

ЗАКОНОМЕРНОСТИ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Н.В. Белько, М.П. Самцов, А.П. Луговский
Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем
имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь
nikita.belko@gmail.com, samtsov@mail.ru, an.lugovsky@yandex.ru

Приведены результаты исследования процесса самоорганизации наноструктурных образований индотрикарбоцианинового красителя в водной среде, который проявляется в возникновении полос поглощения H^* - или J -агрегатов. Определены условия, позволяющие управлять процессом агрегации посредством введения неорганических солей. Стабилизация J -агрегатов достигалась в фосфатно-солевом буфере при pH 7,4 и ионной силе 170 мМ. Показано, что при уменьшении этих параметров буфера происходит распад J -агрегатов с одновременным образованием H^* -агрегатов красителя. Ранее такого рода явления – возможность существования как H^* -, так и J -агрегатов одного и того же соединения в одном растворе – не наблюдалось. Оба типа агрегатов характеризуются узкими полосами поглощения с максимумами при 514 и 777 нм соответственно.

Ключевые слова: цианиновые красители; молекулярная агрегация; H^* -агрегаты; J -агрегаты; спектральные свойства.

THE EFFECT OF INORGANIC SALTS ON THE AGGREGATION PROCESS OF AN INDOTRICARBOCYANINE DYE IN AQUEOUS MEDIUM

Nikita Belko, Michael Samtsov, Anatoly Lugovski
Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus,
nikita.belko@gmail.com, samtsov@mail.ru, an.lugovsky@yandex.ru

Aggregation behaviour of an indotricarboyanine dye in aqueous medium was investigated. The compound under study is a symmetrical cationic cyanine dye that was synthesized in the A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarussian State University. The aggregation process was controlled with the aid of inorganic salts that were used to vary pH and ionic strength of aqueous medium. The dye was shown to form H^* -aggregates in distilled water at concentration greater than 2 μ M. H^* -aggregates are nanorods with the height of ~10 nm, the width of ~100 nm, and the length of several microns. In weakly alkaline phosphate saline buffer (pH 7.2, ionic strength 170 mM) J -aggregates of the dye were formed at first. It was followed by gradual J -aggregates dissolution and formation of H^* -aggregates. J -aggregates were stabilized in phosphate saline buffer at pH 7.4 and ionic strength 170 mM. Upon lowering ionic strength of the buffer J -aggregates dissolved and H^* -aggregates were formed instead. This indotricarboyanine dye is the first compound that was shown to form both H^* - and J -aggregates. Both aggregate types are characterized by narrow absorption bands with maxima at 514 and 777 nm, respectively.

Keywords: cyanine dyes; molecular aggregation; H^* -aggregates; J -aggregates; spectral properties.

Введение

Молекулярные агрегаты цианиновых красителей обладают уникальными спектрально-люминесцентными свойствами, благодаря чему они привлекают внимание многих исследователей и находят разнообразные практические применения [1]. Одним из важных и не до конца решенных вопросов является управление процессом агрегации органических красителей в водной среде и стабилизация образующихся агрегатов. Известно, что на протекание процесса агрегации ионных цианиновых красителей и стабильность формирующихся агрегатов влияет pH водного раствора [2, 3].

В данной работе исследуется возможность управления процессом агрегации индотрикарбоцианинового красителя в водных растворах путем введения неорганических солей.

Материалы и методы исследования

Исследуемое соединение представляет собой симметричный катионный индотрикарбоцианиновый краситель (рис. 1), который разработан и син-

тезирован в НИИПФ им. А.Н. Севченко БГУ. Поскольку краситель нерастворим в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях, его введение в водную среду осуществлялось через концентрированный этанольный раствор. Концентрация этанола во всех исследуемых водных растворах составляла 5 об. %.

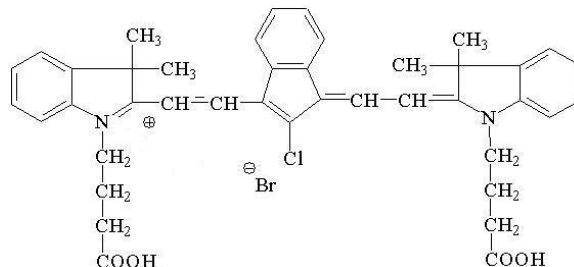


Рис. 1. Структурная формула исследуемого индотрикарбоцианинового красителя

Fig. 1. Structural formula of the indotricarboyanine dye under study

В качестве водной среды использовали однократно дистиллированную воду или фосфатно-солевой буфер.

Спектры поглощения регистрировали в кварцевых кюветах с помощью спектрофотометра SOLAR PV1251 (Беларусь).

