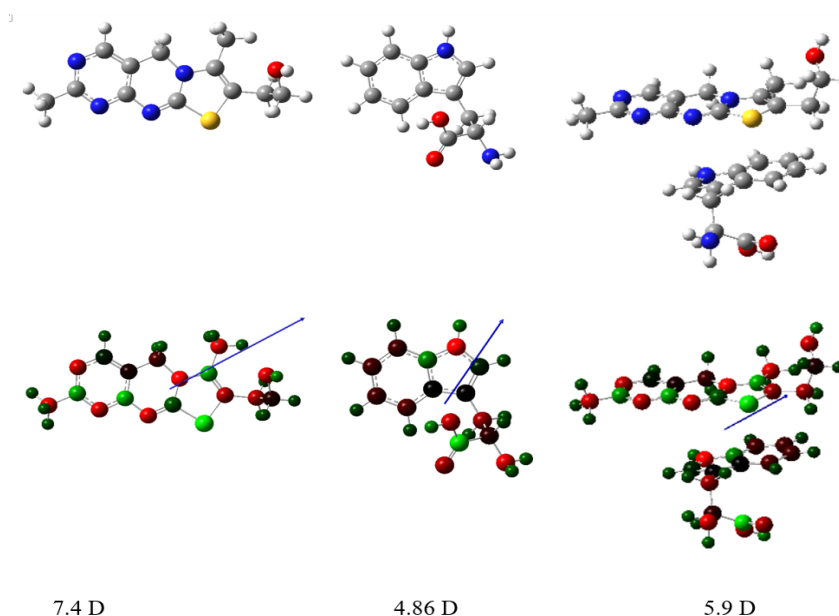


Рис. 5.5. Оптимізована геометрія (вгорі) і розподіл заряду (внизу) на атомах тіохрому і триптофану (DFT (3-21g, V3LYP)). Стрілки показують напрямки дипольних моментів молекул. Жовтий колір атома відповідає атому Сульфуру, синій – Нітрогену, червоний – Оксигену, сірий – Карбону, білий – Гідрогену. Червоний і зелений кольори атомів відповідають негативним і позитивним зарядам атомів.

Стрілки показують напрямок дипольних моментів. Повний дипольний момент дорівнює 5,9 Д і є результатом взаємодії триптофану з тіохромом. Окремі компоненти комплексу мають дипольні моменти 7,4 Д для молекул вільного тіохрому та 4,86 Д для молекул триптофану[190].

Детальний аналіз розподілу зарядів на атомах комплексу не показує істотних змін порівняно з вільними молекулами тіохрому та триптофану, рис.5.6 ні для атомів вуглецю молекулярних клітин, ні для гетероатомів Сульфуру, Оксигену або Нітрогену.

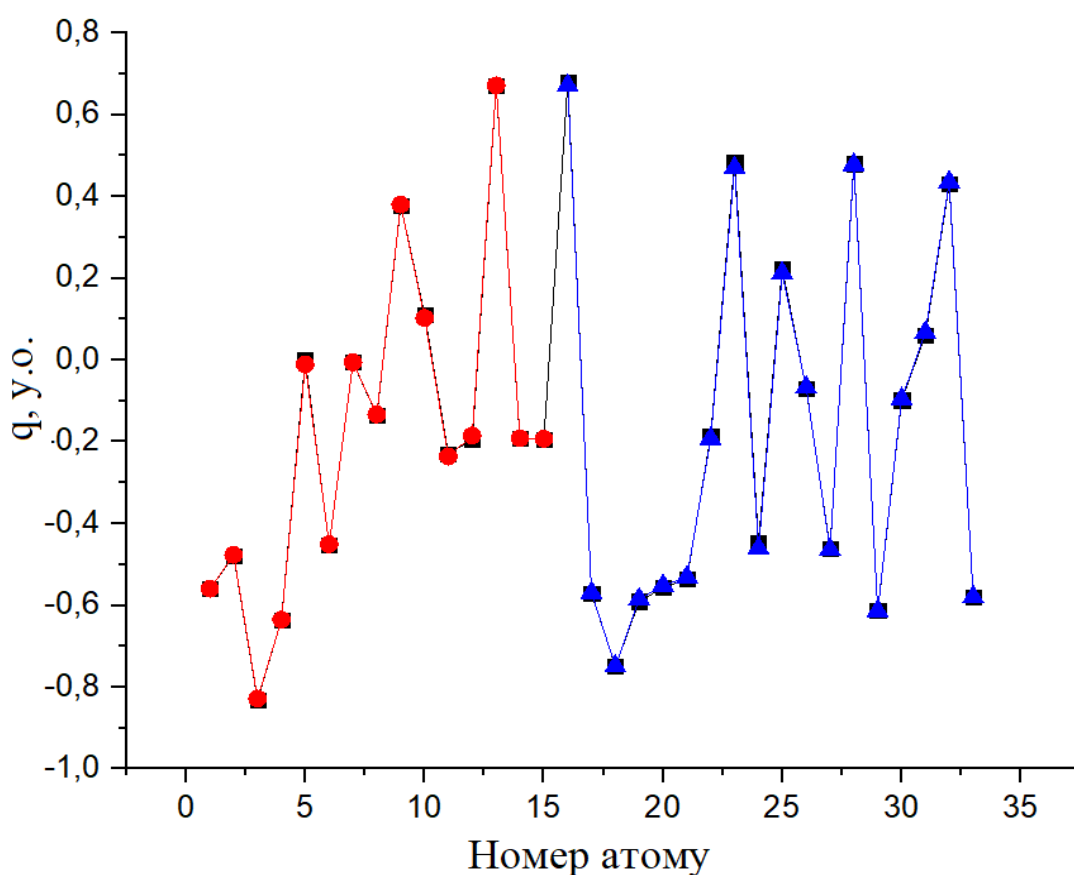


Рис. 5.9 Розподіл зарядів на атомах тіохрому (сині трикутники) і триптофану (червоні квадрати), а також їх комплексу (чорні квадрати), метод DFT (3-21g, V3-LYP). (Атомна нумерація (вісь x) відповідає таким атомам: триптофан: 1, 2 атоми – Оксиген, 3,4 – Нітроген, 5-15 Карбон; тіохром: 16 – Сульфур, 17 – Оксиген, 18-21 – Нітроген, 22-33 – Карбон).

Проведені квантово-хімічні розрахунки коливних мод триптофану, тіохрому та його комплексу, рис. 5.7.

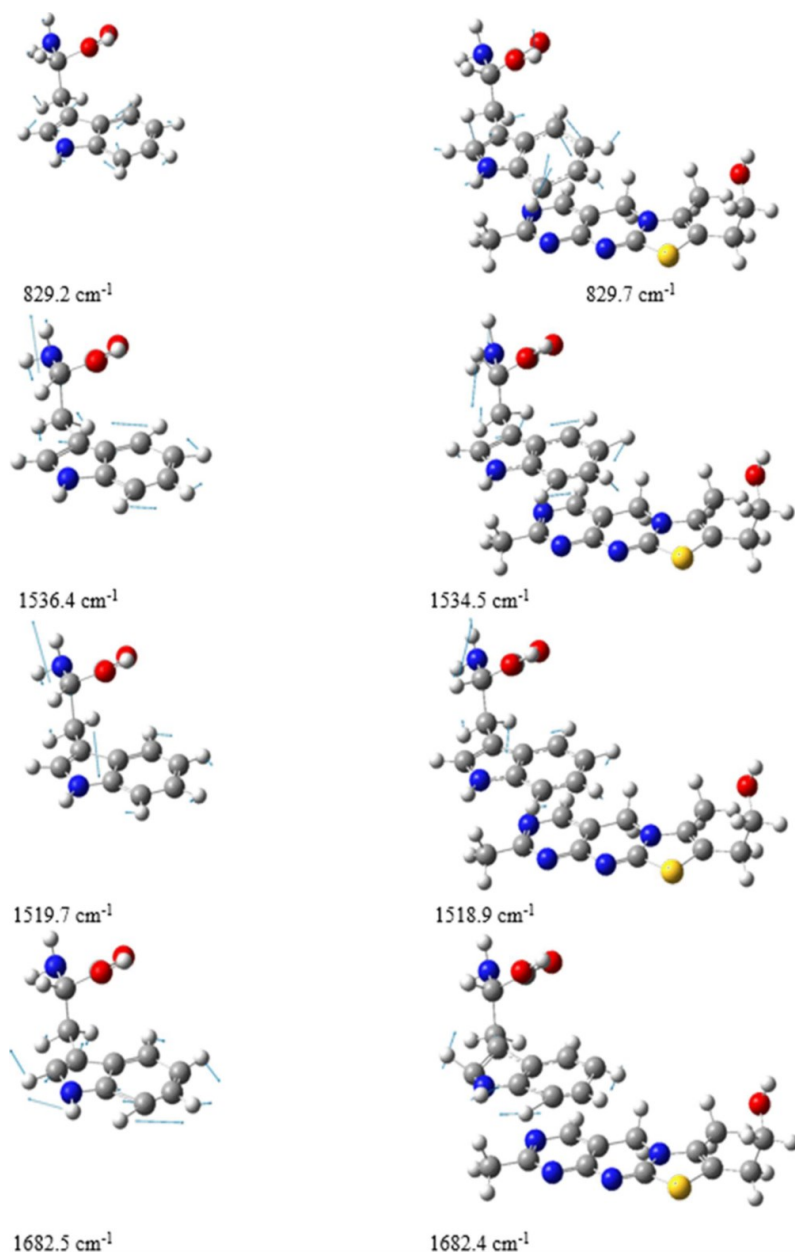


Рис. 5.7. Розраховані моди коливань триптофану як самостійної молекули та в комплексі тіохром – триптофан з π - π -стековою взаємодією.

Це дозволяє зрозуміти зміни експериментальних результатів, де на коливання фенільного кільця індолу триптофану впливають нітрогеновмісні фенольні

кільця тіохрому з від'ємною електронною густиною. Наприклад, смуга, яка відповідає антисиметричній дихальній моді при $829,2 \text{ см}^{-1}$, зсувається до $829,7 \text{ см}^{-1}$, для симетричних коливань зв'язків С-Н є зсув на 2 см^{-1} у короткій області довжин хвиль від $1536,4 \text{ см}^{-1}$, для W7(2) це 1 см^{-1} у бік нижчих частот. Коливання С-Н у площині $1519,7$ зміщуються на 1 см^{-1} під впливом тіохрому, тоді як коливання симетричних зв'язків С-Н 1682 см^{-1} не змінюють своїх частот навіть на 1 см^{-1} . Незважаючи на те, що розраховані зсуви незначні порівняно з експериментальними результатами, вони дозволили візуалізувати вплив тіохрому на амінокислоту.

