Оптика и спектроскопия

Optics and spectroscopy

УДК 535.33

УПРАВЛЕНИЕ H*- И J-АГРЕГАЦИЕЙ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Н. В. БЕЛЬКО[1)]***, М. П. САМЦОВ***[2)]***, А. П. ЛУГОВСКИЙ***[2)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь*

Исследован процесс агрегации симметричного катионного индотрикарбоцианинового красителя в водной среде. Установлена возможность самоорганизации H*-агрегатов с максимумом поглощения при 514 нм, а также J-агрегатов с максимумом поглощения при 777 нм. Оба типа агрегатов не обладают флуоресценцией. Показано, что путем изменения ионной силы и pH раствора можно получать стабильные агрегаты желаемого типа в высокой концентрации. При ионной силе 170 ммоль/л и pH 7,4 наблюдается стабилизация J-агрегатов. Уменьшение указанных параметров ведет к распаду J-агрегатов и одновременному формированию H*-агрегатов. Повышение температуры сокращает время образования H*-агрегатов. Изменение типа агрегации может быть достигнуто путем нагревания и последующего охлаждения растворов. Красители, способные как к H*-агрегации, так и к J-агрегации, ранее не были известны. Малая полуширина полос поглощения H*- и J-агрегатов, большой спектральный сдвиг между их максимумами, расположение полосы J-агрегатов в дальней красной области, а также возможность контролируемого изменения типа агрегации делают их перспективными для практических применений.

Образец цитирования:
Белько НВ, Самцов МП, Луговский АП. Управление H*- и J-агрегацией индотрикарбоцианинового красителя в водных растворах неорганических солей. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2020;2:19–27.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-19-27

For citation:
Belko NV, Samtsov MP, Lugovski AP. Controlling H*- and J-aggregation of an indotricarbocyanine dye in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;2:19–27. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-19-27

Авторы:
Никита Викторович Белько – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета. Научный руководитель – М. П. Самцов.
Михаил Петрович Самцов – доктор физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией спектроскопии.
Анатолий Петрович Луговский – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории спектроскопии.

Authors:
Nikita V. Belko, postgraduate student at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics.
nikita.belko@gmail.com
http://orcid.org/0000-0002-9926-3462
Michael P. Samtsov, doctor of science (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of spectroscopy.
samtsov@mail.ru
http://orcid.org/0000-0002-8392-7463
Anatoly P. Lugovski, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of spectroscopy.
an.lugovski@yandex.ru

CC BY NC

Ключевые слова: цианиновые красители; H*-агрегаты; J-агрегаты; абсорбционная спектроскопия; самоорганизация.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке государственных программ научных исследований «Химические технологии и материалы» (задание 5.23), «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (задание 1.2.10).

CONTROLLING H*- AND J-AGGREGATION OF AN INDOTRICARBOCYANINE DYE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF INORGANIC SALTS

***N. V. BELKO*[a], *M. P. SAMTSOV*[b], *A. P. LUGOVSKI*[b]**

[a]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[b]*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University, 7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus*

Corresponding author: N. V. Belko (nikita.belko@gmail.com)

Aggregation process of a symmetrical cationic indotricarbocyanine dye in aqueous medium was studied. It was shown that self-assembled H*-aggregates with an absorption peak at 514 nm as well as J-aggregates with an absorption peak at 777 nm can be obtained. Both of the aggregate types are non-fluorescent. High concentration of a desired aggregate type can be obtained and stabilized by changing ionic strength and pH of the solution. At ionic strength of 170 mmol/L and pH 7.4 J-aggregates are stable. Decreasing pH as well as ionic strength leads to demise of J-aggregates and concomitant formation of H*-aggregates. Increasing temperature leads to a faster H*-aggregate formation. The type of aggregates can be changed by heating and subsequent cooling of the solution. An organic compound forming both H*- and J-aggregates has never been observed before. The fact that the H*- and J-bands are narrow, the shift between them is significant, the J-band is located in the far-red spectral region, and the type of aggregates can be controlled makes these objects promising for future applications.

Keywords: cyanine dyes; H*-aggregates; J-aggregates; absorption spectroscopy; self-assembly.

Acknowledgements. This research has been financially supported by the State Program of Scientific Research of the Republic of Belarus «Chemical technologies and materials» (assignment 5.23), State Program of Scientific Research of the Republic of Belarus «Photonics, opto- and microelectronics» (assignment 1.2.10).

Введение

Цианиновые красители представляют собой класс соединений, которые широко используются в науке и технике. Они обладают потенциалом для применений в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [1; 2], биологических флуоресцентных меток [3; 4], спектральных сенсибилизаторов [5; 6] и др. [7; 8]. Многие из цианиновых красителей проявляют склонность к агрегации в водных растворах [9]. Молекулярные агрегаты цианиновых красителей имеют практическую значимость в солнечной энергетике [10], нанофотонике [11], наноплазмонике [12].

Как правило, молекулярные агрегаты классифицируют на два типа – H и J [5; 7]. Для H-агрегатов характерна полоса поглощения, гипсохромно смещенная относительно максимума поглощения мономеров [5; 13]. H-агрегаты редко обладают флуоресценцией [5; 13; 14]. В большинстве случаев их полоса поглощения сравнима по полуширине с полосой мономеров [5]. Для некоторых соединений (наряду с H-агрегатами) проявляется полоса поглощения, которая имеет значительно меньшую полуширину в сравнении с полушириной полосы мономеров. Такие особые H-агрегаты называют H*-агрегатами, в литературе упоминается лишь несколько случаев их наблюдения [5; 14–17]. В свою очередь, у J-агрегатов полоса поглощения узкая, смещенная в длинноволновую область относительно полосы мономеров [18]. J-агрегаты многих цианиновых красителей отличаются интенсивной флуоресценцией [19–21]. Направление спектрального сдвига определяется взаимным расположением молекул в составе агрегатов [7]. Если угол между длинными осями молекул и линией, соединяющей их центры, мал (менее 32°), то имеет место J-агрегация. В противном случае проявляется H-агрегация. Часто агрегаты обоих типов представляют собой наноструктурированные объекты [11; 14; 17; 22].

