

Наноструктуры на основе ультрадисперсных алмазов с органическими красителями и их свойства

Е. Д. Мицкевич¹), Е. С. Воропай¹), А. А. Луговский²),

¹) Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: fcfvv12@gmail.com

²) Республиканский центр проблем человека Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

В статье предлагается обзор различных новых функциональных наноразмерных материалов на основе ультрадисперсных алмазов и различных органических красителей (полиметиновых красителей). В частности, изучение спектрально-люминесцентных характеристик комплексов ультрадисперсных алмазов с красителями. Получены новые функциональные наноматериалы и дана их спектральная характеристика.

Ключевые слова: ультрадисперсные алмазы; полиметиновые красители; оптическая спектроскопия.

Nanostructures based on ultradisperse diamonds with organic dyes and their properties

E. D. Mitsckevich¹), E. S. Voropay¹), A. A. Lugovski²)

¹) Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: fcfvv12@gmail.com

²) Republican Scientific Center for Human Issues of Belarusian State University, Minsk, Belarus

The paper offers a review of various new functional nanoscale materials based on ultradisperse diamonds and various organic dyes (polymethine dyes). In particular, the spectral-luminescent characteristics of complexes of ultradisperse diamonds with dyes are studied. New functional nanomaterials were obtained and their spectral characterization was given.

Keywords: ultradisperse diamonds; polymethine dyes; optical spectroscopy.

Введение

В настоящее время работы, связанные с разработкой, исследованием и внедрением нанотехнологий, приобретают все большее значение. Нанотехнология сегодня является одной из самых быстроразвивающихся научных областей. Об этом свидетельствует возрастающее количество публикаций по данной теме в научной литературе [1, 2]. Одной из важнейших задач нанотехнологии является получение и исследование наночастиц. Под наночастицами принято понимать изолированные твердофазные объекты с четко выраженными границами с окружающей средой, размерами от 1 до 1000 нм во всех трех измерениях. Исследования наноалмазов стали отдельной областью. В связи с этим они представляют интерес для использования в медицине, химической технологии и приборостроении.

С 80-х годов прошлого века активно развиваются направления, связанные с соосаждением ультрадисперсных алмазов (УДА) с металлами при химическом или

электрохимическом восстановлении из водных растворов. Основным методом получения нанодIAMAZOV является детонационный синтез. Полученные таким образом частицы представляют собой ультрадисперсные углеродные частицы со средним размером 5 нм, состоящие из алмазного ядра и поверхностного слоя, способные образовывать стабильную систему в электролите. При этом ультрадисперсные алмазы сочетают в себе свойства обычных алмазов с химически активной оболочкой, способной участвовать в химических процессах. УДА нашли применение в гальванике, смазочных материалах, абразивных инструментах [3, 4].

Новым направлением применения нанодIAMAZOV стало их использование в биомедицине. Благодаря химически активной оболочке они могут быть использованы для визуализации биологических процессов *in vivo* и направленной доставки лекарств [4]. Для эффективного использования оптических агентов в медицине, необходимо, чтобы полосы поглощения и люминесценции находились в области прозрачности биологических тканей (700 – 900 нм). Однако сами по себе УДА не удовлетворяют необходимым спектральным требованиям. На данный момент имеется техническая возможность получения люминесцентных нанодIAMAZOV, но данный метод является чересчур сложным и затратным. Исходя из обзора литературы [1, 4] можно сделать вывод, что наиболее перспективным направлением в медицинском применении УДА является, составление комплексов нанодIAMAZOV с органическими красителями. УДА в них обеспечивают селективность и инертность, а молекулы красителя необходимые спектральные характеристики. Такие комплексы относительно просто синтезировать и модифицировать под конкретное применение [5–7].

Исходя из сказанного выше, целью настоящей работы является создание комплексов ДНА с полиметиновыми красителями, исследование их спектрально-люминесцентных характеристик. Выбор красителей обусловлен возможностью применения в качестве эффективного фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии.

