

УДК 535.34+544.77

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА С ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ

Н.В. БЕЛЬКО, М.П. САМЦОВ, Г.А. ГУСАКОВ, А.П. ЛУГОВСКИЙ,  
А.А. ЛУГОВСКИЙ, В.А. ПАРХОМЕНКО, Е.С. ВОРОПАЙ

*НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ, Республика Беларусь*

*Поступила в редакцию 14 ноября 2018*

**Аннотация.** Разработан метод получения комплексов ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза с молекулами индотрикарбоданинового красителя. Показано, что на процесс комплексообразования влияют условия термической обработки наноалмазов. Наиболее эффективное взаимодействие с красителем проявляется для ультрадисперсных алмазов, отожженных в вакууме при 750 °С. Процесс образования комплексов изучен методом оптической спектроскопии в видимой и инфракрасной областях.

*Ключевые слова:* ультрадисперсные алмазы, полиметиновые красители, оптическая спектроскопия.

**Abstract.** A method to create complexes of detonation nanodiamonds with molecules of an indotricarbocyanine dye was developed. The process of complex formation was shown to depend on the nanodiamond annealing conditions. Nanodiamonds that were vacuum annealed at 750 °C display the most effective interaction with the dye molecules. Formation of the complexes was studied with the aid of optical spectroscopy in the visible and infrared regions.

*Keywords:* nanodiamonds, polymethine dyes, optical spectroscopy.

**Doklady BGUIR. 2018, Vol. 117, No. 7, pp. 101-105**

**Optical properties of the complexes of detonation nanodiamonds with an indotricarbocyanine dye**

**N.V. Belko, M.P. Samtsov, G.A. Gusakov, A.P. Lugovski,**

**A.A. Lugovski, V.A. Parkhomenko, E.S. Voropay**

### Введение

Ультрадисперсные алмазы (УДА) представляют собой наноматериал, отличающийся инертностью, низкой токсичностью и биосовместимостью [1]. УДА обладают развитой поверхностью, причем ее функциональным составом можно управлять. В связи с этим предпринимаются попытки использования УДА для визуализации биологических процессов *in vivo* и направленной доставки лекарственных препаратов [2]. Для эффективной оптической диагностики в биомедицине требуются агенты, обладающие полосами поглощения и люминесценции в области наибольшей прозрачности биологических тканей.

Спектральные свойства УДА не удовлетворяют этим требованиям. Получение люминесцентных УДА является возможным, однако данный процесс сопряжен с технологическими трудностями [2]. В связи с этим интерес представляют комплексы детонационных наноалмазов с молекулами органических красителей. В таких комплексах УДА обеспечивают селективность накопления и инертность, а молекулы красителя – требуемые оптические свойства. Комплексы можно получать без применения сложных методик, а разнообразие и возможность модификации органических красителей позволяет

синтезировать их комплексы с УДА со спектрально-люминесцентными свойствами, подходящими для конкретного применения.

В данной работе в качестве объекта для взаимодействия с наноалмазами выбран индотрикарбощианиновый краситель. Его полосы поглощения и флуоресценции расположены в спектральной области наибольшей прозрачности биологических тканей, а гидрофобный характер красителя способствует устойчивости его комплексов с УДА в водных средах.

### Методика

Индотрикарбощианиновый краситель относится к классу симметричных катионных полиметиновых красителей (рис. 1). Он не растворяется в воде при нормальных условиях, однако получение его водных растворов все же возможно. Порошок красителя помещают в воду и обрабатывают ультразвуком (частота 35 кГц, мощность 60 Вт). Согласно спектру поглощения, часть молекул красителя переходит в растворенное состояние. Значительная доля вещества остается в нерастворенном состоянии. После завершения ультразвуковой обработки наблюдается оседание частиц на дно сосуда в поле тяжести. Через 7–10 суток после приготовления сигнал рассеяния в спектрах оптической плотности практически отсутствует. На данном этапе однородный раствор красителя отделяют от осадка и используют в экспериментах.