5.4. Спектри поглинання плівок триптофану з тіохромом та молекулярно-механічне моделювання їх взаємодії

На рис. 5.8 наведено спектри поглинання тіохрому в розчині, плівки триптофану, плівки тіохрому та пошарового композиту тіохром-триптофан.

Видно, що існує значна різниця між спектрами оптичного поглинання тіохрому у водному розчині порівняно з плівкою. Розчин характеризується інтенсивною смугою з максимумом біля 368 нм (крива 3` не позначена на рисунку номером). Спектр оптичного поглинання тіохрому в плівці менш інтенсивний і має пік при 370 нм (крива 3). Для триптофанової плівки (крива 2) смуга низької інтенсивності знаходиться біля 250 нм , а широка смуга з двома різкими піками в діапазоні $200\text{-}225 \text{ нм}$ збігається з поглинанням розчину[191]. Можна припустити, що перебудова спектру в плівках тіохрому пов'язана з утворенням агрегатів. Для пошарового композиту перебудовується спектр оптичного поглинання. З одного боку, він залишається подібним до спектру триптофанової плівки. При цьому помітна його перебудова в області смуги біля 280 нм зі збереженням лише слабкої смуги біля 364 нм , зміщеної в червону область з максимумом при 378 нм , характерною для тіохрому.

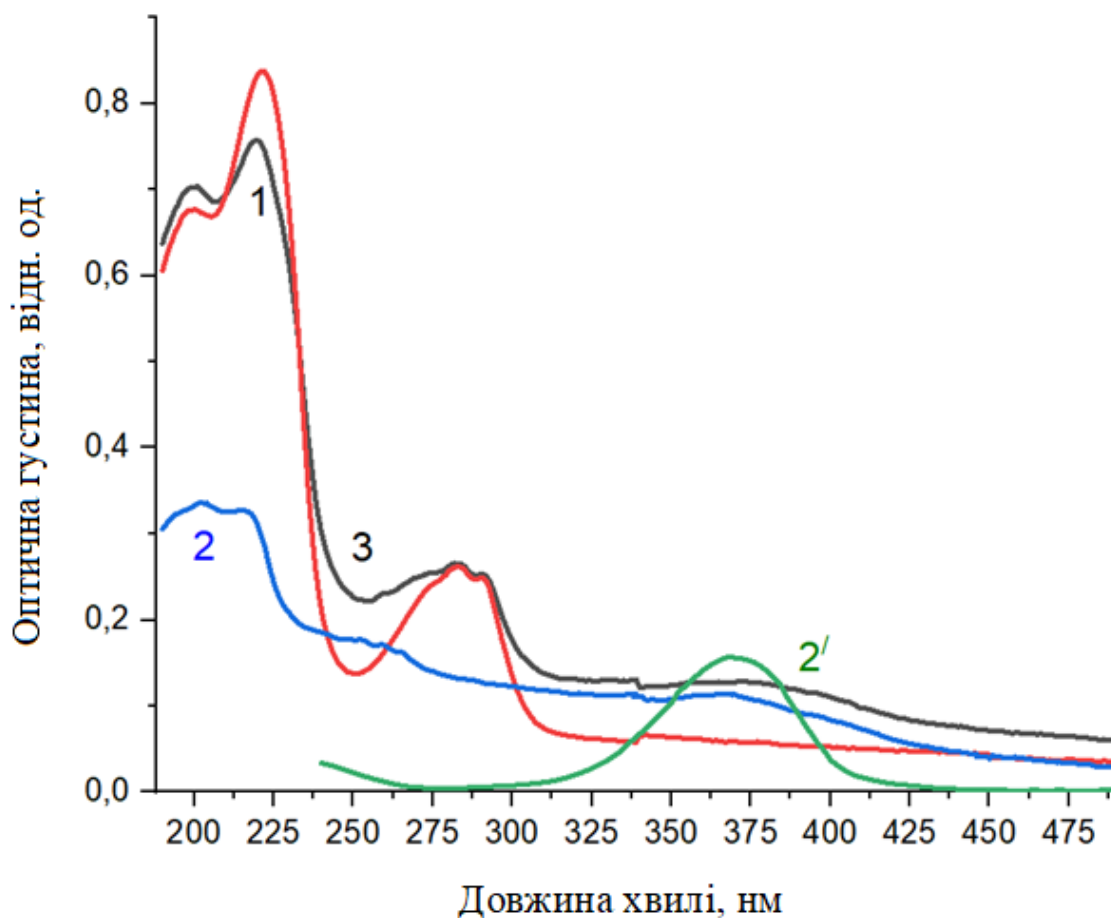


Рис. 5.8. Спектри оптичного поглинання для: 1 – композитної плівки, отриманої методом спін-коатінгу з розчину тіохрому та термоосадженого триптофану, підкладка – кварц; 2 – плівка термоосадженого триптофану; 3 – плівка, спінена з розчину тіохрому; 3' – спектр поглинання розчину тіохрому у воді.

Зміщення смуг обох компонентів композиту та характерна для триптофану зміна форми смуги біля 280 нм свідчать про те, що на межі розриву плівки утворюються тіохром-триптофанові комплекси. Оскільки ці зміни незначні, можна припустити, що ці комплекси існують в результаті нековалентного зв'язування, в якому молекулярний рецептор, молекула тіохрому, діє як флуоресцентний зонд, який може діяти як детектор конформаційних змін білка[192], які визначити місцеве середовище для амінокислоти триптофану.

Очевидно, що комплексоутворення між молекулами тіохрому та триптофану впливає на електронну структуру цієї супрамолекулярної структури. Незважаючи на незначні зміни розподілу зарядів на атомах окремих молекул тіохрому і триптофану, порівняно з їх зарядами в комплексі, електронна щілина комплексу зазнає перетворення, рис.5.9.

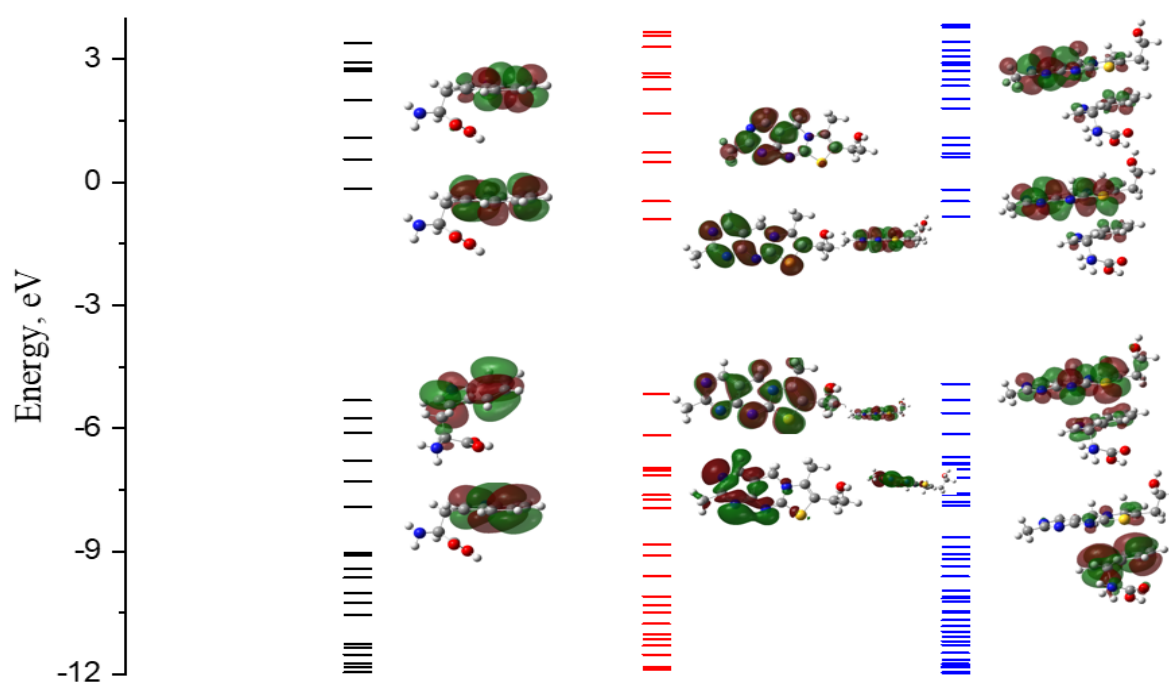


Рис. 5.9. Енергетичні рівні в забороненій зоні тіохрому та триптофану як окремих молекул (чорні та червоні лінії) та їх комплексу (сині лінії) метод DFT (3-21g, B3-LYP).

Щілина НОМО-LUMO, розрахована методом DFT, дорівнює 4,08 еВ, що вужче порівняно з щілиною тіохрому (4,23 еВ) і триптофану (5,17 еВ). Електронні рівні триптофану мають найвищі енергії і локалізовані на ароматичному кільці молекули. Молекулярні орбіталі тіохрому, подібно до триптофану, але делокалізовані на хромофорі в області електронної щілини. НОМО комплексу делокалізована на обох його компонентах, тоді як LUMO – на тіохромі. Енергії

НОМО та LUMO для комплексу зсуваються порівняно з тіохромом, що призводить до зменшення щілини.

Завдяки утворенню нових орбіталей, делокалізованих на обох складових частинах комплексу, звуженню смуги можна спостерігати зміни в спектрах поглинання.

Розраховані спектри поглинання для комплексу та окремих молекул представлені на рис. 5.10.