Поскольку молекулярные агрегаты цианиновых красителей важны с точки зрения практических применений, необходимо иметь возможность получения агрегатов заданного типа. Процессом агрегации ионных цианиновых красителей в водных растворах можно управлять с помощью неорганических солей [19; 20; 22].

Ранее нами изучены спектрально-люминесцентные свойства и морфология H^*-агрегатов индотрикарбоцианинового красителя 1 в водном растворе [17]. В процессе дальнейших исследований установлено, что в слабощелочном фосфатно-солевом буфере краситель 1 образует J-агрегаты [23]. Известно, что некоторые соединения при разных условиях могут образовывать H- или J-агрегаты [24]. H^*-агрегаты встречаются редко, а о красителях, способных как к H^*-, так и к J-агрегации, нам неизвестно. В связи с этим данное исследование посвящено изучению процесса самоорганизации H^*- и J-агрегатов красителя 1 в присутствии неорганических солей.

Материалы и методы

Симметричный индотрикарбоцианиновый краситель 1 синтезирован в Институте прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ (структурная формула показана на вставке рис. 1, *а*). Состав соединения контролировали с помощью хромато-масс-спектрометрии на масс-детекторе Agilent 6410 Triple Quadruple LC/MS системы Agilent 1200 Rapid Resolution LC (*Agilent*, США). Молекулярный вес соответствовал структурной формуле, чистота составляла не менее 99 %. Приготовление водных растворов гидрофобного красителя 1 осуществлялось путем введения 5 об. % стокового этанольного раствора в водную среду. Растворы поддерживали при температуре 20 °C, если не оговорено иное.

Известно, что процесс агрегации ионных цианиновых красителей в водной среде существенно зависит от pH и ионной силы [19; 21]. Особенно значительное влияние оказывают ионы с валентностью более 1, заряд которых противоположен заряду иона красителя [20]. Неорганические анионы валентности более 1 могут вызывать изменение pH, поэтому изучение влияния таких ионов целесообразно проводить в буферных средах. В качестве среды для исследований выбран фосфатно-солевой буфер (ФСБ). Значения pH буферных сред измеряли pH-метром HI 83141 (*HANNA Instruments*, Германия).

Регистрация спектров поглощения растворов производилась с помощью спектрофотометров SOLAR PV1251 (ЗАО «СОЛАР», Беларусь) и PHOTON RT (ООО «ЭссентОптикс», Беларусь) в кварцевых кюветах с толщиной образца от 0,1 до 50,0 мм.

Возбуждение флуоресценции осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны 750 нм. Сигнал флуоресценции регистрировали оригинальным спектрометром [25].

Гексаметилиндотрикарбоцианиновый краситель HITC в этаноле выступал в качестве эталона при определении квантового выхода флуоресценции красителя 1 в водном растворе относительным методом. Квантовый выход флуоресценции красителя HITC в этанольном растворе составляет 28 % [26].

Для количественного описания временных характеристик процесса H^*-агрегации использовали величину $\Delta t_{1/2}(H^*)$ – время, за которое оптическая плотность в максимуме полосы поглощения H^*-агрегатов достигает 50 % от наибольшего значения.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения водных растворов красителя 1 с концентрацией выше 2 мкмоль/л, в отсутствие неорганических солей, характеризуются полосами поглощения при 514 и 706 нм (см. рис. 1, *а*). Установлено, что коротковолновая полоса поглощения с полушириной 22 нм принадлежит H^*-агрегатам красителя [17]. В длинноволновой полосе проявляются максимумы при 658 и 706 нм, соответствующие димерам и мономерам красителя. С течением времени наблюдается рост оптической плотности в полосе при 514 нм и падение поглощения в максимумах при 658 и 706 нм (см. рис. 1, *б*). Форма спектра поглощения перестает варьировать через 60–100 мин после приготовления раствора. Изменение оптической плотности в основных максимумах поглощения следует кинетике без точек перегиба.

Использование вместо дистиллированной воды ФСБ с pH 7,0 и ионной силой 170 ммоль/л приводит к существенному изменению спектральных свойств красителя 1. Сразу после приготовления раствора в спектре поглощения наряду с полосами мономеров, димеров и H^*-агрегатов проявляется интенсивная J-полоса с максимумом при 777 нм с полушириной 34 нм (рис. 2, *а*). Концентрация мономеров, димеров и J-агрегатов убывает со временем. При этом оптическая плотность в полосе H^*-агрегатов возрастает. Изменение оптической плотности в основных максимумах поглощения следует сигмоидным кинетикам с индукционным периодом около 1 мин и дальнейшим быстрым ростом (рис. 2, *б*). Параметр $\Delta t_{1/2}(H^*)$ составляет 4,6 мин.

