

TPPS₄ molekulių nanostruktūrų saviorganizacija į didelius „jūros ežių“ tipo agregatus

Self-assembly of TPPS₄ molecular nanostructures into the giant “sea urchin” type aggregates

Marijus Plečkaitis^{1,2,3}, Fayez Habach⁴, Lukas Kontenis^{2,5}, Gábor Steinbach^{6,7,8}, Greta Jarockytė^{1,2,3}, Agnė Kalnaitytė², Ildikó Domonkos⁹, Parveen Akhtar⁹, Mehdi Alizadeh², Saulius Bagdonas², Vitalijus Karabanovas^{1,2,10}, Győző Garab^{8,9,11}, Ričardas Rotomskis^{1,2}, Virginijus Barzda^{2,4,12}

¹Biomedicininės fizikos laboratorija, Nacionalinis vėžio institutas, P. Baublio g. 3B, LT-08406, Vilnius

²Lazerinių tyrimų centras, Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas, Saulėtekio al. 10, LT-10223, Vilnius

³Gyvybės mokslų centras, Vilniaus universitetas, Saulėtekio al. 7, LT-10257, Vilnius

⁴Cheminių ir fizinių mokslų fakultetas, Toronto Misisogos universitetas, Misisogos kl. 3359, Misisoga, L5L IC6, Kanada

⁵„Light Conversion“, Keramikų g. 2B, LT-10233, Vilnius

⁶Laštelių vaizdinimo laboratorija, Biologinių tyrimų centras, Eötvös Loránd tyrimų tinklas, Temesvári g. 62, 6726 Segedas, Vengrija

⁷Biofizikos institutas, Biologinių tyrimų centras, Eötvös Loránd tyrimų tinklas, Temesvári g. 62, 6726 Segedas, Vengrija

⁸Biofotonika Research and Development Ltd., Dózsa g. 7, Segedas 6720, Vengrija

⁹Augalų biologijos institutas, Biologinių tyrimų centras, Eötvös Loránd tyrimų tinklas, Temesvári g. 62, 6726 Segedas, Vengrija

¹⁰Chemijos ir bioinžinerijos fakultetas, Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, LT-10223, Vilnius

¹¹Fizikos departamentas, Mokslų fakultetas, Ostravas universitetas, Chittusioho 10, CZ-710 00 Ostrava, Čekija

¹²Fizikos fakultetas, Toronto universitetas, Šv. Jurgio g. 60, Torontas, M5S 1A7, Kanada

marijus.pleckaitis@nvi.lt

Spontaninė molekulinė saviorganizacija lemia tvarkių agregatų formavimąsi. Ji atlieka esminę rolę abiogenezeje. Tai natūralus procesas, kuriam vykstant iš paprastų organinių junginių ėmė formuotis gyvybė [1].

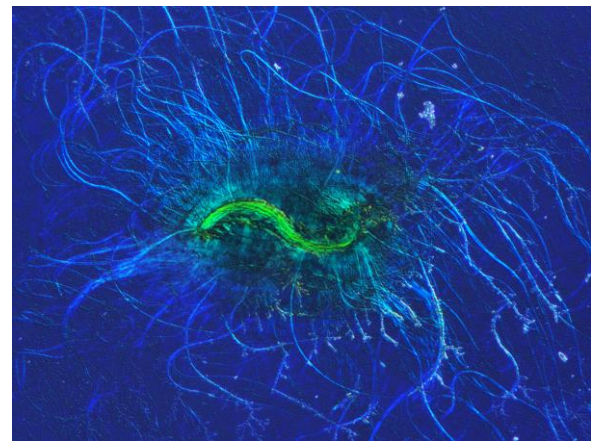
Mezo-tetra(4-sulfonatofenil)porfinas (TPPS₄) plačiai tiriama dėl gebėjimo formuoti nekovalentines supramolekulinės struktūras [2,3]. Visgi TPPS₄ molekulių saviorganizacijos principai į kompleksiškas, hierarchines mikrostruktūras nėra aiškiai suprantami, tad ir tapo mūsų tyrimo tikslu.

Išskirtiniai, kelių šimtų mikrometrų dydžio, jūros ežių primenantys TPPS₄ agregatai (GSU, *angl.* „giant sea urchin“) suformuoja centrinę, vamzdinę šerdį, kuri pasidengia radialiai besikerojančiais filamentais (1 pav.). Pastarieji, šerdies paviršiaus atžvilgiu, yra orientuoti įvairiais kampais, ir nors patys nesišakoja, gali pintis tarpusavyje bei formuoti filamentų pluoštus.

Pasitelkdami fluorescencinę spektrinės skyros mikroskopiją parodėme, jog tiek GSU centrinė šerdis, tiek filamentai pasižymi TPPS₄ J- ir H-agregatams būdingomis spektrinėmis juostomis (nors šerdies fluorescencija (FL) buvo gesinama, filamentai demonstravo didelio intensyvumo FL). Kita vertus, pastebėjome, jog išdžiovinus agregatą, filamentų FL intensyvumas ima mažėti, o šerdis savo ruožtu paveikiama mažiau ir išlaiko santykinai intensyvesnę fluorescenciją. Fluorescencija detektuoto linijinio dichrozmo (FDLD) mikroskopija atskleidė, jog J-agregatų sugerties dipoliai yra orientuoti išilgai filamentų ašiai. Lygindami FDLD ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos rezultatus nustatėme, jog centrinė šerdis sudaryta iš daugiasluoksnių kaspinių, kurie besisukdami aplink centrinę ašį, formuoja vamzdį.

Poliarimetrine antros-harmonikos generacijos (SHG) ir trečios-harmonikos generacijos (THG) mikroskopija užfiksuoti intensyvūs signalai filamentuose ir nustatyta, kad netiesiniai dipoliai yra orientuoti lygiagrečiai filamentų ašiai. Tačiau dėl panašios į centrosimetrinę

struktūros, centrinė šerdis turėjo labai silpną SHG signalą. Itin didelis chiralinis netiesinis jautrumas (*angl.* „chiral nonlinear susceptibility“) indikuoja tai, jog filamentai formuojasi spirale. Tyrimų metu parodėme, jog TPPS₄ molekulės suformuoja skirtingo tipo agregatus – nanovamzdelius ir nanogranulinius agregatus. Šiems besijungiant tarpusavyje, išauga GSU tipo agregatai – sudėtingų biologinių struktūrų prototipai – kurios galima pritaikyti netiesinėje mikroskopijoje.



1 pav. TPPS₄ GSU agregatas, gautas DIC mikroskopija

Reikšminiai žodžiai: Mezo-tetra(4-sulfonatofenil)porfinų (TPPS₄) agregatai, saviorganizacija, nanostruktūros, harmonoforai, poliarimetrinė antros harmonikos generacijos mikroskopija, trečios harmonikos generacijos mikroskopija.

Literatūra

- [1] S. Tirard, in *Encyclopedia of Astrobiology* (Eds.: R. Amils, M. Gargaud, J. Cernicharo Quintanilla, H.J. Cleaves, W.M. Irvine, D. Pinti, M. Viso), Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**, pp. 1–1.
- [2] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4128–4139.
- [3] N. C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1528–1538.