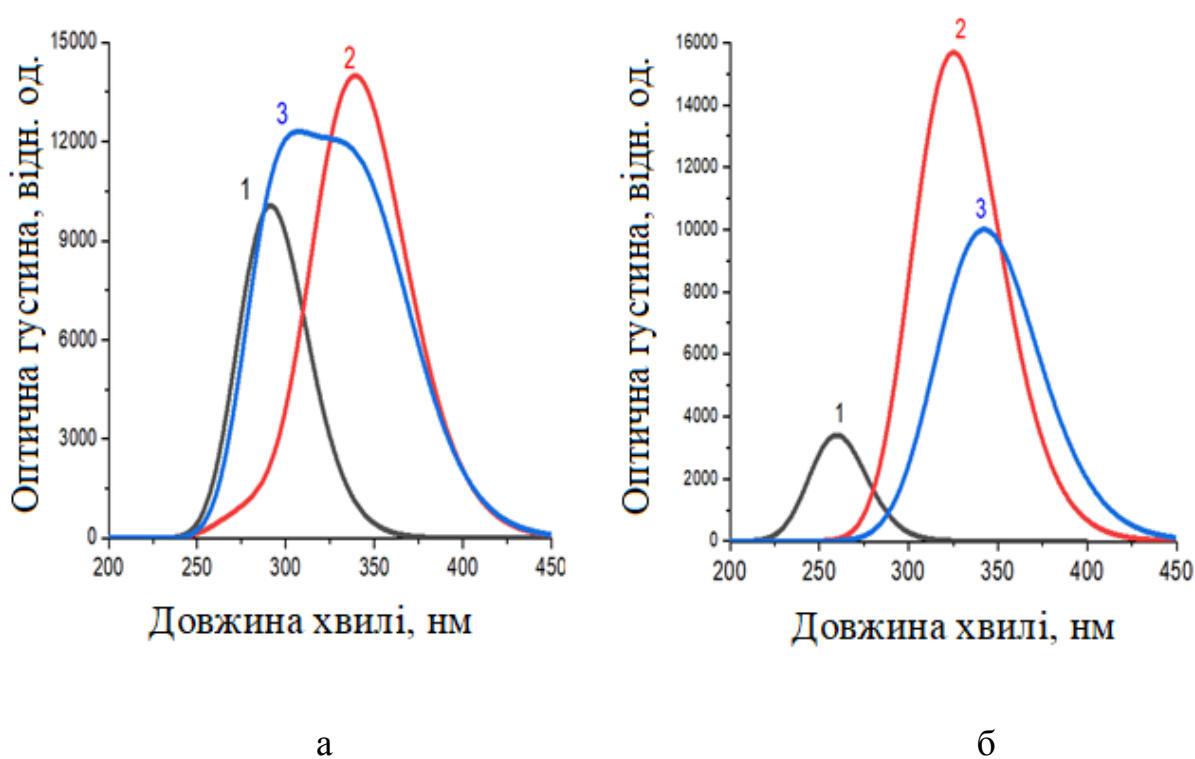


Рис. 5.10. Розраховані спектри поглинання : 1 – триптофан, 2 – тіохром, 3 – комплекс триптофан-тіохром. (а - ZINDO метод , б - TD SCF).

Таблиця 5.2. описує характеристики електронних переходів для тіохрому, триптофану та їх комплексу[193].

Таблиця 5.2

Характеристики електронних переходів тіохрому, триптофану та їх комплексу.

Метод	Молекула	Перехід	Основна конфігурація	f	λ , nm	E, eV
ZINDO	Trp	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO-3 – LUMO+1	0.001	318.4	3.9
		$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 – LUMO	0.01	300.2	4.1
		$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO - LUMO	0.24	291.1	4.26
	Thio	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO - LUMO	0.34	339.0	3.6
		$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-2 – LUMO	0.07	299.0	4.15
		$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO – LUMO+1	0.02	278.5	4.5
	Trp+Thio	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO - LUMO	0.21	347.5	3.6
		$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-2 – LUMO+1	0.01	308.7	4.0
		$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO – LUMO+1	0.27	299.9	4.1
TD SCF	Trp	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO - LUMO	0.08	260.71	4.8
		$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 – LUMO	0.004	245.85	5.0
		$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO – LUMO+1	0.01	242.95	5.1
	Thio	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO - LUMO	0.38	325.79	3.8
		$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO – LUMO+1	0.01	307.54	4.0
		$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO-1 – LUMO	0.003	304.18	4.1
	Trp+Thio	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO - LUMO	0.23	344.78	3.6
		$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-1 – LUMO+1	0.004	326.70	3.8
		$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO-1 – LUMO	0.03	318.62	3.9

Основні електронні переходи для тіохрому, триптофану та їх комплексу зумовлені переходом HOMO-LUMO, що підтверджено розрахунками обох методів: DFT та ZINDO (максимальні значення сили осцилятора f для кожного переходу наведені в табл. 5.2).

Таблиця 5.3
Оцінка максимумів поглинання та електронні переходи

Комплекс	Перехід	Основні конфігурації	f	λ , нм	E , eV
1 Розміщення	S0→S1	HOMO – LUMO	0.36	335	3.69
	S0→S2	HOMO – LUMO+1	0.027	310	3.99
	S0→S3	HOMO-4 – LUMO	0.003	305	4.06
2 Розміщення	S0→S1	HOMO – LUMO	0.346	336	3.81
	S0→S2	HOMO – LUMO+1	0.025	311	4.05
	S0→S3	HOMO-3 – LUMO	0.003	306	4.08
π - π^* стекінг	S0→S1	HOMO – LUMO	0.229	344	3.61
	S0→S2	HOMO-1 – LUMO+1	0.142	333	3.72
	S0→S3	HOMO-1 – LUMO	0.044	328	3.79

Енергія електронних переходів для комплексу зміщується в бік червоної області, як показує метод DFT, на противагу зміщення в бік синьої області, як отримано за допомогою ZINDO методу. Дані про положення піків спектрів поглинання для окремих молекул краще збігаються з експериментальними для розрахунків ZINDO, але TD SCF чітко вказує на червоний зсув, що спостерігається для композитної плівки триптофану та тіохрому. Квантово-хімічне моделювання спектрів оптичного поглинання комплексу триптофан-тіохром трьох відстаней (3,5 Å, 4,5 Å, 7,5 Å), отриманих за допомогою молекулярної динаміки, між амінокислотою триптофан та барвником на

відстані π - π стекингу, вказує на зміщення піку поглинання плівки BSA в довгохвильову область, що також підтверджується експериментальними даними. Оскільки оптичне поглинання білка BSA в основному відбувається за рахунок триптофану, ми аналізуємо енергетичні переходи через цю амінокислоту. Основні електронні переходи тіохрому, триптофану та їх комплексів визначаються переходами HOMO-LUMO. Енергії переходу для трьох конфігурацій наведено в таблиці 5.3, а на рис.5.11. - змодельованого спектру поглинання.

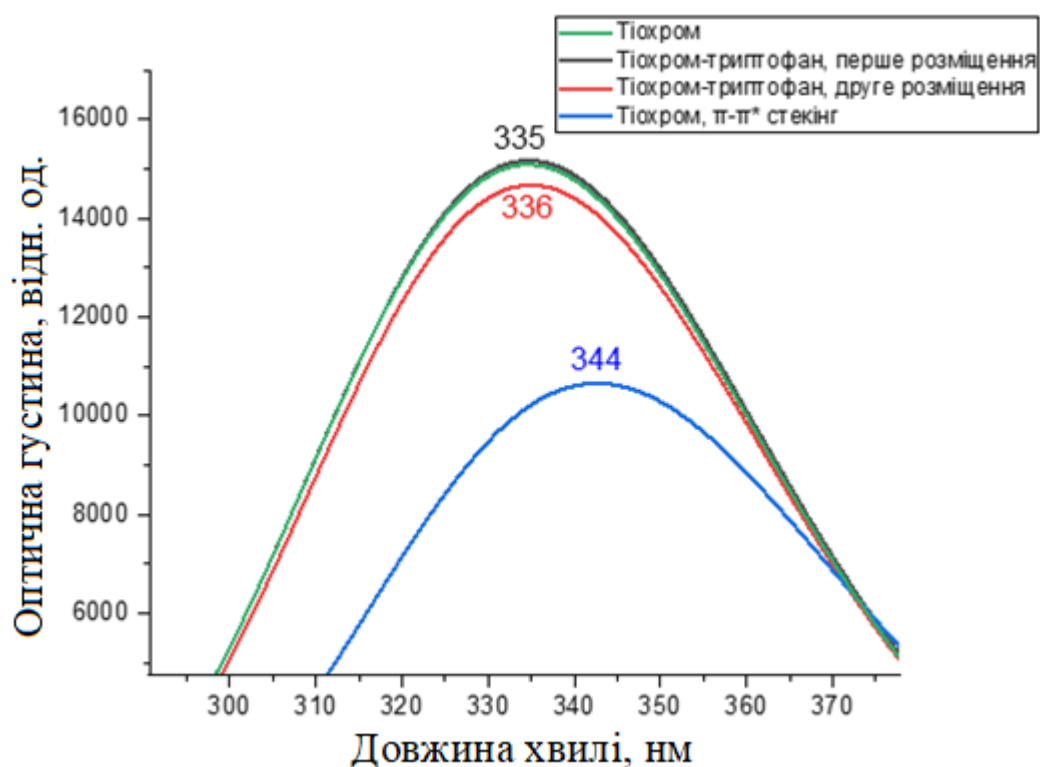


Рис.5.11. Розраховані спектри поглинання комплексів триптофану з тіохромом на трьох різних відстанях, TD SCF (DFT, 6-31G).

Відповідно до наших експериментальних даних, де зміщення сягало 2 нм, можна прийти до висновку, що все ж тіохром розміщується біля триптофану,

відповідно до моделювання молекулярної динаміки, та впливає на оптичні спектри білка.

Висновки до розділу

1. Смуги поглинання для плівок BSA з тіохромом змінюються порівняно зі спектрами чистого BSA і тіохрому. Червоні зміщення піків відповідають електронним переходам триптофану BSA і тіохрому, що вказує на взаємодію типу π - π -стекингу між компонентами протеїну та тіохрому.
2. Результати молекулярного докінгу вказують на два сайти зв'язування тіохрому в білку, один в субдомені IB, біля Trp134 та інший в субдомені IIIB.
3. Моделювання із застосуванням молекулярної динаміки протягом 3 нс симуляції вказує, що середньоквадратичне відхилення (RMSD) комплексу BSA-тіохром не перевищує 3 Å. Положення тіохрому в білку суттєво впливає на стабільність комплексу: найбільша стабільність спостерігається для положень 2 і 3, де тіохром знаходиться в стабільнішій, менш гідрофобній області білка, в субдомені IB, тоді як положення 1 є менш стабільним через розташування у більш гідрофобній кишені.
4. Квантово-хімічне моделювання комплексу триптофан-тіохром вказує на залежність зсуву максимуму поглинання від міжмолекулярної відстані: так, для випадку π - π^* стекингу на відстані 3,5 Å має місце довгохвильове зміщення на 9 нм, при віддаленні до 4,5 Å зміщення зменшується до 1 нм, та при більшій відстані стає відсутнім, що разом з експериментальними даними та результатами молекулярного докінгу та динаміки вказує на те, що найбільш ймовірною локацією тіохрому є кишеня BSA в субдомені IB.
5. Комбінаційне розсіювання світла для плівок BSA, що містять тіохром, вказує на конформаційні зміни амінокислоти триптофану. Експериментальний перерозподіл інтенсивностей і положень коливань,

які відповідають фенольним циклам амінокислоти триптофану і молекул тіохрому, корелюють з квантово-хімічними розрахунками коливальних смуг модельного комплексу триптофан – тіохром.