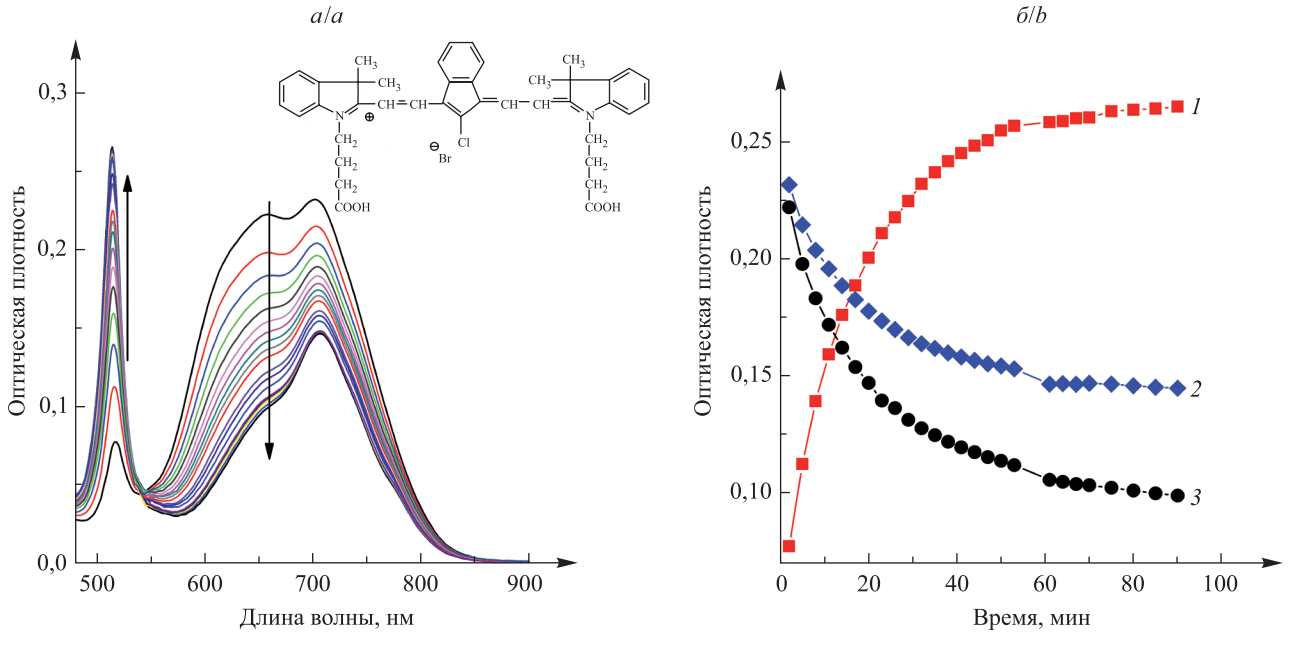

Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора красителя 1 в течение 90 мин после приготовления с интервалом регистрации 3 мин (на вставке – структурная формула красителя 1) (здесь и на рис. 2–4 стрелками показано направление деформации спектра с течением времени после приготовления раствора) (*а*). Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения H*-агрегатов (514 нм) (*1*), мономеров (706 нм) (*2*) и димеров (658 нм) (*3*) (концентрация красителя 4 мкмоль/л, толщина слоя 1 см) (*б*)

Fig. 1. Change in the absorption spectrum of the dye 1 aqueous solution within 90 min after preparation, the spectrum was registered every 3 min (structural formula of the dye under study is shown on the inset) (*a*). Absorbance kinetics in the absorption peak of H*-aggregates (514 nm) (*1*), monomers (706 nm) (*2*), and dimers (658 nm) (*3*) (dye concentration 4 μmol/L, sample thickness 1 cm) (*b*)

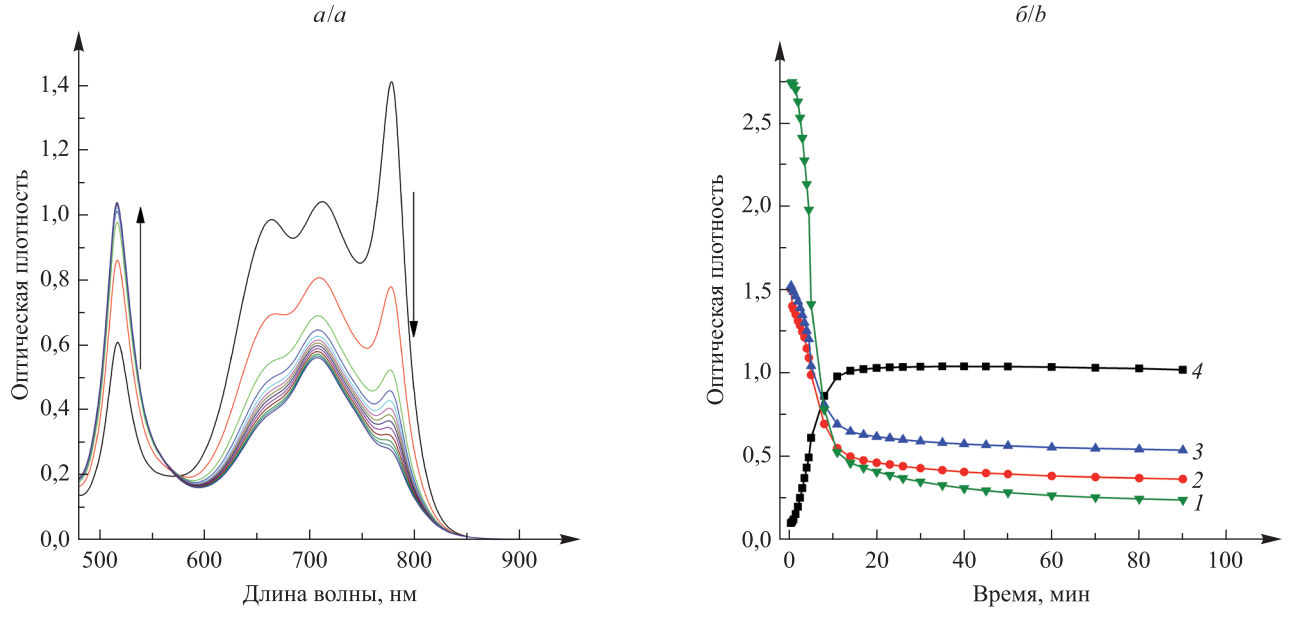

Рис. 2. Спектры поглощения красителя 1 в ФСБ с pH 7,0 и ионной силой 170 ммоль/л в течение 50 мин после приготовления с интервалом регистрации 3 мин (*а*). Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения J-агрегатов (777 нм) (*1*), димеров (658 нм) (*2*), мономеров (706 нм) (*3*), H*-агрегатов (514 нм) (*4*) (концентрация красителя 25 мкмоль/л, толщина слоя 1 см) (*б*)

Fig. 2. Change in the absorption spectrum of the dye 1 solution in phosphate-buffered saline with pH 7.0 and ionic strength 170 mmol/L within 50 min after preparation, the spectrum was registered every 3 min (*a*). Absorbance kinetics in the absorption peak of J-aggregates (777 nm) (*1*), dimers (658 nm) (*2*), monomers (706 nm) (*3*), H*-aggregates (514 nm) (*4*) (dye concentration 25 μmol/L, sample thickness 1 cm) (*b*)

Уменьшение ионной силы буферной среды до 34 ммоль/л при неизменном значении pH ускоряет деформацию спектров поглощения без качественного изменения характера трансформации. Стабилизация формы спектра наблюдается через 10 мин после приготовления раствора. Параметр $\Delta t_{1/2}(H^*)$ составляет 0,95 мин.