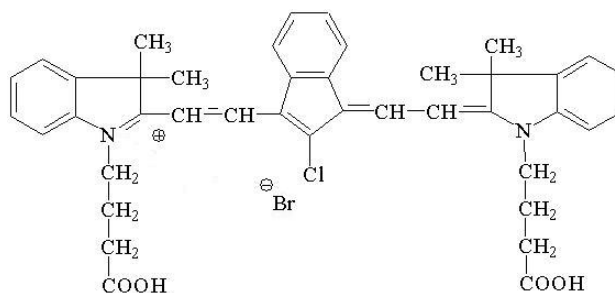


Рис. 1. Структурная формула индотрикарбощианинового красителя

Применяли следующие образцы УДА детонационного синтеза марки УДА-СП (ЗАО «Синта», Беларусь): исходный порошок в состоянии поставки и образцы, подвергнутые вакуумному отжигу в течение 1 ч при температурах 500 и 750 °С. Водные суспензии УДА изготавливали в диапазоне концентраций 0,2–1,0 г/л. Диспергирование порошков УДА производилось в ультразвуковой ванне (частота ультразвука 35 кГц, мощность 60 Вт) в течение 45–60 минут при комнатной температуре. После ультразвукового воздействия осуществлялось центрифугирование суспензий в течение 30–60 мин при ускорении 1300g. Полученный супернатант отделяли от осадка с помощью микропипетки и использовали в экспериментах. Из анализа спектров поглощения в области 300–450 нм определяли размер наноалмазов в суспензиях, который составлял 60–100 нм.

### Результаты и их обсуждение

Спектр поглощения индотрикарбощианинового красителя в водной среде характеризуется двумя основными полосами поглощения. Широкая полоса поглощения в области 600–800 нм соответствует мономерам и димерам, а узкая полоса с максимумом на 515 нм – Н\*-агрегатам красителя [3] (рис. 2). Н\*-агрегаты красителя представляют собой супрамолекулярные наноструктурированные объекты [4]. Как следует из формы спектра поглощения красителя в водном растворе, значительная часть молекул находится в агрегированном состоянии. Как было показано ранее, растворение и агрегация красителя в водной среде происходит при ультразвуковой обработке [5], в противном случае краситель в воде не растворяется.

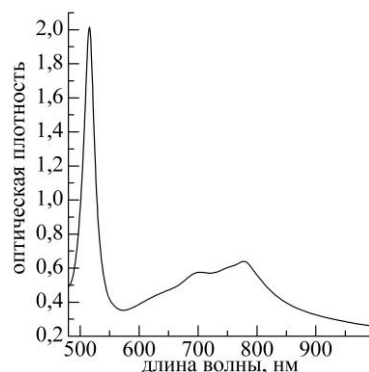


Рис. 2. Спектр водного раствора индотрикарбоцианинового красителя, отделенного от осадка через 7 суток после приготовления

При смешивании раствора красителя с суспензией УДА в соотношении 1:1 происходит уменьшение оптической плотности в коротковолновой полосе поглощения красителя с одновременным ростом длинноволновой полосы. Данный процесс невозможно объяснить изменением концентрации, поскольку при разбавлении раствора красителя водой в 2 раза форма его спектра практически не изменяется. Наблюдаемые спектральные изменения свидетельствуют о том, что в присутствии нанодIAMONTS происходит распад  $H^*$ -агрегатов красителя на более мелкие ассоциаты (димеры) и мономеры. Деагрегация красителя происходит в присутствии всех исследуемых образцов УДА. Вместе с тем эффективность взаимодействия зависит от условий предварительной термической обработки порошков нанодIAMONTS.

Интенсивность взаимодействия молекул красителя с нанодIAMONTS определенного типа можно оценить по изменению оптической плотности в длинноволновой полосе поглощения красителя, характеризующей долю молекул в виде мономеров и димеров, а также по скорости спектральных изменений, происходящих после смешивания раствора красителя с суспензией УДА.