1. Методика

Мероцианиновый (стириловый) краситель (K1) представляет собой аналог широко известного флуоресцентного биосенсора тиофлавина Т, его структурная формула показана на рис. 1. Краситель K2 является симметричным катионным цианиновым красителем, структурная формула которого приведена на рис. 2. Для обеспечения возможности ковалентного связывания с карбоксильными группами на поверхности УДА амидными связями, в структуру обоих красителей внесены карбоксильные группы через гексаметиленовый линкер. Полученные наноконплексы обозначаются как УДА-K1 и УДА-K2. Их характерной особенностью является низкая растворимость при нормальных условиях, однако, соблюдая определенные процедуры, возможно получение их водных или спиртовых растворов. Для этого порошок красителей, находящийся в концентрации 0,2 мг/мл в воде и этаноле, подвергается обработке ультразвуком в течение 15 минут.

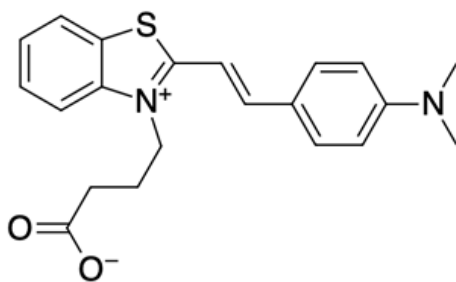


Рис. 1. Структурная формула мероцианинового красителя К1

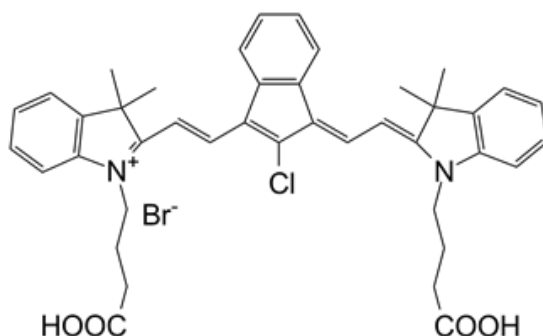


Рис. 2. Структурная формула исследованного катионного полиметинового красителя К2

В качестве исходного материала использовался порошок марки УДА-ГО производства ЗАО «Синта» (г. Минск). Для предварительной обработки порошка УДА, был выполнен окислительный процесс на его поверхности с целью максимального накопления функциональных карбоксильных групп. Эта окислительная обработка поверхности наноалмазов осуществлялась с помощью термообработки на воздухе при температуре 450 °С. В процессе этой термообработки внимательно следили за изменением массы образцов.

Для дальнейшей модификации УДА, чтобы избежать образования циклических амидов на его поверхности (которые впоследствии не могли бы участвовать в образовании ковалентных связей), предложено было использовать производный гескаметилендиамина, известный как N-(6-аминогексил)-трифторацетамид, с одной аминогруппой, защищенной трифторацетатом. Далее, снятие трифторацетатной защиты позволяло получить свободную аминогруппу, отдаленную от поверхности УДА на 6 метиленовых звеньев. Затем, эту свободную аминогруппу можно было связать с карбоксильной группой стирилового и полиметинового красителей, образуя амид [8–10].

2. Результаты

Промежуточные образцы УДА и конечный продукт исследовались методом спектроскопии ИК поглощения. На рис. 3 представлены спектры поглощения нанокомплексов УДА-К1, которые были подвергнуты ультразвуковому воздействию, как и по прошествии 2 часов. Эти спектры отражают сигнал светорассеяния от УДА и область поглощения красителя в диапазоне 500–600 нм. В водных суспензиях

наноконплексов сохраняется устойчивость к оседанию. В случае этанола, наблюдается уменьшение оптической плотности с течением времени, что сопровождается визуальным образованием более крупных частиц. Полоса поглощения красителя расширяется в водной суспензии, возможно, из-за агрегации, которая также наблюдается в водных растворах К1 [9].