6. Результати показують, що природний барвник тіохром може бути використаний для виявлення конформацій амінокислоти триптофану в білках завдяки його чутливій р-спряженій електронній структурі, спектральним властивостям, ідеальним хімічним властивостям і біосумісності з природними тканинами.
7. Подальші дослідження впливу тіохрому на біологічну активність білка, можуть відкрити нові можливості для використання тіохрому в біосенсорах та інших біотехнологічних застосуваннях.

ВИСНОВКИ

Досліджено електронні властивості плівок π -спряжених сквараїнових барвників, осаджених на різні поверхні, наночастинки, біомолекули. Визначено взаємозв'язки між спектральними особливостями плівок та конформаційними змінами досліджуваних об'єктів з метою застосування у біонанотехнологіях, діагностиці, сонячній енергетиці, фундаментальних дослідженнях.

1. Встановлено, що має місце зміна спектрів оптичного поглинання плівок сквараїнових барвників, нанесених на кварцеві підкладки шляхом вакуумного термічного осадження залежно від швидкості напылення: при швидкостях напылення, що перевищують 1 нм/с спостерігається зміщення смуг поглинання у синю область на 103 нм відносно максимуму поглинання розчинів барвників у дихлорметані, та є результатом формування агрегатів Н-типу. При швидкостях осадження, що менші від 1 нм/с максимум зсувається у червону область на 50 нм, що свідчить про формування та J-типів агрегатів.

2. Осадження плівок молекул сквараїнових барвників на шар срібла, нанесеного на кварцеву підкладку супроводжується зсувом піку поглинання до 704 нм (батохромний зсув 70 нм) відносно максимуму поглинання у розчинах та яскраво вираженим вузьким піком поглинання, що вказує на переважно J-тип агрегації та про більш досконалу морфологію агрегатів. Водночас, виникнення довгохвильового плеча смуги поглинання в області 500-700 нм вказує на співіснування молекул барвників в агрегатах різних типів. Квантово-хімічні розрахунки оптимізованої геометрії комплексу молекул барвника та наночастинок Ag свідчить, що виникає істотна відмінність між альтернуванням величин зарядів для вільної молекули барвника і тієї, що знаходиться у комплексі з наночастиною срібла як на атомах вуглецю, що складають хромофорну частину барвника, так і на атомах кисню і азоту. Це вказує на перебудову геометрії барвника, відповідальну за зміну спектральних властивостей молекул.

3. Осадження плівок молекул сквараїнового барвника на наночастинки золота, нанесених на кварцеві підкладинки також супроводжується уширенням і зсувом максимуму спектру оптичного поглинання у область менших довжин хвиль на 17 нм у порівнянні із аналогічними спектрами для плівки барвника, нанесеного на кварцеві підкладинки, що вказує на переважне формування с та присутність Н-агрегатів у меншій мірі.

5. Показано, що вакуумне термічне напилення сквараїнового барвника на срібні наночастинки, вкриті радіаційно модифікованим поліетиленгліколем приводить до значного уширення спектрів поглинання барвника в області від 500 до 730 нм, а також супроводжується виникненням ряду чітко виражених піків при 566, 650 нм, що свідчить про переважне формування агрегатів Н-типу та J-типу в меншій мірі. Квантово-хімічні розрахунки комплексів сквараїнового барвника з ланкою поліетиленгліколю свідчать про зміни зарядів атомів азоту індолнінових груп, атомів кисню сквараїнової групи та вуглецевих атомів барвника. При цьому атоми кисню полімерної ланки поліетиленгліколю однорідно і незначно зменшуються по відношенню до відповідних значень незалежної ланки полімеру. Енергетична щілина комплексу сквараїнового барвника з ланкою поліетиленгліколю зсувається за рахунок зміщення LUMO-рівня молекули барвника з -2,22 еВ до -2,36 еВ. Це приводить до зміщення смуги поглинання комплексу у довгохвильову область у порівнянні із молекулою сквараїнового барвника на 60 нм. Показано, що нижчі електронні переходи (НОМО-4 – LUMO+1) відбуваються за рахунок участі орбіталей, локалізованих одночасно на обох компонентах комплексу, і дають внесок у короткохвильову область спектру поглинання.

6. Напилення триптофану на плівки наночастинок срібла, вкритих поліетиленгліколем приводить до незначного зміщення піків триптофану від 220, 282 нм та їх уширення. Квантово-хімічні розрахунки комплексу триптофану та ланки поліетиленгліколю вказують на перерозподіл електронних рівнів,

виникнення нових орбіталей, локалізовані одночасно на індольному фрагменті триптофану і частково на ланці поліетиленгліколю (HOMO, LUMO, HOMO-1 – LUMO) та їх участь у електронних переходах при 286, 266 нм.

7. Смуги поглинання для плівок BSA з тіохромом зміщуються в області поглинання триптофану на 3 нм та 11 нм порівняно зі спектрами чистого BSA і тіохрому, що вказує на взаємодію типу π - π -стекінгу між компонентами протеїну та тіохрому. Результати молекулярного докінгу вказують на два сайти зв'язування тіохрому в білку, один в субдомені ІВ, біля Trp134 та інший в субдомені ІІВ. Квантово-хімічне моделювання комплексу триптофан-тіохром вказує на залежність зсуву максимуму поглинання від міжмолекулярної відстані: так, для випадку π - π^* стекінгу на відстані 3,5 Å має місце довгохвильове зміщення на 9 нм, при віддаленні до 4,5 Å зміщення зменшується до 1 нм, та при більшій відстані стає відсутнім, що підтвержує локацією тіохрому в субдомені ІВ. Комбінаційне розсіювання світла для плівок БСА, що містять тіохром, вказує на конформаційні зміни амінокислоти триптофан у областях коливань триптофану W3 (1650 cm^{-1}) (8 cm^{-1}), подвійного сигналу триптофану W7 (1340 і 1360 cm^{-1}) (на 4 cm^{-1}), а також та W18 (757 cm^{-1}) (на 4 cm^{-1}).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Abel A. The history of dyes and pigments: From natural dyes to high performance pigments //Colour design. – Woodhead Publishing, 2012. – С. 557-587.
2. Ardila-Leal L. D. et al. A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases //Molecules. – 2021. – Т. 26. – №. 13. – С. 3813.
3. Gürses, Ahmet, et al. Dyes and pigments. Springer, 2016.4. Gregory P. Classification of dyes by chemical structure //The chemistry and application of dyes. – 1990. – С. 17-47.
5. Kumar A. et al. Structure and properties of dyes and pigments //Dyes and pigments-novel applications and waste treatment. – IntechOpen, 2021.
6. Dyadyusha G. G., Repyakh I. V., Kachkovskii A. D. Quantum-chemical investigation of the distribution of the electron density in asymmetric polymethine dyes //Theoretical and Experimental Chemistry. – 1986. – Т. 22. – С. 332-336.
7. Nychyporenko O. S. et al. Shape and location of multiple charge carriers in linear π - electron systems //International Journal of Quantum Chemistry. – 2014. – Т. 114. – №. 6. – С. 416-428.
8. Kachkovski A. D. et al. Electronic Properties of polymethine compounds: 1. frontier electron levels and electron donor ability //Dyes and pigments. – 1991. – Т. 15. – №. 3. – С. 191-202.
9. Kachkovski A. D., Dekhtyar M. L. Electronic properties of polymethine compounds: 2. Electron Donor Ability and Relative Stability //Dyes and pigments. – 1993. – Т. 22. – №. 2. – С. 83-97.
10. Kachkovski A. D. Electronic properties of polymethine systems: 3. Polymethine and quasi-local electron transitions //Dyes and pigments. – 1994. – Т. 24. – №. 3. – С. 171-183.
11. Kachkovski A. D., Dekhtyar M. L. Electronic properties of polymethine systems. Part 4: Electronic structure of polymethine chain //Dyes and pigments. – 1996. – Т. 30. – №. 1. – С. 43-54.

12. Kachkovski A. D., Kovalenko N. M. Electronic properties of polymethine systems. Part 4. Vinylene shift //Dyes and pigments. – 1997. – T. 35. – №. 2. – C. 131-148.
13. Kurdyukov V. V. et al. Electron structure and nature of electron transitions of squaraine and thiosquaraine as well as their 1, 2-isomers //Journal of Molecular Structure. – 2014. – T. 1076. – C. 583-591.
14. König W. Über den Begriff der „Polymethinfarbstoffe“ und eine davon ableitbare allgemeine Farbstoff- Formel als Grundlage einer neuen Systematik der Farbenchemie //Journal für Praktische Chemie. – 1926. – T. 112. – №. 1. – C. 1-36.
15. Bricks J. L. et al. Molecular design of near infrared polymethine dyes: A review //Dyes and Pigments. – 2015. – T. 121. – C. 238-255.
16. Bricks J., Ryabitskii A., Kachkovski A. Studies of 2-azaazulenium derivatives: the natures of electron transitions in the 2-azaazulenium cation and in monomethine cyanine dyes bearing 2-azaazulenium moieties as terminal groups // European Journal of Organic Chemistry. – 2009. – T. 2009. – № 18. – C. 3439-3449.
17. Bricks J., Ryabitskii A., Kachkovski A. Studies of 2-azaazulenium derivatives: different types of unsymmetrical trimethine cyanine dyes bearing 2-azaazulenium moiety as one of the terminal groups // Chemistry – A European Journal. – 2010. – T. 16. – № 29. – C. 8773-8784.
18. Przhonska O. V., Hu H., Webster S., Bricks J. L., Viniychuk A. A., Kachkovski A. D., et al. Electronic transitions in a series of 2-azaazulene polymethine dyes with different π -conjugation lengths // Chemical Physics. – 2013. – T. 411. – C. 17-25.
19. Viniychuk O. O., Levchenko S. M., Przhonska O. V., Kachkovsky O. D., Bricks J. L., Kudinova M. A. Electronic transitions in polymethine dyes involving local and delocalized levels // Journal of Molecular Structure. – 2014. – T. 1060. – C. 30-37.