НанодIAMONTS в исходном состоянии слабо взаимодействуют с молекулами красителя. Оптическая плотность в длинноволновой полосе поглощения красителя возрастает на 30 %, а характерное время спектральных изменений составляет более 100 мин.

Более сильное взаимодействие с красителем проявляется для отожженных УДА: оптическая плотность в длинноволновой полосе поглощения красителя увеличивается более чем в 3 раза (рис. 3, а). В случае отжига при 500 °С характерное время изменений в спектре составляет 25 мин, а в случае отжига при 750 °С – 10 мин (рис. 3, б).

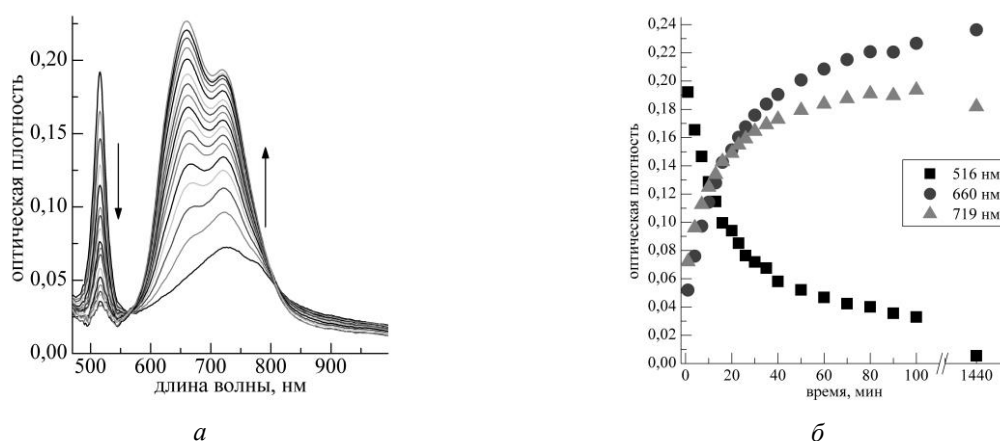


Рис. 3. Изменение спектра поглощения после смешивания раствора красителя с суспензией УДА, отожженных в вакууме при 750 °С, в соотношении 1:1 (а); кинетика изменения оптической плотности на указанных длинах волн (б)

Взаимодействие нанодIAMONTS с молекулами красителя обусловлено функциональным составом их поверхности. С помощью ИК спектроскопии установлено, что для нанодIAMONTS в

состоянии поставки характерно наличие большого количества карбоксильных групп на их поверхности. Вакуумный отжиг приводит к очистке поверхности УДА от карбоксильных групп, причем эффект более выражен при температуре отжига 750 °С. Такое заключение сделано на основании уменьшения в результате отжига интенсивности полосы ИК поглощения с максимумом на 1740 см<sup>-1</sup>, характерной для карбоксильных групп (рис. 4).

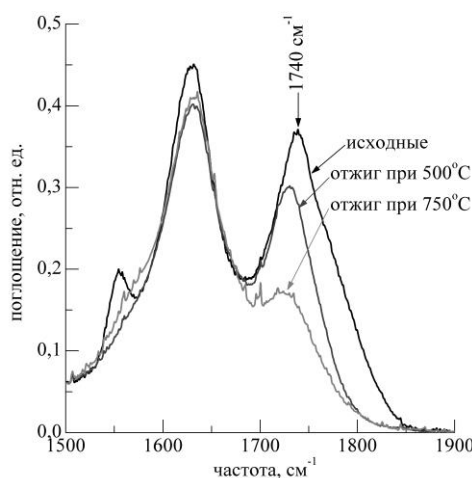


Рис. 4. Спектры ИК поглощения УДА до и после термической обработки

Из-за наличия большого количества карбоксильных групп и других примесей на поверхности наноалмазов в исходном состоянии они отличаются относительно малой свободной поверхностью, что ограничивает возможность их взаимодействия с молекулами красителя. Вакуумный отжиг способствует более эффективному взаимодействию по следующим причинам: во-первых, карбоксильные группы на поверхности УДА образуют между собой водородные связи, поэтому их удаление приводит к лучшему диспергированию УДА в водной среде; во-вторых, очищенная от карбоксильных групп поверхность наноалмазов способна к образованию химических связей с молекулами красителя.