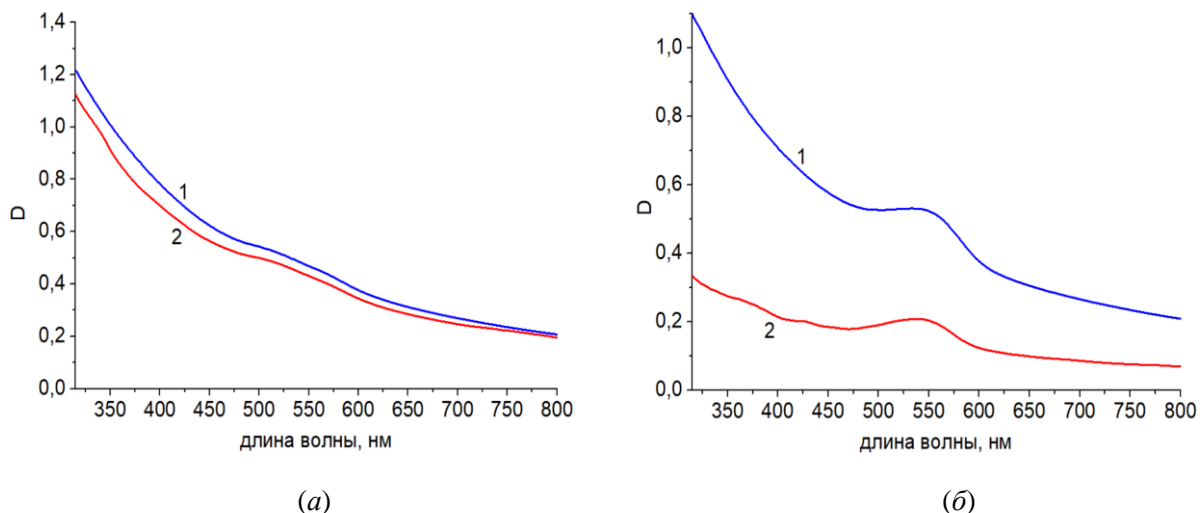


Рис. 3. Спектры поглощения наноконплексов УДА-К1 в воде (а) и этаноле (б), зарегистрированные сразу после ультразвукового воздействия (1) и спустя 2 ч (2)

Спектры поглощения наноконплексов УДА-К2 также включают сигнал светорассеяния УДА и область поглощения красителя (см. рис. 4). В этаноле максимальное значение поглощения красителя наблюдается при длине волны 734 нм. В случае водной суспензии, мы наблюдаем два максимума поглощения при 670 и 722 нм. Это появление дополнительного максимума, вероятно, связано с образованием димеров. Суспензии наноконплексов обладают заметной стабильностью и не подвержены оседанию как в воде, так и в этаноле.