20. Drexhage K. H., Wahl F. M., Kuhn H. Some effects of solvents upon the absorption spectra of dyes. I. Chiefly polymethine dyes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1958. – T. 80. – № 12. – C. 952-958.
21. Mustroph H., Reiner K., Senns B., Mistol J., et al. The effects of substituents and solvents on the ground-state π -electronic structure and electronic absorption spectra of a series of model merocyanine dyes and their theoretical interpretation // *Chemistry – A European Journal*. – 2012. – T. 18. – № 4. – C. 783-795.
22. Hu H., Przhonska O. V., Terenziani F., Painelli A., et al. Two-photon absorption spectra of a near-infrared 2-azaazulene polymethine dye: solvation and ground-state symmetry breaking // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – T. 15. – № 18. – C. 7521-7530.
23. Galievsky V. A., Tolmachev A. I., Demchenko A. P. Influence of nature of solvent on position, intensity, and shape of absorption bands of polymethine dyes // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 1992. – T. 59. – № 5. – C. 631-638.
24. Zhang L., Cole J. M. Dye aggregation in dye-sensitized solar cells // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – T. 5. – № 37. – C. 19541-19559.
25. Heyne B. Self-assembly of organic dyes in supramolecular aggregates // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2016. – T. 15. – C. 1103-1114.
26. Ji C. et al. Organic dye assemblies with aggregation- induced photophysical changes and their bio- applications // *Aggregate*. – 2021. – T. 2. – № 4. – C. e39.
27. Deing K. C. et al. Aggregation-dependent photovoltaic properties of squaraine/PC 61 BM bulk heterojunctions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – T. 14. – № 23. – C. 8328-8334.
28. Guerrini M., Cocchi C., Calzolari A., Varsano D., Corni S. Interplay between Intra- and Intermolecular Charge Transfer in the Optical Excitations of J-Aggregates // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – T. 123. – № 32. – C. 19643-19650.

29. Valteau S., Saikin S. K., Yung M.-H., Aspuru-Guzik A. Exciton Transport in Thin-Film Cyanine Dye J-Aggregates // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – T. 116. – №. 16. – C. 8712-8721.
30. Chakraborty S., Debnath P., Dey D., Bhattacharjee D., Hussain S. A. Formation of Fluorescent H Aggregates of a Cyanine Dye in LB Films and Its Effect on Energy Transfer // *Langmuir*. – 2014. – T. 30. – №. 21. – C. 6332-6340.
31. Youssef Z., Colombeau L., Yesmurzayeva N., et al. Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification // *Dyes Pigm.* – 2018. – T. 159. – C. 49-71.
32. Jahantigh F., Bagher Ghorashi S. M., Bayat A. Hybrid dye sensitized solar cell based on single layer graphene quantum dots // *Dyes Pigm.* – 2020. – T. 175. – C. 108118.
33. Przhonska O. V., Webster S., Padilha L. A., et al. Two-photon absorption in near-IR conjugated molecules: design strategy and structure–property relations // Demchenko A. P. (Ed.), *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I: Fundamentals and Molecular Design*. – 2010. – T. 8. – C. 105-148. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
34. Marder S. R. Organic nonlinear optical materials: where we have been and where we are going // *Chem. Commun.* – 2006. – T. 2. – C. 131-134.
35. Hales M., Matichak J., Barlow S., et al. Design of polymethine dyes with large third-order optical nonlinearities and loss figures of merit // *Science*. – 2010. – T. 327. – №. 5972. – C. 1485-1488.
36. Ooyama Yo., Harima Yu. Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye- Sensitized Solar Cells // *Eur. J. Org. Chem.* – 2009. – T. 18. – C. 2903-2934.
37. Goncalves M. S. Fluorescent Labeling of Biomolecules with Organic Probes // *Chem. Rev.* – 2009. – T. 109. – №. 1. – C. 190-212.

38. Yao S., Belfield K. D. Two- Photon Fluorescent Probes for Bioimaging // Eur. J. Org. Chem. – 2012. – T. 17. – C. 3199-3217.
39. Chen, Huijuan, Kock-Yee Law, and David G. Whitten. "Aggregation of amphiphilic squaraines at the air– water interface and in Langmuir– Blodgett films." *The Journal of Physical Chemistry* 100.14 (1996): 5949-5955.
40. Liang, Kangning, Kock-Yee Law, and David G. Whitten. "Multiple aggregation of surfactant squaraines in Langmuir-Blodgett films and in DMSO-water mixtures." *The Journal of Physical Chemistry* 98.50 (1994): 13379-13384.
41. Law, Kock Yee, and Cindy C. Chen. "Squaraine chemistry: effect of orientation on the aggregation of surfactant squaraines in Langmuir-Blodgett films." *The Journal of Physical Chemistry* 93.6 (1989): 2533-2538.
42. Law, Kock Yee, and Cindy C. Chen. "Squaraine chemistry: effect of orientation on the aggregation of surfactant squaraines in Langmuir-Blodgett films." *The Journal of Physical Chemistry* 93.6 (1989): 2533-2538.
43. Furuki, M., et al. "Ultrafast nonlinearoptical response of squarylium dye J-aggregates and fabrication of their LB-films." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 198 (2002): 651-656.
44. Tian, Minquan, et al. "Search for squaraine derivatives that can be sublimed without thermal decomposition." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.17 (2002): 4370-4376.
45. Chen, Huijuan, et al. "Amphiphilic squaraine dye aggregates: evidence for a cyclic chiral structure as a general supramolecular structure for aggregates of dyes and aromatic molecules." *Journal of the American Chemical Society* 117.27 (1995): 7257-7258.
46. Bernstein, Joel, and Ehud Goldstein. "The polymorphic structures of a squarylium dye. The monoclinic (green) and triclinic (violet) forms of 2, 4 bis (2-hydroxy 4-diethylaminophenyl)-1, 3-cyclobutadienediylum 1, 3-diolate." *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* 164.1 (1988): 213-229.

47. Wang, Siyi, et al. "N, N-Di aryl anilinosquaraines and their application to organic photovoltaics." *Chemistry of Materials* 23.21 (2011): 4789-4798.
48. Chen, Yao, et al. "Performance, morphology, and charge recombination correlations in ternary squaraine solar cells." *Chemistry of Materials* 30.19 (2018): 6810-6820.
49. Brück, S., et al. "Structure–property relationship of anilino-squaraines in organic solar cells." *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.3 (2014): 1067-1077.
50. Colin, H. L. "2, 4-Bis [4-(N, N-dibutylamino) phenyl] squaraine: X-ray crystal structure of a centrosymmetric dye and the second-order non-linear optical properties of its non-centrosymmetric Langmuir–Blodgett films." *Journal of Materials Chemistry* 6.1 (1996): 23-26.
51. Wickramasinghe, Piyumie, et al. "Symmetric pyrrolic squaraines and their application to organic photovoltaics." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 374 (2019): 16-21.
52. Gomes, Helena IO, Catarina SM Martins, and João AV Prior. "Silver nanoparticles as carriers of anticancer drugs for efficient target treatment of cancer cells." *Nanomaterials* 11.4 (2021): 964.
53. Hu, Jie, et al. "Dynamic single gold nanoparticle visualization by clinical intracoronary optical coherence tomography." *Journal of Biophotonics* 10.5 (2017): 674-682.
54. Amendola, Vincenzo, et al. "Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review." *Journal of physics: Condensed matter* 29.20 (2017): 203002.
55. Calavia, Paula García, et al. "Photosensitiser-gold nanoparticle conjugates for photodynamic therapy of cancer." *Photochemical & Photobiological Sciences* 17.11 (2018): 1534-1552.
56. Le Ouay, Benjamin, and Francesco Stellacci. "Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science insight." *Nano today* 10.3 (2015): 339-354.

57. Li, Yijing, et al. "Empirical structural design of core@ shell Au@ Ag nanoparticles for SERS applications." *Journal of Materials Chemistry C* 4.27 (2016): 6649-6656.
58. Al-Azawi, Mohammed A., et al. "Preparation of gold and gold–silver alloy nanoparticles for enhancement of plasmonic dye-sensitized solar cells performance." *Solar Energy* 126 (2016): 93-104.
59. Quaroni, Luca, and George Chumanov. "Preparation of polymer-coated functionalized silver nanoparticles." *Journal of the American Chemical Society* 121.45 (1999): 10642-10643.
60. Reznickova, A., et al. "PEGylated gold nanoparticles: Stability, cytotoxicity and antibacterial activity." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 560 (2019): 26-34.
61. Brusentsov V. A., Pavlenko O. L., Gaponov A. M., Dmitrenko O. P., Kulish M. P., Seryk M. M., Sendiuk V. A., Iakovyshen R. S., Slominsky Yu. L., Kachkovsky O. D. Aggregation of squaraine dyes in deposited films // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. – 2017. – Vol. 15, No. 4. – P. 589–597.
62. Pavlenko O., Dmytrenko O., Kulish M., Gaponov A., Obernikhina N., Kachkovsky O., Ilchenko O., Bulavin L. Quantum Chemical Modeling of the Complexes of Squaraine Dyes with Carbon Nanoparticles: Graphene, Nanotube, Fullerene // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2020. – Vol. 65, No. 9. – P. 741–750.
63. Pavlenko O. L., Gaponov A. M., Lesiuk A. I., Pundyk I. P., Dmytrenko O. P., Kulish M. P., Kobzar P. Yu., Kurdiukov V. V., Kachkovskyy O. D. Electronic structure of the cyanine dye bases within the solvents and films // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. – 2019. – Vol. 17, No. 1. – P. 145–154.
64. Pavlenko O. L., Dmytrenko O. P., Kulish M. P., Sendiuk V. A., Obernikhina N. V., Prostota Ya. O., Kachkovsky O. D., Bulavin L. A. Electron structure and optical properties of conjugated systems in solutions // *Modern Problems of the Physics of Liquid Systems, Springer Proceedings in Physics*. – 2019. – Vol. 223. – P. 225–249.

65. Pavlenko E. L., Kulish M. P., Dmytrenko O. P., Zarytska A. M., Sendiuk V. A., Kachkovsky O. D. Electronic structure of C60 derivatives at π -conjugation breaking in models C60H2, C60-C2H4, C60-C5H7N, C60-C-(CH3)2 and C59 // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2018. – Vol. 117, No. 5. – P. 29–33.
66. Pavlenko E. L., Sendiuk V. A., Brusentsov V. A., Dmytrenko O. P., Kulish M. P., Obernihina N. V., Prostota Ya. O., Kachkovsky O. D., Brovarets V. S. Quantum-chemical study of acceptor properties of fullerene and its bridge derivatives // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. – 2018. – Vol. 16, No. 2. – P. 389–401.
67. Zarytska H. M., Brusentsov V. A., Pavlenko O. L., Dmytrenko O. P., Kulish M. P., Kachkovskiy O. D., Briks Iu. L. Electronic structure of the molecular system of the C60 fullerene with indopentamethinecyanine dye for cases of the stacking and covalent interactions // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. – 2017. – Vol. 15, No. 3. – P. 507–516.
68. Enculescu M., Matei E. Influence of metallic and semiconducting nanostructures on the optical properties of dye-doped polymer thin films // *Thin Solid Films*. – 2016. – T. 614. – C. 31-35.
69. Tarpani L., Latterini L. Effect of metal nanoparticles on the photophysical behaviour of dye—silica conjugates // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2014. – T. 13. – C. 884-890.
70. Rai V. N. et al. Surface enhanced absorption and transmission from dye coated gold nanoparticles in thin films // *Applied optics*. – 2012. – T. 51. – №. 14. – C. 2606-2615.
71. Amollo T. A. Metallic nanoparticles and hybrids of metallic nanoparticles/graphene nanomaterials for enhanced photon harvesting and charge transport in polymer and dye sensitized solar cells // *Heliyon*. – 2024.
72. Nawaz A. et al. Zinc oxide nanoparticles: Pathways to micropollutant adsorption, dye removal, and antibacterial actions-A study of mechanisms, challenges, and future prospects // *Journal of Molecular Structure*. – 2024. – C. 138545.