### Заключение

В водных средах индотрикарбоцианиновый краситель образует комплексы с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза. Эффективность взаимодействия зависит от условий термической обработки УДА. Наиболее сильно краситель взаимодействует с наноалмазами, отожженными в вакууме при 750 °С, что обусловлено эффективным очищением их поверхности от карбоксильных групп в процессе отжига.

Полученные комплексы могут найти применения в области биомедицины. Поскольку полосы поглощения и флуоресценции красителя расположены в спектральной области наибольшей прозрачности биологических тканей, его комплексы с УДА могут использоваться для визуализации биологических процессов. Гидрофобный характер красителя препятствует распаду его комплексов с наноалмазами в водных средах.

### Список литературы / References

1. Adsorption of drugs on nanodiamond: toward developments of a drug delivery platform / V.N. Mochalin [et al.] // *Molecular Pharmaceutics*. 2013. Vol. 10. № 10. P. 3728–3735.
2. Luminescent nanodiamonds for biomedical applications / J.M. Say [et al.] // *Biophysical Reviews*. 2011. Vol. 3. № 4. P. 171–184.
3. Herz A.H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1977. – Vol. 8. – № 4. – P. 237–298.
4. Morphology and optical properties of self-assembled nanostructures of a novel indotricarbocyanine dye / N.V. Belko [et al.] // *Journal of applied spectroscopy*. 2016. Vol. 83, № 6-16. P. 89–90.
5. The method to create the self-organized nanostructures based on indotricarbocyanine dye / N.V. Belko [et al.] // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2017*. 2017. P. 441–444.

### **Сведения об авторах**

Белько Н.В., м.н.с. НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ.

Самцов М.П., д.ф.-м.н., доцент, заведующий лабораторией НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ.

Гусаков Г.А., к.ф.-м.н., в.н.с. НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ.

Луговский А.П., к.х.м., в.н.с. НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ.

Луговский А.А., к.х.м., доцент, научный сотрудник НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ.

Пархоменко В.А., магистрант Белорусского государственного университета.

Воропай Е.С., д.ф.-м.н., профессор, НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ.

### **Адрес для корреспонденции**

220045, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. Курчатова, 7,  
НИИ прикладных физических  
проблем им. А.Н. Севченко БГУ  
тел. +375-17-212-41-44;  
e-mail: nikita.belko@gmail.com  
Белько Никита Викторович

### **Information about the authors**

Belko N.V., junior researcher of Institute of applied physical problems named after A.N. Sevchenko of BSU.

Samtsov M.P., PhD, associate professor, laboratory head of Institute of applied physical problems named after A.N. Sevchenko of BSU.

Gusakov G.A., PhD, leading researcher of Institute of applied physical problems named after A.N. Sevchenko of BSU.

Lugovski A.P., PhD, leading researcher of Institute of applied physical problems named after A.N. Sevchenko of BSU.

Lugovski A.A., PhD, associate professor, researcher of Institute of applied physical problems named after A.N. Sevchenko of BSU.

Parkhomenko V.A., master student of Belarusian state university.

Voropay E.S., PhD, professor, Institute of applied physical problems named after A.N. Sevchenko of BSU.

### **Address for correspondence**

220045, Republic of Belarus,  
Minsk, Kurchatova st., 7,  
Institute of applied physical problems  
named after A.N. Sevchenko of BSU  
tel. +375-17-212-41-44;  
e-mail: nikita.belko@gmail.com  
Belko Nikita Viktorovich