Результаты и их обсуждение

Спектр поглощения водного раствора индотрикарбацианинового красителя при концентрации менее 2 мкМ по форме близок к спектру красителя в этаноле. Форма спектра не изменяется со временем и при понижении концентрации красителя. Максимум поглощения приходится на 706 нм. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции не зависят от концентрации красителя, а характер изменения спектрально-люминесцентных свойств при повышении температуры соответствует мономерам [4]. Следовательно, при концентрациях ниже 2 мкМ в водном растворе краситель находится в виде мономеров, а вкладом его ассоциатов можно пренебречь.

При концентрации красителя более 2 мкМ форма спектра поглощения водного раствора красителя имеет иной характер. Основная полоса поглощения приобретает дополнительный коротковолновый максимум при 658 нм, ее полуширина увеличивается более чем в 2 раза. В спектре проявляется узкая полоса поглощения с максимумом при 514 нм и полушириной 22 нм. Оптическая плотность в коротковолновой полосе при 514 нм увеличивается с течением времени после приготовления раствора, а в длинноволновой – уменьшается. Через 100-120 мин после приготовления форма спектра перестает изменяться.

Как показано ранее, узкая полоса поглощения при 514 нм соответствует Н*-агрегатам красителя [4], которые представляют собой наноструктурированные стержнеобразные объекты с высотой ~10 нм, шириной ~100 нм и длиной несколько микрон. Н*-агрегатами называются Н-агрегаты с полосой поглощения, полуширина которой мала в сравнении с полосой мономеров [5]. Такие молекулярные агрегаты наблюдаются крайне редко [5, 6]. Максимум поглощения при 658 нм принадлежит димерам красителя [4].

При концентрации красителя выше 10 мкМ оптическая плотность во всех полосах поглощения начинает убывать через ~100 мин после приготовления водного раствора. Это сопровождается образованием взвеси. Можно предположить, что это обусловлено коагуляцией образующихся Н*-агрегатов. В деионизованной воде коагуляция Н*-агрегатов происходит быстрее, чем в однократно дистиллированной воде. Вероятно, присутствующие в дистиллированной воде неорганические ионы способствуют стабилизации агрегатов красителя.

В связи с этим, исследованы спектральные свойства красителя при целенаправленном изменении ионного состава водной среды. Хорошо известно, что добавление в водный раствор неорганических ионов может существенным образом влиять на процесс агрегации ионных цианиновых красителей [2, 3]. Особенно сильным оказывается воздействие ионов валентности более 1 [2]. Такие

ионы могут изменять значение pH водного раствора, поэтому исследование спектральных свойств красителя в их присутствии целесообразно проводить в буферных средах.

В слабощелочном фосфатно-солевом буфере (pH 7.2, ионная сила 170 мМ) спектральные свойства красителя отличаются от тех, что наблюдаются в дистиллированной воде. В спектре поглощения раствора сразу после приготовления кроме полос мономеров и димеров проявляется интенсивная узкая полоса с максимумом при 777 нм (рис. 2а).

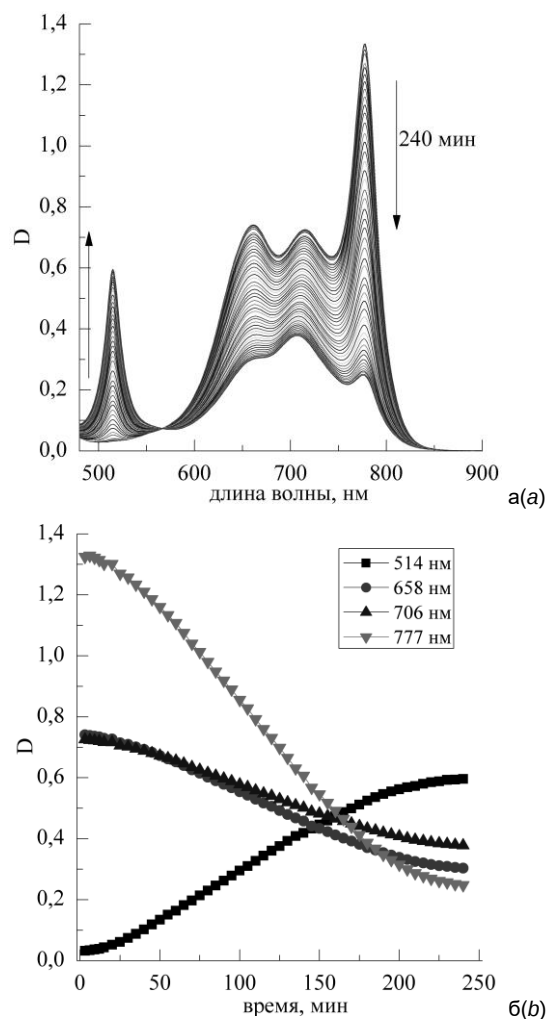


Рис. 2. Индотрикарбацианиновый краситель в слабощелочном фосфатно-солевом буфере (pH 7.2, ионная сила 170 мМ) при концентрации 25 мкМ: а – изменение спектра поглощения в течение 240 мин после приготовления раствора; б – кинетика изменения оптической плотности в основных максимумах поглощения