73. Gaur J. et al. Current trends: Zinc oxide nanoparticles preparation via chemical and green method for the photocatalytic degradation of various organic dyes //Hybrid Advances. – 2024. – T. 5. – C. 100128.
74. Naseem K. et al. Inorganic nanoparticles as a potential catalyst for the reduction of rhodamine B dye: a critical review //Inorganic Chemistry Communications. – 2024. – C. 112367.
75. Saputra A. M. A. et al. Synthesis, properties, and utilization of carbon quantum dots as photocatalysts on degradation of organic dyes: A mini review //Catalysis Communications. – 2024. – C. 106914.
76. Gautam A. et al. Recent trends in noble metal nanoparticles for colorimetric chemical sensing and micro-electronic packaging applications //Metals. – 2021. – T. 11. – №. 2. – C. 329.
77. Bujdák J. The effects of layered nanoparticles and their properties on the molecular aggregation of organic dyes //Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2018. – T. 35. – C. 108-133.
78. Gu Q., Yuan M., Ma S., Sun G. Structures and photoluminescence properties of organic-inorganic hybrid materials based on layered rare-earth hydroxides // J. Lumin. – 2017. – T. 192. – C. 1211.
79. Fleischmann C., Lievenbrück M., Ritter H. Polymers and dyes: developments and applications //Polymers. – 2015. – T. 7. – №. 4. – C. 717-746.
80. Nogueira A. F., Longo C., De Paoli M. A. Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives //Coordination Chemistry Reviews. – 2004. – T. 248. – №. 13-14. – C. 1455-1468.
81. Reisch A., Klymchenko A. S. Fluorescent polymer nanoparticles based on dyes: seeking brighter tools for bioimaging //Small. – 2016. – T. 12. – №. 15. – C. 1968-1992.
82. Lalevée J., Fouassier J. P. (ed.). Dyes and chromophores in polymer science. – John Wiley & Sons, 2015.

83. Sousa C. F. V. et al. Supramolecular dendrimer-containing layer-by-layer nanoassemblies for bioapplications: Current status and future prospects //Polymer Chemistry. – 2021. – T. 12. – №. 41. – C. 5902-5930.
84. Crintea A. et al. Dendrimers: advancements and potential applications in cancer diagnosis and treatment—an overview //Pharmaceutics. – 2023. – T. 15. – №. 5. – C. 1406.
85. Klajnert-Maculewicz B., Janaszewska A., Majecka A. Dendrimersomes: biomedical applications //Chemical Communications. – 2023. – T. 59. – №. 99. – C. 14611-14625.
86. Varma A. K. et al. Nanoscale Dendrimers in Targeted Drug Delivery: A Systematic Review //Lipid Based Nanocarriers for Drug Delivery. – 2024. – C. 305.
87. Mahjubin-Tehran M. et al. Dendrimer-Encapsulated Curcumin: Illuminating pathways to cancer treatment excellence //European Polymer Journal. – 2024. – C. 113358.
88. Rastogi V. et al. Dendrimer as nanocarrier for drug delivery and drug targeting therapeutics: a fundamental to advanced systematic review //International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. – 2024. – T. 73. – №. 4. – C. 310-332.
89. Moorthy H., Govindaraju T. Dendrimer architectonics to treat cancer and neurodegenerative diseases with implications in theranostics and personalized medicine //ACS Applied Bio Materials. – 2021. – T. 4. – №. 2. – C. 1115-1139.
90. Sarkar B. Micellar enhanced ultrafiltration in the treatment of dye wastewater: Fundamentals, state-of-the-art and future perspectives //Groundwater for Sustainable Development. – 2022. – T. 17. – C. 100730.
91. Yoshizawa M., Catti L. Aromatic micelles: Toward a third-generation of micelles //Proceedings of the Japan Academy, Series B. – 2023. – T. 99. – №. 1. – C. 29-38.
92. Gelamo, Emerson Luiz, and Marcel Tabak. "Spectroscopic studies on the interaction of bovine (BSA) and human (HSA) serum albumins with ionic

surfactants." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 56.11 (2000): 2255-2271.

93. Friedman, Mendel. "Analysis, nutrition, and health benefits of tryptophan." *International Journal of Tryptophan Research* 11 (2018): 1178646918802282.

94. Yamabe, Shinichi, Noriko Tsuchida, and Shoko Yamazaki. "How is vitamin B1 oxidized to thiochrome? Elementary processes revealed by a DFT study." *Organic & Biomolecular Chemistry* 19.20 (2021): 4529-4536.

95. Bubeshko, N. N., V. I. Stsiapura, and I. I. Stepuro. "Fluorescent properties of thiochrome in solvents of different polarity." *Journal of Applied Spectroscopy* 78 (2011): 337-343.

96. Cui, Yanyun, et al. "Plasmon-enhanced fluorescent sensor based on aggregation-induced emission for the study of protein conformational transformation." *Advanced Functional Materials* 29.10 (2019): 1807211.

97. Gigante V. et al. Liquid and solid functional bio-based coatings // *Polymers*. – 2021. – T. 13. – №. 21. – C. 3640.

98. Kumar S. et al. Recent development of biobased epoxy resins: a review // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2018. – T. 57. – №. 3. – C. 133-155.

99. Teacă C. A. et al. Natural Bio-Based Products for Wood Coating and Protection against Degradation: A Review // *BioResources*. – 2019. – T. 14. – №. 2.

100. Kunam P. K. et al. Bio-based materials for barrier coatings on paper packaging // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2024. – T. 14. – №. 12. – C. 12637-12652.

101. Navarro-Sánchez, J.; Argente-García, A. I.; Moliner-Martínez, Y.; Roca-Sanjuán, D.; Antypov, D.; Campíns-Falcó, P.; Rosseinsky, M. J.; Martí-Gastaldo, C. Peptide Metal–Organic Frameworks for Enantioselective Separation of Chiral Drugs. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 4294-4297.

102. Calva-Estrada S. J., Jiménez-Fernández M., Lugo-Cervantes E. Protein-based films: Advances in the development of biomaterials applicable to food packaging // *Food Engineering Reviews*. – 2019. – T. 11. – C. 78-92.

103. Zhou, J., Qian, T., Liu, J., Wang, M., Zhang, L., Yan, C. High-Safety All-Solid-State Lithium-Metal Battery with High-Ionic-Conductivity Thermoresponsive Solid Polymer Electrolyte // *Nano Lett.* – 2019. – T. 19. – № 5. – C. 3066-3073.
104. Zhao, R., Wu, Y., Liang, Z., Gao, L., Xia, W., Zhao, Y., Zou, R. Metal–Organic Frameworks for Solid-State Electrolytes // *Energy Environ. Sci.* – 2020. – T. 13. – № 9. – C. 2386-2403.
105. Vazquez, M., Liu, M., Zhang, Z., Chandresh, A., Kanj, A. B., Wenzel, W., Heinke, L. Structural and Dynamic Insights into the Conduction of Lithium-Ionic-Liquid Mixtures in Nanoporous Metal–Organic Frameworks as Solid-State Electrolytes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2021. – T. 13. – № 18. – C. 21166-21174.
106. Qian, Q., Asinger, P. A., Lee, M. J., Han, G., Mizrahi Rodriguez, K., Lin, S., Benedetti, F. M., Wu, A. X., Chi, W. S., Smith, Z. P. MOF-Based Membranes for Gas Separations // *Chem. Rev.* – 2020. – T. 120. – № 14. – C. 8161-8266.
107. Ehrling, S., Reynolds, E. M., Bon, V. et al. Adaptive Response of a Metal–Organic Framework Through Reversible Disorder–Disorder Transitions // *Nat. Chem.* – 2021. – T. 13. – № 7. – C. 568–574.
108. Schulte, Z. M., Rosi, N. L. MOFs Constructed from Biomolecular Building Blocks, Metal-Organic Frameworks in Biomedical and Environmental Field // Springer International Publishing – 2021. – T. 291. – № 3. – C. 291-320.
109. Zhu, L., Zong, L., Wu, X., Li, M., Wang, H., You, J., Li, C. Shapeable Fibrous Aerogels of Metal–Organic-Frameworks Templated with Nanocellulose for Rapid and Large-Capacity Adsorption // *ACS Nano* – 2018. – T. 12. – № 5. – C. 4462-4468.
110. Wisser, D., Wisser, F. M., Raschke, S., Klein, N., Leistner, M., Grothe, J., Brunner, E., Kaskel, S. Biological Chitin–MOF Composites with Hierarchical Pore Systems for Air-Filtration Applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – T. 54. – № 44. – C. 12588.