При pH 7,2 и ионной силе 170 ммоль/л сразу после приготовления раствора в спектре проявляются полосы поглощения мономеров, димеров и J-агрегатов (рис. 3, *а*), а полоса H^*-агрегатов не наблюдается. Затем H^*-полоса проявляется, ее интенсивность возрастает одновременно с падением оптической плотности в полосах мономеров, димеров и J-агрегатов. Изменения оптической плотности со временем в основных полосах поглощения описываются сигмоидными кинетиками (рис. 3, *б*). Спектральные трансформации качественно повторяют таковые при pH 7,0, однако протекают значительно медленнее, с $\Delta t_{1/2}(H^*) = 101$ мин. Уменьшение ионной силы буферной среды от 170 до 34 ммоль/л при сохранении pH 7,2 приводит к уменьшению величины $\Delta t_{1/2}(H^*)$ от 101 до 8 мин.

При увеличении pH до 7,4 (ионная сила 170 ммоль/л) спектр поглощения раствора красителя 1 характеризуется максимумами мономеров, димеров и J-агрегатов. По форме данный спектр практически совпадает со спектром раствора при pH 7,2 и ионной силе 170 ммоль/л сразу после приготовления. При pH 7,4 форма спектра стабильна во времени, а при pH 7,2 наблюдается распад J-агрегатов и образование H^*-агрегатов. При pH 7,4 и ионной силе 34 ммоль/л после приготовления раствора наблюдается падение поглощения в J-полосе и рост H^*-полосы с $\Delta t_{1/2}(H^*) = 42$ мин.

Таким образом, процессом агрегации красителя 1 можно управлять путем изменения pH и ионной силы раствора. В исследованном диапазоне параметров J-агрегаты проявляют стабильность при pH 7,4 и ионной силе 170 ммоль/л. Уменьшение как pH, так и ионной силы ведет к распаду J-агрегатов и формированию H^*-агрегатов.

Также исследовано влияние температуры на процесс H^*- и J-агрегации. При 31 °C сразу после приготовления раствора красителя 1 с pH 7,2 и ионной силой 170 ммоль/л в спектре поглощения проявляются полосы мономеров, димеров и J-агрегатов (рис. 4, *а*). Затем оптическая плотность в этих максимумах поглощения убывает одновременно с ростом H^*-полосы (рис. 4, *б*). Изменение температуры от 20 до 31 °C приводит к уменьшению $\Delta t_{1/2}(H^*)$ в 25 раз. Повышение температуры до 31 °C вызывает также общее снижение вклада агрегатов красителя в спектр поглощения. Это свидетельствует о распаде молекулярных агрегатов красителя 1 при нагревании [17].

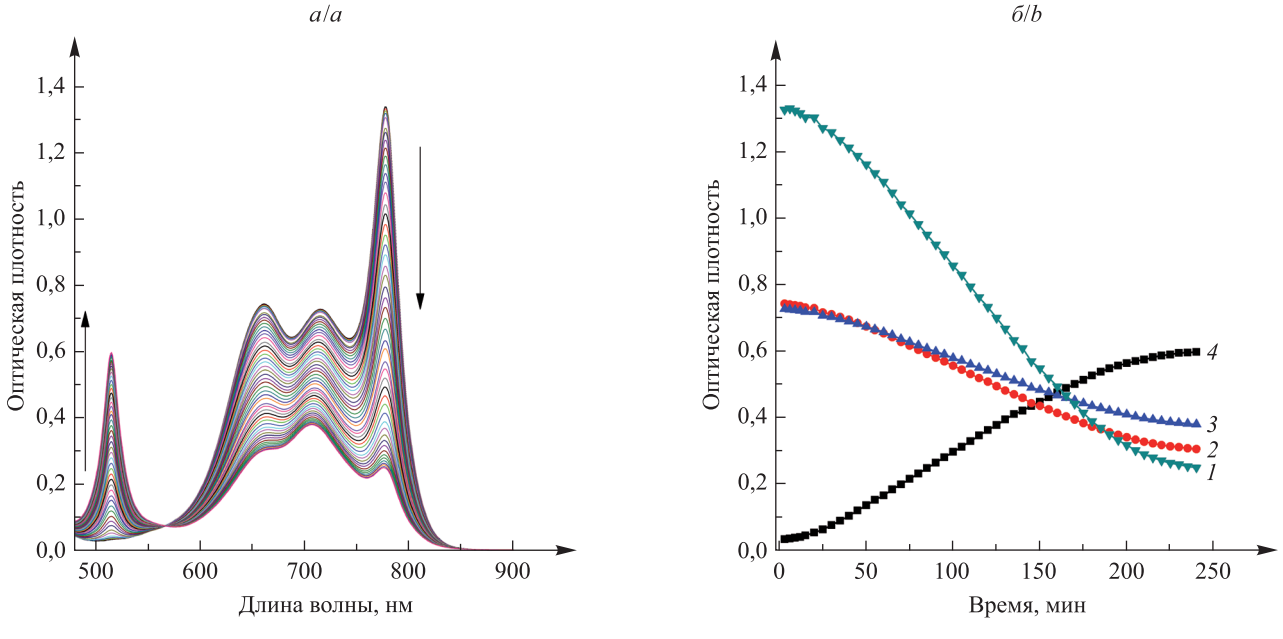

Рис. 3. Изменение спектра поглощения красителя 1 в ФСБ с pH 7,2 и ионной силой 170 ммоль/л в течение 240 мин после приготовления с интервалом регистрации 3 мин (*а*). Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения J-агрегатов (777 нм) (*1*), димеров (658 нм) (*2*), мономеров (706 нм) (*3*), H^*-агрегатов (514 нм) (*4*) (концентрация красителя 25 мкмоль/л, толщина слоя 5 мм) (*б*)

