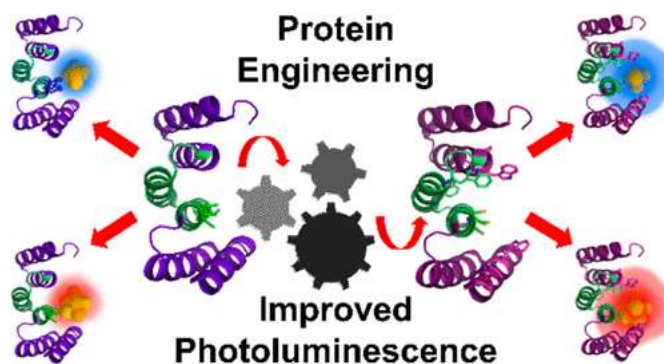




PRESS RELEASE

10.01.2022

A boost to the optical properties of gold nanoclusters by designed proteins



Protein engineering for the synthesis of highly photoluminescent protein-stabilized gold nanoclusters. Credit: Aitziber Cortajarena, Juan Cabanillas.

- **A collaboration between Juan Cabanillas (IMDEA Nanociencia) and Aitziber L. Cortajarena (CIC biomaGUNE) groups explores the potential of coordination proteins in the emission properties of gold nanoclusters.**
- **The emission mechanisms are still to be explored, opening an exciting avenue towards emitting and sensing biocompatible devices.**

Madrid, January 10th 2022. Gold nanoclusters are groups of a few gold atoms with interesting photoluminescent properties. The features of gold nanoclusters depend not only on their structure, but their size and also by the ligands coordinated to them. These inorganic nanomaterials have been used in sensing, biomedicine and optics and their coordination with biomolecules can endow multiple capabilities in biological media. A research collaboration between the groups of Dr. Juan Cabanillas, Research Professor at IMDEA Nanociencia and Dr. Aitziber L. Cortajarena, Ikerbasque Professor and Principal Investigator at CIC biomaGUNE have explored the use of natural proteins to grow gold nanoclusters, resulting in hybrid bionanomaterials with tunable photoluminescent properties and with a plethora of potential applications.

The nanoclusters –with less than 2 nm in size- differentiate from larger nanoparticles (plasmonic) since they present discrete energy levels coupled optically. The groups of amino acids within the proteins coordinate the gold atoms and allow the groups to be arranged around the gold nanocluster, facilitating the stabilization and adding an extra level of tailoring. These nanoclusters have interesting energy harvesting features. Since the discrete energy levels are optically coupled, the absorption of a photon leads



to promotion of an electron to higher levels, which can trigger a photophysical process or a photochemical reaction.

The results by Cabanillas and Cortajarena groups, published in *Advanced Optical Materials* and *Nano Letters*, explore the origin of the photoluminescence in protein-designed gold nanoclusters and shed light into **the strong influence of environmental conditions on the nature of luminescence**. Nanocluster capping by two types of amino acids (histidine and cysteine) allow for **changing the emission spectral range from blue to red**, paving the way to tune the optical properties by an appropriate ligand choice. The nature of emission is also changed with capping, **from fluorescence to phosphorescence**, respectively. The synergistic protein-nanocluster effects on emission are still not clear, and the groups at IMDEA Nanociencia and CIC biomaGUNE are working to elucidate the mechanisms behind. There are potential applications for the aforementioned nanoclusters, in solid state as active medium in laser cavities. Optical gain properties from these nanoclusters are yet to be demonstrated, which could pave the way to a new generation of potentially interesting laser devices. As the combination of gold plus proteins is potentially biocompatible, many potential applications in biomedicine can also be envisaged.

A related publication of the groups in *Nano Letters* demonstrates that the insertion of tryptophans, amino acids with high electron density, in the vicinity of the nanocluster boosts its photoluminescence quantum efficiency up to 40% in some cases, values relevant for solid state light emission applications. Researchers also observed an antenna effect: the tryptophans can absorb light in a discrete manner and transfer the energy to the cluster. This effect has interest for energy harvesting and for sensing purposes as well.

The proteins through the biocapping enable the synthesis of the nanoclusters and largely improve their quantum efficiency. “The photoluminescence quantum efficiency is largely improved when using the biocapping” Dr. Cabanillas says. He believes this research work means “a new field opening for the tuning of optical properties of nanoclusters through protein engineering, and much work is ahead for the understanding of the amplification mechanism”. Dr. Cortajarena emphasizes “we have already demonstrated the great potential of engineered photoluminescent protein-nanocluster in biomedical and technological fields, and understanding the fundamental emission mechanisms is pivotal for future applications”. A variety of further applications include biosensors, as the protein admits functionalization with recognition molecules, energy harvesting, imaging and photodynamic therapies. Further work is ahead this opening avenue for photophysics research.