111. Zhang, Y., Fang, D., Liu, R., Zhao, S., Xiao, X., Wang, C., Cao, Y., Xu, W. Synthesis and Fluorescent pH Sensing Properties of Nanoscale Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Silk Fibroin Powder as Polymer Ligands // *Dyes Pigm.* – 2016. – T. 130. – № 2. – C. 129-137.
112. Katsoulidis, A. P., Park, K. S., Antypov, D., Martí- Gastaldo, C., Miller, G. J., Warren, J. E., Robertson, C. M., Blanc, F., Darling, G. R., Berry, N. G. Guest- Adaptable and Water- Stable Peptide- Based Porous Materials by Imidazolate Side Chain Control // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – T. 126. – № 3. – C. 197-202.
113. Anderson, S. L., Boyd, P. G., Gładysiak, A., Nguyen, T. N., Palgrave, R. G., Kubicki, D., Emsley, L., Bradshaw, D., Rosseinsky, M. J., Smit, B. Nucleobase Pairing and Photodimerization in a Biologically Derived Metal-Organic Framework Nanoreactor // *Nat. Commun.* – 2019. – T. 10. – № 6. – C. 1612.
114. Xing, Q.; Pan, Y.; Hu, Y.; Wang, L. Review of the Biomolecular Modification of the Metal-Organic Framework // *Front. Chem.* – 2020. – T. 642. – C. 1-10.
115. Rabone, J.; Yue, Y.-F.; Chong, S.; Stylianou, K.; Bacsá, J.; Bradshaw, D.; Darling, G.; Berry, N.; Khimyak, Y.; Ganin, A. An Adaptable Peptide-Based Porous Material // *Science.* – 2010. – T. 329. – C. 1053-1057.
116. Zhang, B.; Huang, J.; Liu, K.; Zhou, Z.; Jiang, L.; Shen, Y.; Zhao, D. Biocompatible Cyclodextrin-Based Metal–Organic Frameworks for Long-Term Sustained Release of Fragrances // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – T. 58. – C. 19767-19777.
117. Morris, W.; Briley, W. E.; Auyeung, E.; Cabezas, M. D.; Mirkin, C. A. Nucleic Acid–Metal Organic Framework (MOF) Nanoparticle Conjugates // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – T. 136. – C. 7261-7264.
118. Sontz, P. A.; Bailey, J. B.; Ahn, S.; Akif Tezcan, F. A Metal Organic Framework with Spherical Protein Nodes: Rational Chemical Design of 3D Protein Crystals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – T. 137. – C. 11598–11601.

119. Vaidhyathan, R.; Bradshaw, D.; Rebilly, J.-N.; Barrio, J. P.; Gould, J. A.; Berry, N. G.; Rosseinsky, M. J. A Family of Nanoporous Materials Based on an Amino Acid Backbone // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Т. 45. – С. 6495.
120. Katsoulidis, A. P.; Antypov, D.; Whitehead, G. F. S.; Carrington, E. J.; Adams, D. J.; Berry, N. G.; Darling, G. R.; Dyer, M. S.; Rosseinsky, M. J. Chemical Control of Structure and Guest Uptake by a Conformationally Mobile Porous Material // *Nature.* – 2019. – Т. 565. – С. 213-217.
121. Navarro-Sánchez, J.; Argente-García, A. I.; Moliner-Martínez, Y.; Roca-Sanjuán, D.; Antypov, D.; Campíns-Falcó, P.; Rosseinsky, M. J.; Martí-Gastaldo, C. Peptide Metal–Organic Frameworks for Enantioselective Separation of Chiral Drugs // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Т. 139. – С. 4294-4297.
122. Forrest, Stephen R. "Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques." *Chemical reviews* 97.6 (1997): 1793-1896.
123. Tian, Minquan, et al. "Search for squaraine derivatives that can be sublimed without thermal decomposition." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.17 (2002): 4370-4376.
124. Синтез барвника IOX
125. Liu, Junshan, et al. "Significant enhancement of the adhesion between metal films and polymer substrates by UV–ozone surface modification in nanoscale." *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.44 (2016): 30576-30582.
126. Ma, Kai, et al. "Oxidation mechanism of biomedical titanium alloy surface and experiment." *International Journal of Corrosion* 2020.1 (2020): 1678615.
127. Yeshchenko, Oleg A., et al. "Gold nanoparticle plasmon resonance in near-field coupled Au NPs layer/Al film nanostructure: dependence on metal film thickness." *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications* 29 (2018): 1-7.
128. Неймаш В. Б. та ін. Формування наночастинок срібла у гідрогелі ПВС–ПЕГ під дією опромінення електронами // *Український фізичний журнал.* – 2019. – №. 64, № 1. – С. 41-46.
129. <https://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>

130. Belyukh, Viktor, and B. Pavlyk. "The combined ellipsometric method of complete optical characterization of crystals. I. Determination of the orientation of the optical indicatrix." *Electronics and information technologies/Електроніка та інформаційні технології* 15 (2021).
131. Chen, Xiaodong, et al. "Langmuir–Blodgett patterning: a bottom–up way to build mesostructures over large areas." *Accounts of chemical research* 40.6 (2007): 393-401.
132. Park, Jin Young. *Nanomaterials fabrication and characterization using Langmuir monolayer and Langmuir-Blodgett films*. University of Houston, 2009.
133. Krakow, W., et al. "The growth of crystalline vapor deposited carbon-60 thin films." *Applied Physics A* 56 (1993): 185-192.
134. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople *Gaussian 03*, rev. B. 05, Pittsburgh, PA, pp. 12478, 2003.
135. autodock.scripps.edu
136. <https://www.pymol.org/>

137. A. Volkamer, D. Kuhn, F. Rippmann, i M. Rarey, «Dogsitescorer: A web server for automatic binding site prediction, analysis and druggability assessment», *Bioinformatics*, вип. 28, вип. 15, 2012, doi: 10.1093/bioinformatics/bts310.
138. Павленко, О. Л., et al. "Агрегація сквараїнових барвників у напорошених плівках." *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii* 15.4 (2017).
139. Mitchell, Michael J., et al. "Engineering precision nanoparticles for drug delivery." *Nature reviews drug discovery* 20.2 (2021): 101-124.
140. Niculescu, Adelina-Gabriela, and Alexandru Mihai Grumezescu. "Photodynamic therapy—an up-to-date review." *Applied Sciences* 11.8 (2021): 3626.
141. Lekha, D. Chandra, et al. "Review on silver nanoparticle synthesis method, antibacterial activity, drug delivery vehicles, and toxicity pathways: recent advances and future aspects." *Journal of Nanomaterials* 2021.1 (2021): 4401829.
142. Liang, Kangning, Kock-Yee Law, and David G. Whitten. "Multiple aggregation of surfactant squaraines in Langmuir-Blodgett films and in DMSO-water mixtures." *The Journal of Physical Chemistry* 98.50 (1994): 13379-13384.
143. Law, Kock Yee, and Cindy C. Chen. "Squaraine chemistry: effect of orientation on the aggregation of surfactant squaraines in Langmuir-Blodgett films." *The Journal of Physical Chemistry* 93.6 (1989): 2533-2538
144. Chen, Guo, et al. "A series of squaraine dyes: effects of side chain and the number of hydroxyl groups on material properties and photovoltaic performance." *Chemistry of Materials* 26.3 (2014): 1356-1364.
145. Zhu, Bi. *The Photophysical Properties of Squaraine Derivatives and Their Impact upon Photovoltaic Efficiencies*. Rochester Institute of Technology, 2014.
146. Tatsuura, Satoshi, et al. "Spin-coated films of squarylium dye J-aggregates exhibiting ultrafast optical responses." *Japanese Journal of Applied Physics* 39.8R (2000): 4782.
147. Chen, Guo, et al. "A series of squaraine dyes: effects of side chain and the number of hydroxyl groups on material properties and photovoltaic performance." *Chemistry of Materials* 26.3 (2014): 1356-1364.

148. Chen, Huijuan, Kock-Yee Law, and David G. Whitten. "Aggregation of amphiphilic squaraines at the air– water interface and in Langmuir– Blodgett films." *The Journal of Physical Chemistry* 100.14 (1996): 5949-5955.
149. Liang, Kangning, Kock-Yee Law, and David G. Whitten. "Multiple aggregation of surfactant squaraines in Langmuir-Blodgett films and in DMSO-water mixtures." *The Journal of Physical Chemistry* 98.50 (1994): 13379-13384.
150. Atahan-Evrenk, Sule. "Theoretical Study of the Structure and Binding Energies of Dimers of Zn (II)-Porphyrin Derivatives." *The Journal of Physical Chemistry A* 126.40 (2022): 7102-7109.
151. Chen, Guo, et al. "Optical and electrical properties of a squaraine dye in photovoltaic cells." *Applied Physics Letters* 101.8 (2012).
152. Topple, J. M., et al. "Tailoring the morphology and dewetting of an organic thin film." *The Journal of Physical Chemistry C* 115.1 (2011): 217-224.
153. Pu, Lyong Sun. "Femtosecond optical switches by squarylium dye J-aggregates films." *Optical Materials* 21.1-3 (2003): 489-493.
154. Verma, Harihar Nath, Praveen Singh, and R. M. Chavan. "Gold nanoparticle: synthesis and characterization." *Veterinary world* 7.2 (2014): 72.
155. Kojima, Chie, et al. "Design of photosensitive gold nanoparticles for biomedical applications based on self-consistent optical response theory." *The Journal of Physical Chemistry C* 115.39 (2011): 19091-19095.
156. Aminu, Nafiu, et al. "The influence of nanoparticulate drug delivery systems in drug therapy." *Journal of drug delivery science and technology* 60 (2020): 101961.
157. <https://xtb-docs.readthedocs.io/en/latest/index.html>
158. Kulinich, Andrii V., et al. "Structure and redox properties of polymethine dyes: Electrochemical and DFT/TD-DFT study." *Dyes and Pigments* 161 (2019): 24-33.
159. Простота, Я. О., et al. "Поліметинові барвники—похідні 7 N, N діалкіламінокумаринів."
160. Coates, E. "Aggregation of dyes in aqueous solutions." *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 85.8 (1969): 355-368.

161. Pavlenko, O., et al. "Quantum Chemical modeling of the complexes of squaraine dyes with carbon nanoparticles: Graphene, nanotube, fullerene." *Ukrainian journal of physics* 65.9 (2020): 741-741.
162. Haddon, R. C. "The fullerenes: powerful carbon-based electron acceptors." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences* 343.1667 (1993): 53-62.
163. Ghahghaey, Zohreh, Malak Hekmati, and Masoud Darvish Ganji. "Theoretical investigation of phenol adsorption on functionalized graphene using DFT calculations for effective removal of organic contaminants from wastewater." *Journal of Molecular Liquids* 324 (2021): 114777.
164. Würthner, Frank, Theo E. Kaiser, and Chantu R. Saha- Möller. "J- aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials." *Angewandte Chemie International Edition* 50.15 (2011): 3376-3410.
165. O. Nadtoka, P. Virych, V. Doroschuk, S. Lelyushok, V.Chumachenko, T. Bezugla, N. Kutsevol, *Appl. Nanosc.*, 1-8 (2021);
166. K. Ciepluch, K. Skrzyniarz, J. Zdańska, A. Barrios-Gumiel, J. Sánchez-Nieves, F. Mata, B. Maciejewska, Z. Drulis-Kawa, M. Bryszewska, M. Arabski, *J.Molec. Liq.*, 319, (2020); 114339.
167. Kim, Hyung Shik, and Dong Yun Lee. "Near-infrared-responsive cancer photothermal and photodynamic therapy using gold nanoparticles." *Polymers* 10.9 (2018): 961.
168. Azzaoui, Khalil, et al. "Synthesis of hydroxyapatite/polyethylene glycol 6000 composites by novel dissolution/precipitation method: optimization of the adsorption process using a factorial design: DFT and molecular dynamic." *BMC chemistry* 17.1 (2023): 150.
169. Kotera, Akira, et al. "Dipole moments of polyethylene glycol diethyl ethers." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 35.5 (1962): 797-801.
170. Павленко, О. Л., et al. "Електронна структура основ ціанінових барвників у розчинах і плівках." *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii* 17.1 (2019).