Fig. 3. Change in the absorption spectrum of the dye 1 solution in phosphate-buffered saline with pH 7.2 and ionic strength 170 mmol/L within 240 min after preparation, the spectrum was registered every 3 min (*a*). Absorbance kinetics in the absorption peak of J-aggregates (777 nm) (*1*), dimers (658 nm) (*2*), monomers (706 nm) (*3*), H^*-aggregates (514 nm) (*4*) (dye concentration 25 μmol/L, sample thickness 5 mm) (*b*)

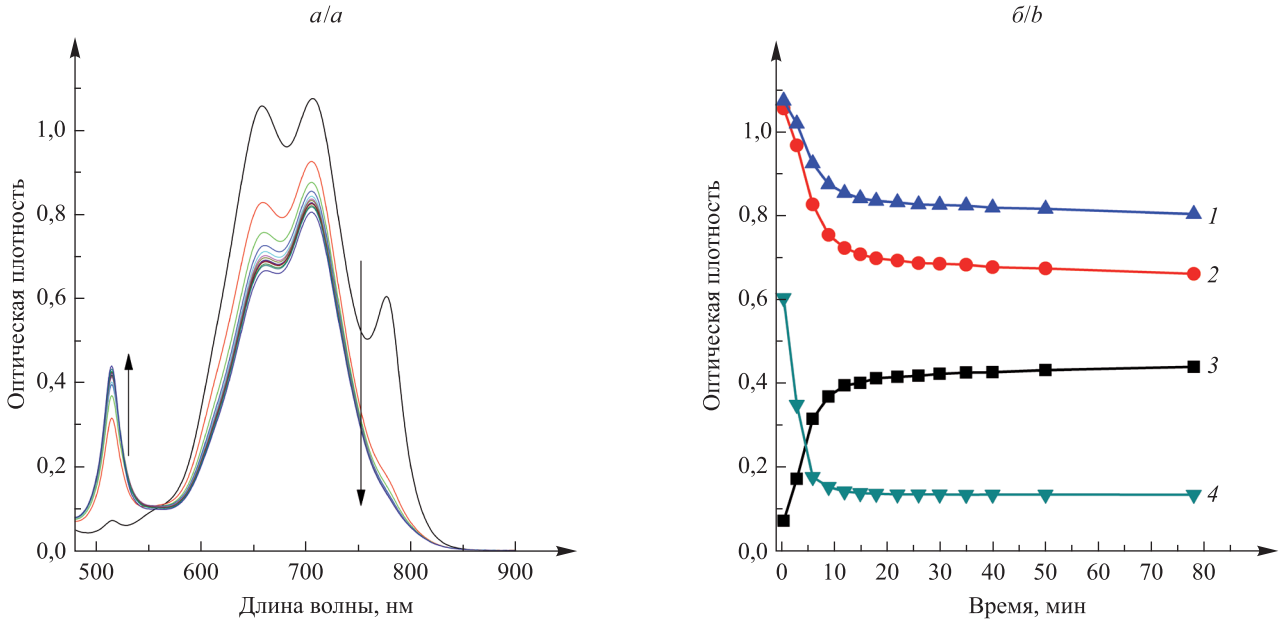

Рис. 4. Изменение спектра поглощения красителя 1 в ФСБ с pH 7,2 и ионной силой 170 ммоль/л в течение 80 мин после приготовления с интервалом регистрации 3 мин при температуре 31 °С (*а*). Кинетика изменения оптической плотности в максимуме поглощения мономеров (706 нм) (*1*), димеров (658 нм) (*2*), H*-агрегатов (514 нм) (*3*), J-агрегатов (777 нм) (*4*) (концентрация красителя 25 мкмоль/л, толщина слоя 5 мм) (*б*)

Fig. 4. Change in the absorption spectrum of the dye 1 solution in phosphate-buffered saline with pH 7.2 and ionic strength 170 mmol/L at 31 °C within 80 min after preparation, the spectrum was registered every 3 min (*a*). Absorbance kinetics in the absorption peak of monomers (706 nm) (*1*), dimers (658 nm) (*2*), H*-aggregates (514 nm) (*3*), J-aggregates (777 nm) (*4*) (dye concentration 25 μmol/L, sample thickness 5 mm) (*b*)

В водном растворе красителя 1, где присутствуют мономеры, димеры и H*-агрегаты, флуоресцируют только мономеры [17]. Люминесцентные свойства J-агрегатов красителя 1 пока не исследовались. В то же время интенсивная флуоресценция является одним из важных свойств J-агрегатов цианиновых красителей [19–21]. Нами предпринята попытка зарегистрировать флуоресценцию красителя 1 для раствора с pH 7,4 и ионной силой 170 ммоль/л, где присутствуют стабильные J-агрегаты. При возбуждении лазерным излучением с длиной волны 750 нм оказалось, что уровень свечения в диапазоне 780–850 нм практически не отличается от такового для кюветы с чистым растворителем. Оценка квантового выхода флуоресценции J-агрегатов красителя 1 относительным методом с HITC в качестве эталона приводит к значению менее 10^{-6}.

Информацию о природе сил, ответственных за самоорганизацию H*- и J-агрегатов красителя 1, можно получить при изучении влияния температуры на спектральные свойства агрегатов. Для этого выбран раствор с pH 7,0 и ионной силой 170 ммоль/л, где преобладают H*-агрегаты, а J-агрегаты практически отсутствуют, а также раствор с pH 7,4 и ионной силой 170 ммоль/л, где J-агрегаты стабильны и присутствуют в высокой концентрации, а H*-агрегаты не образуются. Повышение температуры растворов приводит к распаду как J-агрегатов (рис. 5, *а*), так и H*-агрегатов (рис. 5, *б*). Распад H*-агрегатов (pH 7,0) наблюдается при 30–50 °С, а J-агрегатов (pH 7,4) – при 30–40 °С. H*-агрегаты отличаются более высокой температурной стабильностью, что свидетельствует о более сильном взаимодействии молекул. При распаде H*- и J-агрегатов возрастает оптическая плотность в полосах поглощения мономеров и димеров красителя. Дальнейшее повышение температуры приводит к дополнительному возрастанию концентрации мономеров за счет распада димеров.