This research is a collaboration led by Dr. Juan Cabanillas and Dr. Aitziber L. Cortajarena research groups at IMDEA Nanociencia and CIC biomaGUNE, with contributions from researchers at the Diamond Light Source Ltd. and DIPC. It has been cofounded by the projects AMAPOLA, NEMAT2D, FULMATEN, Atracción de Talento from Comunidad de Madrid and the Severo Ochoa Centre of Excellence award to IMDEA Nanociencia. CIC biomaGUNE acknowledges support by the projects ERC-ProNANO, ERC-NIMM, ProTOOLS and the Maria de Maeztu Units of Excellence Program.



Keywords: protein scaffolds, protein engineering, protein-metal hybrids, photophysics, light emission

References:

Lopez-Martinez, E., Gianolio, D., Garcia-Orrit, S., Vega-Mayoral, V., Cabanillas-Gonzalez, J., Sanchez-Cano, C., Cortajarena, A. L., Tuning the Optical Properties of Au Nanoclusters by Designed Proteins. Adv. Optical Mater. 2021, 2101332. DOI: [10.1002/adom.202101332](https://doi.org/10.1002/adom.202101332)

Antonio Aires, Ahmad Sousaraei, Marco Möller, Juan Cabanillas-Gonzalez, and Aitziber L. Cortajarena. Boosting the Photoluminescent Properties of Protein-Stabilized Gold Nanoclusters through Protein Engineering. Nano Letters 2021 21 (21), 9347-9353. DOI: [10.1021/acs.nanolett.1c03768](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c03768)

Contact at IMDEA Nanociencia

Dr. Juan Cabanillas

juan.cabanillas@imdea.org

<https://nanociencia.imdea.org/organic-photophysics-and-photonics/group-home>

IMDEA Nanociencia Outreach Office

divulgacion.nanociencia@imdea.org

+34 91 299 87 12

Twitter: @imdea_nano

Facebook & Instagram: @imdeananociencia

Contact at CIC biomaGUNE

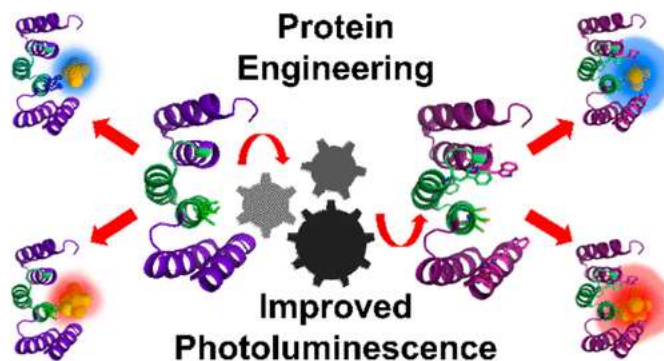
Naiara Laespada - Strategic Activities & Communications

Tel: 606 31 91 87

Source: IMDEA Nanociencia



Un impulso a las propiedades ópticas de los *nanoclusters* de oro mediante proteínas diseñadas



Síntesis de nanoclústeres de oro altamente fotoluminiscentes estabilizados mediante proteínas. Imagen: Aitziber Cortajarena, Juan Cabanillas.

- Una colaboración entre los grupos Juan Cabanillas (IMDEA Nanociencia) y Aitziber L. Cortajarena (CIC biomaGUNE) explora el potencial de las proteínas de coordinación en las propiedades de emisión de nanoclústeres de oro.
- Los mecanismos de emisión están aún por explorar, abriendo una emocionante vía hacia los dispositivos biocompatibles de emisión y detección.

Madrid, 10 de enero 2022. Los nanoclústeres de oro son grupos de unos pocos átomos (nanocúmulos) del elemento oro, con interesantes propiedades fotoluminiscentes. Las características de los nanoclústeres de oro dependen no solamente de su estructura, sino también de su tamaño y también de los ligandos coordinados con ellos. Estos nanomateriales inorgánicos se han utilizado en la detección, la biomedicina y la óptica, y su coordinación con las biomoléculas puede dotarles de múltiples capacidades en medios biológicos. Una investigación colaborativa entre los grupos del Dr. Juan Cabanillas en IMDEA Nanociencia y la Dr. Aitziber L. Cortajarena en CICbiomaGUNE ha explorado el uso de proteínas naturales para cultivar nanoclústeres de oro, dando como resultado bionanomateriales híbridos con propiedades fotoluminiscentes sintonizables y con una plétora de potenciales aplicaciones.

Los nanoclústeres -con menos de 2 nm de tamaño- se diferencian de las nanopartículas más grandes (plasmónicas) ya que presentan niveles discretos de energía acoplados ópticamente. Los grupos de aminoácidos (proteínas) establecen vínculos con los átomos de oro y permiten que los grupos se organicen alrededor del nanoclúster de oro, facilitando la estabilización y agregando un nivel adicional de customización (fotoluminiscencia). Estos nanoclústeres tienen interesantes características de recolección



de energía. Dado que los niveles de energía discretos están acoplados ópticamente, la absorción de un fotón conduce a la promoción de un electrón a niveles más altos, lo que puede desencadenar un proceso fotofísico o una reacción fotoquímica.