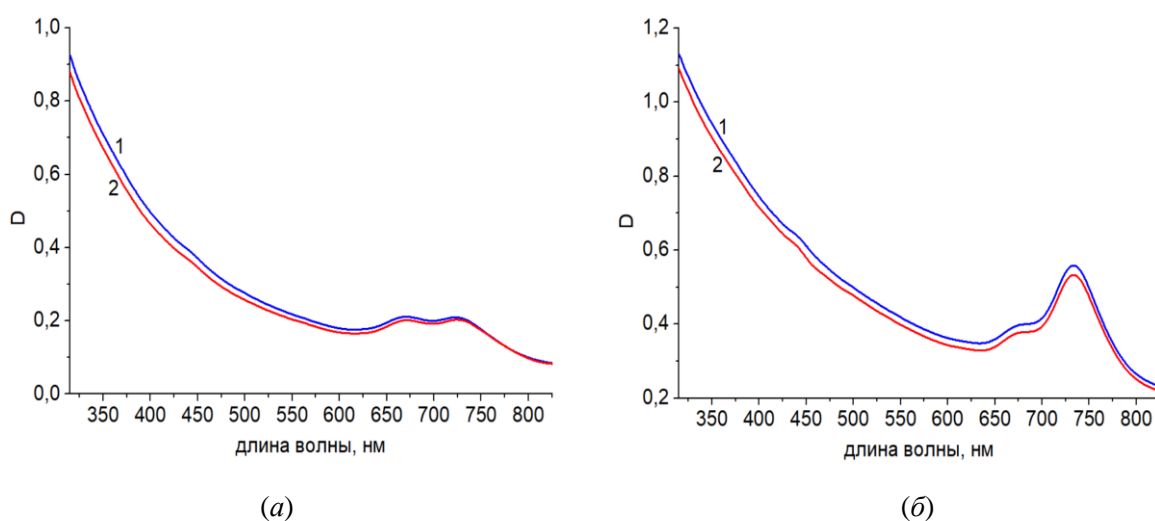


Рис. 4. Спектры поглощения наноконплексов УДА-К2 в воде (а) и этаноле (б), зарегистрированные сразу после ультразвукового воздействия (1) и спустя 2 ч (2)

Заключение

Таким образом, была проведена химическая модификация мероцианинового красителя, который является аналогом тиофлавина Т, путем введения карбоксильной группы. Эта модификация была подтверждена при помощи инфракрасной спектроскопии. Далее, были исследованы оптические и люминесцентные свойства полученного красителя в растворах воды. Также были синтезированы наноконплексы, включающие ультрадисперсные алмазные частицы, связанные ковалентной связью с молекулами мероцианинового красителя и симметричного полиметинового красителя. Эти наноконплексы легко поддаются диспергированию, обладают достаточной стабильностью при оседании и демонстрируют флуоресцентные свойства, которые можно использовать в биомедицинских исследованиях и приложениях.

Библиографические ссылки

1. *Klaessig F. Current Perspectives in Nanotechnology Terminology and Nomenclature / F. Klaessig, M. Marrapese, S. Abe // Nanotechnology Standards. Nanostructure Science and Technology. 2011. P. 30–52.*
2. *Luminescent nanodiamonds for biomedical applications / J. M. Say [et al.] // Biophysical Reviews. 2011. Vol. 3. № 4. P. 171–184.*
3. *Долматов В. Ю., Буркат Г. К. // Сверхтвердые материалы. 2000. № 1. С. 84–95.*
4. *Наноалмазы в фармации и медицине: учебно-методическое пособие для студентов фармацевтического факультета / Р. Ю. Яковлев [и др.]. ГБОУ ВПО РязГМУ Минздрава России. – Рязань: РИО УМУ, 2016. 115 с.*
5. *Optical properties of the complexes of detonation nanodiamonds with an indotricarbocyanine dye / N.V. Belko [et al.] // Doklady BGUIR. 2018;(7): P. 101–105.*
6. *Molavi H. Rapid and tunable selective adsorption of dyes using thermally oxidized nanodiamond / H. Molavi, A. Shojaei, A. Pourghaderi // Journal of Colloid and Interface Science. 2018. P. 52–64.*
7. *Klaessig F. Current Perspectives in Nanotechnology Terminology and Nomenclature / F. Klaessig, M. Marrapese, S. Abe // Nanotechnology Standards. Nanostructure Science and Technology. 2011. P. 30–52.*
8. *Комплекс бензотиазолового красителя с детонационным наноалмазом в качестве флуоресцентного зонда / А. А. Луговский [и др.]. // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем. К 100-летию белорусской академической науки [Электронный ресурс]: тез. докл. междунар. науч. конф., Пятнадцатого съезда Белорус. обществ. объединения фотобиологов и биофизиков, Респ. Беларусь, Минск, 15–17 июня 2022 г. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: И. Д. Волоотовский (гл. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2022. С. 63. URL: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/281005>*
9. *Спектральные свойства новой стироловой производной тиофлавина Т / Е. И. Плигин [и др.]. // Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: Междунар. науч. конф.; Пятнадцатый съезд Белорус. обществ. объединения фотобиологов и биофизиков. К 100-летию белорусской академической науки [Электронный ресурс]: 15–17 июня 2022 г., Минск, Беларусь: тез. докл. / редкол.: И. Д. Волоотовский [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2022. С. 69. URL: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/281005>*
10. *Interaction of Polymethine Dyes with Detonation / A. A. Ishchenko [et al.] // Nanodiamonds ChemPhys. 20(8).*