Исследована эволюция спектров поглощения в результате цикла нагревания – охлаждения. После нагревания до 80 °С и охлаждения до 10 °С раствора красителя с pH 7,4, где при комнатной температуре преобладают J-агрегаты, форма спектра сразу возвращается к первоначальной. Об обратимом распаде молекулярных агрегатов при нагревании известно для многих ионных цианиновых красителей [7; 9; 19]. Проведение аналогичного цикла при pH 7,0 не приводит к восстановлению H*-полосы. Вместо нее в спектре проявляется интенсивная J-полоса. В течение 20 ч после нагревания наблюдается падение поглощения в J-полосе и рост H*-полосы. Следовательно, процессом самоорганизации красителя 1 можно управлять и с помощью температуры.

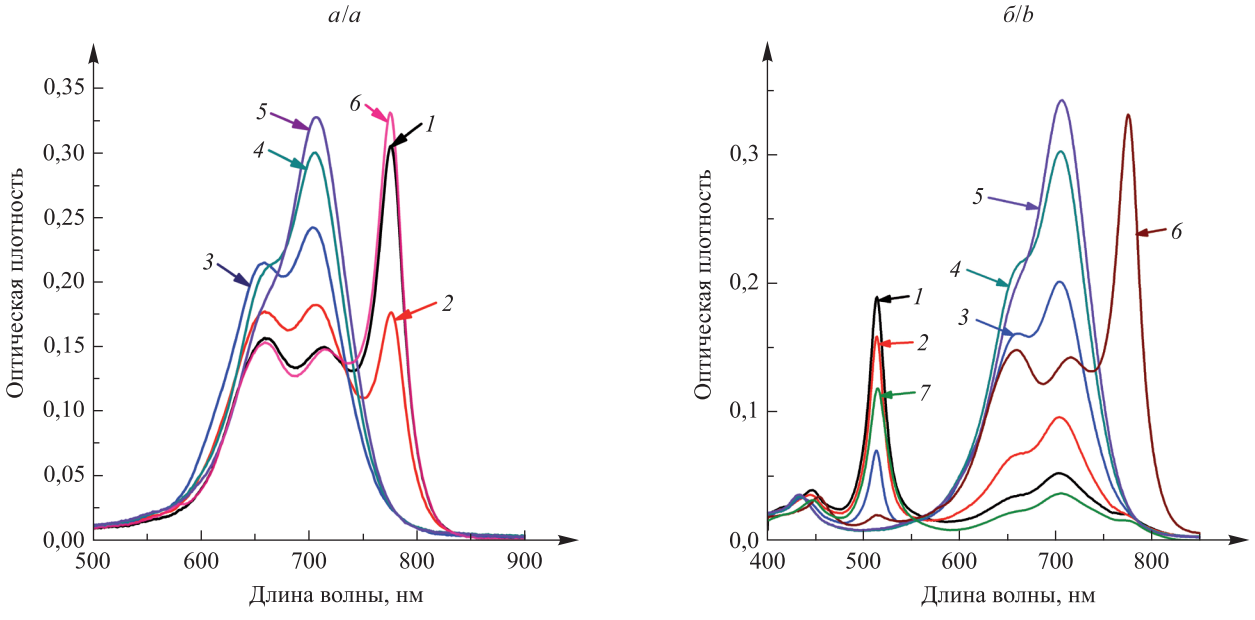

Рис. 5. Спектр поглощения красителя 1 в ФСБ с ионной силой 170 ммоль/л и pH 7,4 (*а*) или pH 7,0 (*б*) при 10 °C (*1*), 30 °C (*2*), 40 °C (*3*), 60 °C (*4*), 80 °C (*5*), при 10 °C сразу после цикла нагревания – охлаждения (*6*) и при 10 °C через 20 ч после такого цикла (*7*). Концентрация красителя 25 мкмоль/л, толщина слоя 1 мм

Fig. 5. Absorption spectrum of the dye 1 solution in phosphate-buffered saline with ionic strength 170 mmol/L and pH 7.4 (*a*) or pH 7.0 (*b*) at 10 °C (*1*), 30 °C (*2*), 40 °C (*3*), 60 °C (*4*), 80 °C (*5*), at 10 °C immediately after heating and cooling of the sample (*6*) and at 10 °C 20 h after heating and cooling of the sample (*7*). Dye concentration 25 μmol/L, sample thickness 1 mm

Заключение

В водных растворах индотрикарбоцианиновый краситель 1 образует не только H*-агрегаты, но и J-агрегаты. Управлять процессом агрегации можно путем изменения ионной силы и pH водной среды при введении неорганических солей. Правильный выбор параметров среды позволяет получить стабильные агрегаты нужного типа в высокой концентрации. Изменение температуры также влияет на течение процесса самоорганизации H*- и J-агрегатов и их взаимного преобразования. Максимум поглощения J-агрегатов красителя 1 достигается при 777 нм. Молекулярные агрегаты, поглощающие в дальней красной области, встречаются крайне редко [27]. Малая полуширина полос поглощения H*- и J-агрегатов, а также поглощение J-агрегатов в дальней красной области обусловливают их потенциал для практических применений.

Библиографические ссылки

1. Yuan A, Wu J, Tang X, Zhao L, Xu F, Hu Y. Application of near-infrared dyes for tumor imaging, photothermal, and photodynamic therapies. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2013;102(1):6–28. DOI: 10.1002/jps.23356.

2. Самцов МП, Тарасов ДС, Воропай ЕС, Ляшенко ЛС, Петров ПТ, Насек ВМ и др. Оптимизация параметров источника фотовоздействия при фотохимиотерапии опухолевых тканей лабораторных животных. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2019;1:19–26.

3. Mujumdar RB, Ernst LA, Mujumdar SR, Lewis CJ, Waggoner AS. Cyanine dye labeling reagents: sulfoindocyanine succinimidyl esters. *Bioconjugate Chemistry*. 1993;4(2):105–111. DOI: 10.1021/bc00020a001.

4. Sano K, Nakajima T, Ali T, Bartlett DW, Wu AM, Kim I, et al. Activatable fluorescent cys-diabody conjugated with indocyanine green derivative: consideration of fluorescent catabolite kinetics on molecular imaging. *Journal of Biomedical Optics*. 2013; 18(10):101304. DOI: 10.1117/1.JBO.18.10.101304.