Los resultados de los grupos Cabanillas y Cortajarena, publicados en *Advanced Optical Materials* y *Nano Letters*, exploran el origen de la fotoluminiscencia en nanoclústeres de oro diseñados por proteínas y arrojan luz sobre la fuerte influencia del entorno sobre la naturaleza de la luminiscencia. El **recubrimiento de los nanoclústeres de oro por dos tipos de aminoácidos distintos (histidina y cisteína) permite cambiar el rango espectral de emisión, de azul a rojo**, lo que allana el camino hacia la customización de las propiedades ópticas mediante una apropiada elección del ligando. **La naturaleza de la emisión también cambia con el recubrimiento**, de la fluorescencia a la fosforescencia, respectivamente. Los efectos sinérgicos proteína-nanoclúster en la emisión aún no están completamente claros, y los grupos de investigación en IMDEA Nanociencia y CIC biomaGUNE están trabajando para elucidar los mecanismos responsables. Existen potenciales aplicaciones para los nanoclústeres mencionados, en estado sólido como medios activos en cavidades láser. Las propiedades de ganancia óptica están todavía por demostrar, lo que podría constituir un camino hacia una nueva generación de interesantes dispositivos láser. Dado que la combinación de oro más proteínas es potencialmente biocompatible, se pueden prever también una multitud de posibles aplicaciones en biomedicina.

Una trabajo relacionado, publicado en *Nano Letters*, demuestra que la inserción de triptófanos, aminoácidos muy pequeños con alta densidad de electrones, en las cercanías del nanocúmulo aumenta su eficiencia cuántica de fotoluminiscencia hasta un 40% en algunos casos, valores relevantes para aplicaciones de emisión de luz de estado sólido. Los investigadores también observaron un efecto de antena: los triptófanos pueden absorber la luz de manera discreta y transferir la energía al cúmulo. Este efecto tiene interés para la recolección de energía y también con fines de detección.

Las proteínas mediante el bio-recubrimiento permiten la síntesis de nanoclústeres y mejoran notablemente su eficiencia cuántica. "La eficiencia cuántica se mejora en gran medida cuando se utiliza el bio-recubrimiento", dice el Dr. Cabanillas. Él cree que este trabajo de investigación significa "la apertura de un nuevo campo para el ajuste de las propiedades ópticas de los nanoclusters a través de la ingeniería de proteínas, y queda mucho trabajo por delante para la comprensión del mecanismo de amplificación". La Dra. Cortajarena enfatiza "se ha demostrado ya un gran potencial de los materiales fotoluminiscentes proteína+nanoclúster en los campos biomédicos y tecnológicos, y un completo entendimiento de los mecanismos de emisión es fundamental para las futuras aplicaciones". Una variedad de aplicaciones adicionales son imaginables, como biosensores, ya que la proteína admite la funcionalización con moléculas de reconocimiento, y en la recolección de energía, imagen médica y terapias fotodinámicas. Queda mucho trabajo por delante de este trabajo pionero en el campo de la investigación fotofísica.

Esta investigación es una colaboración liderada por los grupos de investigación del Dr. Juan Cabanillas y la Dra. Aitziber L. Cortajarena en IMDEA Nanociencia y CIC-biomaGUNE, respectivamente, con la contribución de investigadores en Diamond Light Source Ltd., y DIPC. Ha sido cofinanciada por los proyectos NEMAT2D, FULMATEN, AMAPOLA y Atracción de Talento de la Comunidad de Madrid y el premio Centro de Excelencia Severo Ochoa a IMDEA Nanociencia. El CIC biomaGUNE agradece el apoyo de los proyectos ERC-ProNANO, ERC-NIMM, ProTOOLS y el Programa Unidades de Excelencia María de Maeztu.



Palabras clave: bioquímica, fotofísica, emisión de luz

Referencias

Lopez-Martinez, E., Gianolio, D., Garcia-Orrit, S., Vega-Mayoral, V., Cabanillas-Gonzalez, J., Sanchez-Cano, C., Cortajarena, A. L., Tuning the Optical Properties of Au Nanoclusters by Designed Proteins. Adv. Optical Mater. 2021, 2101332. DOI: [10.1002/adom.202101332](https://doi.org/10.1002/adom.202101332)

Antonio Aires, Ahmad Sousaraei, Marco Möller, Juan Cabanillas-Gonzalez, and Aitziber L. Cortajarena. Boosting the Photoluminescent Properties of Protein-Stabilized Gold Nanoclusters through Protein Engineering. Nano Letters 2021 21 (21), 9347-9353. DOI: [10.1021/acs.nanolett.1c03768](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c03768)

Contacto en IMDEA Nanociencia

Dr. Juan Cabanillas

juan.cabanillas@imdea.org

<https://nanociencia.imdea.org/organic-photophysics-and-photonics/group-home>

Oficina de Comunicación y Divulgación en IMDEA Nanociencia

divulgacion.nanociencia@imdea.org

+34 91 299 87 12

Twitter: @imdea_nano

Facebook & Instagram: @imdeananociencia

Contacto en CIC biomaGUNE

Naiara Laespada - Strategic Activities & Communications

Tel: 606 31 91 87

Fuente: IMDEA Nanociencia