171. Adekoya, Oluwasegun Chijioke, et al. "Density functional theory interaction study of a polyethylene glycol-based nanocomposite with cephalexin drug for the elimination of wound infection." *ACS omega* 7.38 (2022): 33808-33820.
172. Pinzaru, Iulia, et al. "Stable PEG-coated silver nanoparticles—A comprehensive toxicological profile." *Food and Chemical Toxicology* 111 (2018): 546-556.
173. Stasyuk, Nataliya, et al. "Synthesis, catalytic properties and application in biosensorics of nanozymes and electronanocatalysts: A review." *Sensors* 20.16 (2020): 4509.
174. Vila, Ana, et al. "Transport of PLA-PEG particles across the nasal mucosa: effect of particle size and PEG coating density." *Journal of Controlled Release* 98.2 (2004): 231-244.
175. Pasut, Gianfranco, and Francesco M. Veronese. "State of the art in PEGylation: the great versatility achieved after forty years of research." *Journal of controlled release* 161.2 (2012): 461-472.
176. Chuang, Chi- Hung, and Yit- Tsong Chen. "Raman scattering of L- tryptophan enhanced by surface plasmon of silver nanoparticles: vibrational assignment and structural determination." *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering* 40.2 (2009): 150-156.
177. Lee, Kuang-Che, et al. "Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance." *Surface and Coatings Technology* 202.22-23 (2008): 5339-5342.
178. Hssain, Ala Hamd, et al. "Structural and spectroscopic study of L-tryptophan dimer state using DFT and MD: computational and experimental analysis." *Journal of Molecular Structure* (2025): 141582.
179. Cheng, Landi, Cody Bulmer, and Argyrios Margaritis. "Characterization of novel composite alginate chitosan-carrageenan nanoparticles for encapsulation of BSA as a model drug delivery system." *Current drug delivery* 12.3 (2015): 351-357.
180. Mazzilli, Mariana Ribeiro Farah, et al. "Polyelectrolytic BSA nanoparticles containing silicon dihydroxide phthalocyanine as a promising candidate for drug

delivery systems for anticancer photodynamic therapy." *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 31.11 (2020): 1457-1474.

181. Kongot, Manasa, et al. "Potent drug candidature of an ONS donor tethered copper (II) complex: Anticancer activity, cytotoxicity and spectroscopically approached BSA binding studies." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 212 (2019): 330-342.

182. Hsu, Wei-Hsiang, et al. "Developing targeted drug delivery carriers for breast cancer using glutathione-sensitive doxorubicin-coupled glycated bovine serum albumin nanoparticles." *International Journal of Biological Macromolecules* 249 (2023): 126114.

183. Shang, Li, et al. "pH-dependent protein conformational changes in albumin: gold nanoparticle bioconjugates: a spectroscopic study." *Langmuir* 23.5 (2007): 2714-2721.

184. Gaponov, A. M., et al. "Molecular heteroassociation in films of thiochrome and tryptophan." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 768.3 (2024): 71-77.

185. Kuhar, Nikki, Sanchita Sil, and Siva Umopathy. "Potential of Raman spectroscopic techniques to study proteins." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 258 (2021): 119712.

186. Goncharenko, N. A., et al. "Understanding prodrugs: complexation in aqueous solutions of doxorubicin, bovine serum albumin and gold nanoparticles." *Applied Nanoscience* 10 (2020): 2941-2949.

187. N. A. Goncharenko et al., *App.Nanosci.* 9 (5), 825 (2019).

188. Swart, Marcel, et al. " π - π stacking tackled with density functional theory." *Journal of molecular modeling* 13 (2007): 1245-1257.

189. Chen, Tao, Meixiu Li, and Jingquan Liu. " π - π stacking interaction: a nondestructive and facile means in material engineering for bioapplications." *Crystal Growth & Design* 18.5 (2018): 2765-2783.

190. Compagnon, Isabelle, et al. "Permanent electric dipole and conformation of unsolvated tryptophan." *Journal of the American Chemical Society* 123.34 (2001): 8440-8441.
191. Hazra, Chanchal, Tuhin Samanta, and Venkataramanan Mahalingam. "A resonance energy transfer approach for the selective detection of aromatic amino acids." *Journal of Materials Chemistry C* 2.47 (2014): 10157-10163.
192. Nelson, D. L., & Cox, M. M. (2017). *Lehninger principles of biochemistry* (7th ed.). W.H. Freeman.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

A.M. Gaponov, O.L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, A.S. Ryzhkova, A.I. Lesiuk, N.V. Obernikhina, B. Łuszczynska, O.D. Kachkovsky, "Molecular heteroassociation in films of thiochrome and tryptophan", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 768, no. 3, pp. 1–7, 2023. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2257515>

2. **A.M. Gaponov**, O.P. Pavlenko, M.P. Kulish, O.P. Dmytrenko, A.I. Lesiuk, A.P. Onanko, N.V. Obernikhina, V.B. Neimash, "Перебудова електронної структури плівок триптофану за його взаємодії з наночастинками Ag, вкритими поліетиленгліколем", *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, vol. 21, no. 3, pp. 495–503, 2023. <https://www.imp.kiev.ua/nanosys/ua/articles/index.html>

3. **A.M. Gaponov**, A.S. Ryzhkova, O.L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, A.I. Lesiuk, N.V. Obernikhina, B. Łuszczynska, O.D. Kachkovsky, "Spectral features of films of bovine serum albumin with thiochrome", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 768, no. 3, pp. 1–6, 2024. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2355394>

4. **A.M. Gaponov**, O.L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, T.M. Pinchuk-Rugal, T.O. Busko, T.Yu. Nikolaienko, V.B. Neimash, O.D. Kachkovsky, "Spectral Properties of Thin Films of Squaraine Dyes, Deposited on Silver and Gold Nanoparticles", in *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications*, Springer Proceedings in Physics, vol. 297, pp. 339–354, 2023. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_22

праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Y.A. Onanko, D.V. Charnyi, A.P. Onanko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, T.M. Pinchuk-Rugal, **A.M. Gaponov**, A.A. Kuzmych, P.P. Ilyin "Adsorption mechanical spectroscopy of nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinyl chloride, polyethylene, foam polystyrene", Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface". (October 19-20, Kyiv, Ukraine), p.131, 2022.

2. **A.M. Gaponov**, O.L. Pavlenko, " Quantum chemical portrait of thiochrome and tryptiphan", 10th International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022). (August 25-27, Lviv, Ukraine), p. 495, 2022.

3. **A.M. Гапонов**, О.Л. Павленко, М.П. Куліш, О.П. Дмитренко, В.В. Шлапацька, "Радіаційна модифікація електроопору багат шарових вуглецевих нанотрубок" Збірник матеріалів конференції, Ювілейна конференція «30 років Інституту електронної фізики НАН України». (21-23 вересня 2022 р., Ужгород, Україна), с. 148, 2022.
http://www.iep.org.ua/content/conferenc/30iep2022/files/proc_conf_iep30.pdf

4. A.P. Onanko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, T.M. Pinchuk-Rugal, O.L. Pavlenko, V.M. Popruzhko, **A.M. Gaponov**, P.P. Ilyin, "Mechanical spectroscopy, indicator surface of anelastic-elastic properties of Ti alloys, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes and polyamide, polyvinylchloride, polyethylene, porosity polystyrene", Proceedings of 20th International conference on experimental mechanics: applications in materials science, engineering and biomechanics (ICEM20). (2.07.-7.07.2023, Portugal, Porto), p. 263–264, 2023.

https://paginas.fe.up.pt/~icem20/proceedings_icem20/

5. A. P. Onanko, S. V. Marysyk, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish, T. M. Pinchuk-Rugal, V. M. Popruzhko, **A. M. Gaponov**, L. I. Kurochka,

"Mechanical spectroscopy of SiO₂, radiation functionalized nanocomposites of polyamide, polyethylene, polyvinylchloride and multiwalled carbon nanotubes", XXIV International conference for students, PhD students and young scientists "Modern chemistry problems". (17-19.05.2023, Kyiv, Ukraine), p. 140–141, 2023. <https://zenodo.org/records/8127601>

6. **A.M. Gaponov**, O.L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, A.P. Naumenko, A.D. Kachkovsky, "How does the fullerene C₇₀ feel the presence of a dye with donor electrons?", International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023). (August 16-19, 2023, Bukovel, Ukraine), p. 191, 2023.

додткові праці за темою дисертації:

1. **A. Gaponov**, O. Pavlenko, O. Dmytrenko, M. Kulish, "Optical properties of films of carbon nanostructures with dye photosensitizers for photodynamic therapy", Медична фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології. Науковий збірник. Випуск 11. За матеріалами XI Міжнародної конференції (Київ, 25–27 вересня, 2024), pp. 220-224. DOI: 10.17721/3041-1491/2024.11-27V.A.

2. A. Ryzhkova, **A. Gaponov**, O. Pavlenko, O. Dmytrenko, A. Momot, "Computer simulation of complexation of bovine serum albumin with thiochrome dye", Медична фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології. Науковий збірник. Випуск 11. За матеріалами XI Міжнародної конференції (Київ, 25–27 вересня, 2024), pp. 214–219. DOI: 10.17721/3041-1491/2024.11-27V.A.

8. M.A. Aliksandrov, T.M. Pinchuk-Rugal, O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, A.I. Misiura, **A.M. Gaponov**, V.M. Popruzhko, V.V. Shlapatska, "Radiation functionalization of polyethylene glycol films with multiwall carbon nanotubes", Journal of Nano-and Electronic Physics, vol. 13, no. 5, pp. 05029-1 – 05029-5, 2021. DOI: 10.21272/jnep.13(5).05029

9. M.A. Aliksandrov, **A.M. Gaponov**, T.M. Pinchuk-Rugal, O.P. Dmytrenko, A. Naumenko, V.M. Popruzhko, M.P. Kulish, "Conjugate Formation in Films of Polyethylene Glycol and Polypropylene Glycol Nanocomposites with MultiWall Carbon Nanotubes", in *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications*, Springer Proceedings in Physics, vol. 264, pp. 143–152, 2021. DOI: 10.1007/978-3-030-74800-5_9