5. Herz H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1977;8(4):237–298. DOI: 10.1016/0001-8686(77)80011-0.

6. Parton RL, Lenhard JR. Dimerization reactions of cyanine radical dications. *Journal of Organic Chemistry*. 1990;55(1):49–57. DOI: 10.1021/jo00288a011.

7. Mishra A, Behera RK, Behera PK, Mishra BK, Behera GP. Cyanines during the 1990s: a review. *Chemical Reviews*. 2000; 100(6):1973–2012. DOI: 10.1021/cr990402t.

8. Самцов МП, Тарасов ДС, Горященко АС, Казачкина НИ, Жердева ВВ, Савицкий АП и др. Оптимизация параметров фантома для диффузионной флуоресцентной томографии биотканей *in vivo*. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2018;1:33–40.

9. Ishchenko AA. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russian Chemical Reviews*. 1991;60(8): 865–884. DOI: 10.1070/RC1991v060n08ABEH001116.

10. Ma X, Hua J, Wu W, Jin Y, Meng F, Zhan W, et al. A high-efficiency cyanine dye for dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron*. 2008;64(2):345–350. DOI: 10.1016/j.tet.2007.10.094.

11. Qiao Y, Polzer F, Kirmse H, Kirstein S, Rabe JP. Nanohybrids from nanotubular J-aggregates and transparent silica nanoshells. *Chemical Communications*. 2015;51(60):11980–11982. DOI: 10.1039/C5CC00901D.

12. Toropov NA, Parfenov PS, Vartanyan TA. Aggregation of cyanine dye molecules in the near fields of plasmonic nanoparticles excited by pulsed laser irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(31):18010–18014. DOI: 10.1021/jp505234j.

13. Kasha M, Rawls HR, Ashraf El-Bayoumi M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*. 1965; 11(3–4):371–392. DOI: 10.1351/pac196511030371.

14. Ryu N, Okazaki Y, Pouget E, Takafuji M, Nagaoka S, Ihara H, et al. 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. DOI: 10.1039/C7CC04484D.

15. Ruban AV, Horton P, Young AJ. Aggregation of higher plant xanthophylls: differences in absorption spectra and in the dependency on solvent polarity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 1993;21(2–3):229–234. DOI: 10.1016/1011-1344(93)80188-F.

16. Asanuma H, Shirasuka K, Takarada T, Kashida H, Komiyama M. DNA – dye conjugates for controllable H^*-aggregation. *Journal of American Chemical Society*. 2003;125(8):2217–2223. DOI: 10.1021/ja021153k.

17. Belko NV, Samtsov MP, Gusakov GA, Tarasau DS, Lugovski AA, Voropay ES. Spectral and luminescent properties and morphology of self-assembled nanostructures of an indotricarbocyanine dye. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2019;85(6):997–1005. DOI: 10.1007/s10812-019-00753-0.

18. Jelley EE. Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state. *Nature*. 1936;138(3502):1009–1010. DOI: 10.1038/1381009a0.

19. Struganova IA, Lim H, Morgan SA. The influence of inorganic salts and bases on the formation of the J-band and in the absorption and fluorescence spectra of the diluted aqueous solution of TDBC. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(42):11047–11050. DOI: 10.1021/jp013511w.

20. Slavnova TD, Chibisov AK, Görner H. Kinetics of salt-induced J-aggregation of cyanine dyes. *Journal of Physical Chemistry A*. 2005;109(21):4758–4765. DOI: 10.1021/jp058014k.

21. von Berlepsch H, Böttcher C. Supramolecular structure of TTBC J-aggregates in solution and on surface. *Langmuir*. 2013; 29(16):4948–4958. DOI: 10.1021/la400417d.

22. von Berlepsch H, Böttcher C. H-aggregates of an indocyanine Cy5 dye: transition from strong to weak coupling. *Journal of Physical Chemistry B*. 2015;119(35):11900–11909. DOI: 10.1021/acs.jpcb.5b05576.

23. Хлудеев ИИ, Самцов МП, Белько НВ, Дик СК. Эффекты взаимодействия наноструктурированных фотосенсибилизаторов на основе полиметиновых красителей с белками плазмы крови. В: *Медэлектроника-2018. Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии. Сборник научных статей XI Международной научно-технической конференции; 5–6 декабря 2018 г.; Минск, Беларусь.* Минск: БГУИР; с. 215–217.

24. Yagai S, Seki T, Karatsu T, Kitamura A, Würthner F. Transformation from H-to J-aggregated perylene bisimide dyes by complexation with cyanurates. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008;47(18):3367–3371. DOI: 10.1002/anie.200705385.

25. Воропай ЕС, Самцов МП, Ляшенко ЛС. Регистрация флуоресценции зондов на основе полиметиновых красителей в тканях *in vivo*. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2017;1:28–33.

26. Samtsov MP, Tikhomirov SA, Lyashenka LS, Tarasau DS, Buganov OV, Galievsky VA, et al. Photophysical and photochemical properties of HITC indotricarbocyanine dye molecules in solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2013;80(2):170–175. DOI: 10.1007/s10812-013-9741-4.

27. von Berlepsch H, Böttcher C. Tubular J-aggregates of a new thiacarbocyanine Cy5 dye for the far-red spectral region – a spectroscopic and cryo-transmission electron microscopy study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018;20(28):18969–18977. DOI: 10.1039/C8CP03378A.

References

1. Yuan A, Wu J, Tang X, Zhao L, Xu F, Hu Y. Application of near-infrared dyes for tumor imaging, photothermal, and photodynamic therapies. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2013;102(1):6–28. DOI: 10.1002/jps.23356.

2. Samtsov MP, Tarasov DS, Voropay ES, Lyashenko LS, Petrov PT, Nasek VM, et al. Photodynamic therapy using the photosensitizer based on tricarbocyanine dye with polyethylene glycol on a model for tumor bearing laboratory animals. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2019;1:19–26. Russian.

3. Mujumdar RB, Ernst LA, Mujumdar SR, Lewis CJ, Waggoner AS. Cyanine dye labeling reagents: sulfoindocyanine succinimidyl esters. *Bioconjugate Chemistry*. 1993;4(2):105–111. DOI: 10.1021/bc00020a001.