Fig. 2. Indotricarbocyanine dye in weakly alkaline phosphate saline buffer (pH 7.2, ionic strength 170 mM) at the concentration of 25 μM: a – change in the absorption spectrum during 240 min after preparation; b – absorbance values in the main absorption maxima as a function of time

Батохромный сдвиг данной полосы относительно максимума мономеров свидетельствует о том, что она соответствует J-агрегатам красителя [5]. Концентрация мономеров, димеров и J-агрегатов убывает со временем после приготовления раство-

ра. Одновременно с этим в спектре проявляется и постепенно становится более интенсивной Н*-полоса. Изменение оптической плотности во всех перечисленных максимумах поглощения следует сигмоидальной кинетике (рис. 26). Форма спектра стабилизируется через 240 мин после приготовления раствора, к этому моменту интенсивность полосы поглощения J-агрегатов становится минимальной.

При увеличении pH фосфатно-солевого буфера до 7.4 с сохранением ионной силы 170 мМ в спектре поглощения раствора красителя сразу после приготовления проявляются полосы мономеров, димеров и J-агрегатов. По форме данный спектр практически совпадает со спектром раствора с pH 7.2 с такой же ионной силой. Различия заключаются в кинетике спектральных трансформаций. Форма спектра красителя в ФСБ при pH 7.4 практически не меняется со временем, в то время как при pH 7.2 происходит распад J- и формирование Н*-агрегатов. Если ионную силу буфера уменьшить до 34 мкМ, J-агрегаты утрачивают свою стабильность даже при pH 7.4, и вместо них формируются Н*-агрегаты.

Таким образом, на процесс агрегации красителя влияет как pH, так и ионная сила. В исследованном диапазоне параметров стабилизирующее влияние на J-агрегаты наблюдается при pH 7.4 и ионной силе 170 мМ. В остальных случаях происходит распад J- и возникновение Н*-агрегатов.

Заключение

Показано, что катионный индотрикарбоцианиновый краситель способен к образованию как Н*-, так и J-агрегатов. Путем добавления неорганических солей, которые изменяют pH и ионную силу водной среды, можно управлять процессом агрега-

ции красителя, получая стабильные Н*- или J-агрегаты. Максимум поглощения Н*-агрегатов расположен при 514 нм, а J-агрегатов – при 777 нм. Наличие поглощения почти во всей видимой спектральной области и относительно малая полуширина полос поглощения делает агрегаты индотрикарбоцианинового красителя привлекательными с прикладной точки зрения. Насколько нам известно, другие красители, которые могли бы образовывать как Н*-, так и J-агрегаты в зависимости от состава водной среды, ранее не были описаны в литературе.

Библиографические ссылки / References

1. Behera G.B., Behera P.K., Mishra B.K. Cyanine dyes: Self aggregation and behavior in surfactants. *Journal of Surface Science and Technology* 2007; 23(1-2): 1-31.
2. Slavnova T.D., Chibisov A.K., Görner H. Kinetics of salt-induced J-aggregation of cyanine dyes. *Journal of Physical Chemistry A* 2005; 109(21): 4758-4765.
3. Mooi S.M., Keller S.N., Heyne B. Forcing aggregation of cyanine dyes with salts: a fine line between dimers and higher ordered aggregates. *Langmuir* 2014; 30(32): 9654-9662.
4. Belko N.V., Samtsov M.P., Gusakov G.A., Tarasau D.S., Lugovski A.A., and Voropay E.S. Spectral and luminescent properties and morphology of self-assembled nanostructures of an indotricarbocyanine dye. *Journal of Applied Spectroscopy* 2019; 85(6): 997-1005.
5. Herz A.H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides. *Advances in Colloid and Interface Science* 1977; 8(4): 237-298.
6. Ryu N., Okazaki Y., Pouget E., Takafuji M., Nagaoka S., Ihara H., Oda R. Fluorescence emission originated from the H-aggregated cyanine dye with chiral gemini surfactant assemblies having a narrow absorption band and a remarkably large Stokes shift. *Chemical Communications* 2017; 53(63): 8870-8873.