4. Sano K, Nakajima T, Ali T, Bartlett DW, Wu AM, Kim I, et al. Activatable fluorescent cys-diabody conjugated with indocyanine green derivative: consideration of fluorescent catabolite kinetics on molecular imaging. *Journal of Biomedical Optics*. 2013; 18(10):101304. DOI: 10.1117/1.JBO.18.10.101304.

5. Herz H. Aggregation of sensitizing dyes in solution and their adsorption onto silver halides. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1977;8(4):237–298. DOI: 10.1016/0001-8686(77)80011-0.

6. Parton RL, Lenhard JR. Dimerization reactions of cyanine radical dications. *Journal of Organic Chemistry*. 1990;55(1):49–57. DOI: 10.1021/jo00288a011.

7. Mishra A, Behera RK, Behera PK, Mishra BK, Behera GP. Cyanines during the 1990s: a review. *Chemical Reviews*. 2000; 100(6):1973–2012. DOI: 10.1021/cr990402t.

8. Samtsov MP, Tarasov DS, Goryashchenko AS, Kazachkina NI, Zherdeva VV, Savitsky AP, et al. Optimization of the phantom parameters for diffuse optical fluorescence tomography of biotissues *in vivo*. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018; 1:33–40. Russian.

9. Ishchenko AA. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russian Chemical Reviews*. 1991;60(8): 865–884. DOI: 10.1070/RC1991v060n08ABEH001116.

10. Ma X, Hua J, Wu W, Jin Y, Meng F, Zhan W, et al. A high-efficiency cyanine dye for dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron*. 2008;64(2):345–350. DOI: 10.1016/j.tet.2007.10.094.

11. Qiao Y, Polzer F, Kirmse H, Kirstein S, Rabe JP. Nanohybrids from nanotubular J-aggregates and transparent silica nanoshells. *Chemical Communications*. 2015;51(60):11980–11982. DOI: 10.1039/C5CC00901D.

12. Toropov NA, Parfenov PS, Vartanyan TA. Aggregation of cyanine dye molecules in the near fields of plasmonic nanoparticles excited by pulsed laser irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(31):18010–18014. DOI: 10.1021/jp505234j.

13. Kasha M, Rawls HR, Ashraf El-Bayoumi M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*. 1965; 11(3–4):371–392. DOI: 10.1351/pac196511030371.

14. Ryu N, Okazaki Y, Pouget E, Takafuji M, Nagaoka S, Ihara H, et al. 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. DOI: 10.1039/C7CC04484D.

15. Ruban AV, Horton P, Young AJ. Aggregation of higher plant xanthophylls: differences in absorption spectra and in the dependency on solvent polarity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 1993;21(2–3):229–234. DOI: 10.1016/1011-1344(93)80188-F.

16. Asanuma H, Shirasuka K, Takarada T, Kashida H, Komiyama M. DNA – dye conjugates for controllable H^*-aggregation. *Journal of American Chemical Society*. 2003;125(8):2217–2223. DOI: 10.1021/ja021153k.

17. Belko NV, Samtsov MP, Gusakov GA, Tarasau DS, Lugovski AA, Voropay ES. Spectral and luminescent properties and morphology of self-assembled nanostructures of an indotricarbocyanine dye. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2019;85(6):997–1005. DOI: 10.1007/s10812-019-00753-0.

18. Jelley EE. Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state. *Nature*. 1936;138(3502):1009–1010. DOI: 10.1038/1381009a0.

19. Struganova IA, Lim H, Morgan SA. The influence of inorganic salts and bases on the formation of the J-band and in the absorption and fluorescence spectra of the diluted aqueous solution of TDBC. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(42):11047–11050. DOI: 10.1021/jp013511w.

20. Slavnova TD, Chibisov AK, Görner H. Kinetics of salt-induced J-aggregation of cyanine dyes. *Journal of Physical Chemistry A*. 2005;109(21):4758–4765. DOI: 10.1021/jp058014k.

21. von Berlepsch H, Böttcher C. Supramolecular structure of TTBC J-aggregates in solution and on surface. *Langmuir*. 2013; 29(16):4948–4958. DOI: 10.1021/la400417d.

22. von Berlepsch H, Böttcher C. H-aggregates of an indocyanine Cy5 dye: transition from strong to weak coupling. *Journal of Physical Chemistry B*. 2015;119(35):11900–11909. DOI: 10.1021/acs.jpcb.5b05576.

23. Khludeev II, Samtsov MP, Belko NV, Dik SK. Effects of the interaction of nanostructured photosensitizers based on polymethine dyes with blood plasma proteins. In: *Medelektronika-2018. Sredstva meditsinskoi elektroniki i novye meditsinskie tekhnologii. Sbornik nauchnykh statei XI Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii; 5–6 dekabrya 2018 g.; Minsk, Belarus'* [Medelectronics-2018. Tools of medical electronics and novel medical technologies. Proceedings of a scientific technical conference; 2018 December 5–6; Minsk, Belarus. Minsk: Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics; p. 215–217. Russian.

24. Yagai S, Seki T, Karatsu T, Kitamura A, Würthner F. Transformation from H-to J-aggregated perylene bisimide dyes by complexation with cyanurates. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008;47(18):3367–3371. DOI: 10.1002/anie.200705385.

25. Voropay ES, Samtsov MP, Lyashenko LS. Recording of fluorescence from the probes based on polymethine dyes in the tissues *in vivo*. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2017;1:28–33. Russian.

26. Samtsov MP, Tikhomirov SA, Lyashenka LS, Tarasau DS, Buganov OV, Galievsky VA, et al. Photophysical and photochemical properties of HITC indotricarbocyanine dye molecules in solutions. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2013;80(2):170–175. DOI: 10.1007/s10812-013-9741-4.

27. von Berlepsch H, Böttcher C. Tubular J-aggregates of a new thiacarbocyanine Cy5 dye for the far-red spectral region – a spectroscopic and cryo-transmission electron microscopy study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018;20(28):18969–18977. DOI: 10.1039/C8CP03378A.

Статья поступила в редколлегию 09.03.2020.
Received by editorial board 09.03.2020.