

УДК 535.37+535.34

Тарасов Д.С.¹, Белько Н.В.¹, Луговский А.А.², Гусаков Г.А.¹, Самцов М.П.¹

**ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБРАЗЦА
БИОМАРКЕРА: КОМПЛЕКСА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА
С ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ**

¹Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» БГУ, Минск, Беларусь

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

Аннотация. Приведены результаты исследования фотофизических и фотохимических свойств индотрикарбоцианинового красителя ковалентно связанного с ультрадисперсным алмазом в различных средах.

Ключевые слова: индотрикарбоцианиновые красители, ультрадисперсный алмаз, фотофизические и фотохимические свойства.

D.S. Tarasau¹, N.V. Bel'ko¹, A.A. Lugovsky¹, G.A. Gusakov¹, M.P. Samtsov¹
**PHOTOSTABILITY OF AN EXPERIMENTAL SAMPLE OF A BIOMARKER: A
COMPLEX OF ULTRADISE DIAMOND WITH INDOTRICARBOCYANINE DYE**

¹A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Republican Scientific Center for Human Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus

Abstract. The results of the study of photophysical and photochemical properties of indotricarbocyanine dye covalently bound to ultradispersed diamond in various environments are presented.

Keywords: indotricarbocyanine dyes, ultradispersed diamond, photophysical and photochemical properties.

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 полосоми 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 методов, 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 индотрикарбоцианиновый 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. Как было ранее показано нами, растворение красителя в водной среде происходит при ультразвуковой обработке [5], в противном случае краситель в воде не растворяется. Спектр поглощения индотрикарбоцианинового красителя (рис.1) 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]. 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.

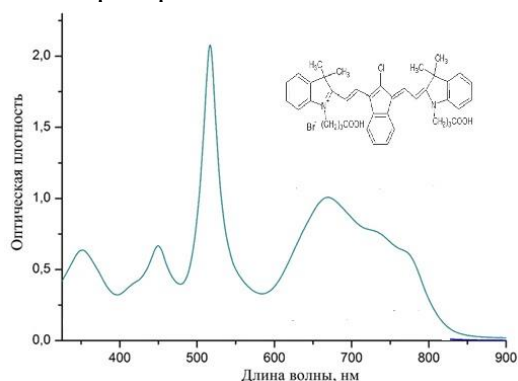


Рис.1. Спектры поглощения водного раствора индотрикарбоцианинового красителя

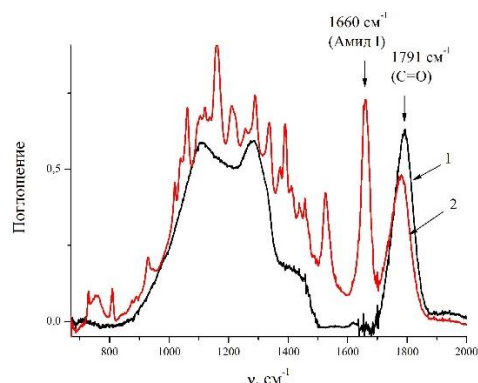


Рис.2. Спектры ИК-поглощения исходного УДА (1) и комплексов УДА-краситель (2)

В качестве исходного материала для создания комплексов УДА-краситель использовали наноалмазы детонационного синтеза марки УДА-ГО производства ЗАО «Синта» (Минск, Беларусь). Исходный порошок УДА подвергался предварительной термоокислительной обработке на воздухе при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ с целью первичной монофункционализации и увеличения содержания карбоксильных групп на поверхности наночастиц. Далее к поверхности окисленного УДА производилась прививка гексаметилендиаминового линкера с терминальной NH_2 -группой. Дальнейшее ковалентное связывание молекул красителя с наночастицами алмаза осуществлялось в ходе реакции Микаямы. Спектр ИК-поглощения полученного комплекса (рис.2) содержит полосы и красителя, и наноалмаза. По сравнению со спектром исходного УДА наблюдается снижение интенсивности и низкочастотный сдвиг полосы колебания связей $\text{C}=\text{O}$. Кроме того, в результате комплексообразования появляется интенсивная полоса Амид I, что подтверждает ковалентное связывание красителя с наноалмазом путем образования амидных связей.

С целью изучения закономерностей фотодеструкции новых соединений в биологических структурах проведены исследования различий в спектрах поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции красителя в биологических структурах в процессе фотооблучения. При засветке в длинноволновую полосу поглощения светом полупроводникового лазера с длиной волны 740,7 нм в сыворотке крови наблюдалось необратимое уменьшение концентрации красителя. Продолжительное облучение растворов красителя в сыворотке крови приводило к уменьшению оптической плотности в области основной полосы поглощения практически до нуля. При этом, вблизи коротковолнового края основной полосы поглощения появляется новая полоса с максимумом в области 500 - 550 нм. Интенсивность этой полосы возрастает при увеличении времени засветки, причём спектры поглощения, зарегистрированные для разных длительностей фотовоздействия, пересекаются в одной изобестической точке, которая свидетельствует о существовании в растворах двух поглощающих центров. Возникновение новой полосы в области минимума поглощения красителя, очевидно, обусловлено образованием фотопродуктов,

которые флуоресцируют в области 660 нм при возбуждении в максимуме их спектра поглощения. Спектры возбуждения флуоресценции, зарегистрированные на длине волны 660 нм, практически совпадают со спектрами поглощения фотопродуктов. Установлено, что квантовый выход фотореакции ПК зависит от концентрации красителя в клетках. Так, при постоянной плотности мощности излучения 20 мВт/см² увеличении концентрации красителя ПК в питательной среде на порядок приводило к уменьшению квантового выхода от $6,0 \cdot 10^{-5}$ до $2,4 \cdot 10^{-5}$. В гипоксических условиях на кривой фотообесцвечивания ПК можно выделить два линейных участка I, II, продолжительность первого уменьшается при увеличении плотности мощности засветки. Скорость фотохимической реакции на участке I выше, чем на участке II. Перерыв в облучении на несколько минут приводит к частичному восстановлению первоначальной формы кинетики фотообесцвечивания красителей. Квантовые выходы фотореакции как в нормальных условиях, так и в условиях с пониженным содержанием кислорода в биоструктурах проявляют выраженную зависимость от плотности мощности лишь при их расчётах на конечном линейном участке зависимости концентрации красителя от времени фотовоздействия

Таким образом, показано, что индотрикарбоцианиновый краситель образует ковалентносвязанные комплексы с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза. Установлено, что облучение растворов полученных комплексов в сыворотке крови светом полупроводникового лазера с $\lambda = 740,7$ приводит к необратимым уменьшениям концентрации красителя и образованию флуоресцирующих фотопродуктов. Квантовый выход фотодеструкции уменьшаются при повышении концентрации красителя или увеличении экспозиционной плотности мощности света. Полученные комплексы могут найти применения в области биомедицины для визуализации биологических процессов.

Список использованных источников

1. Mochalin, V.N. 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. Say, J.M. 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 / A.H. Herz // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1977. – Vol. 8. – № 4. – P. 237–298.
4. Belko, N.V. Morphology and optical properties of self-assembled nanostructures of a novel indotricarbocyanine dye / N.V. Belko [et al.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2016. – Т. 83. – № 6-16. – С. 89–90.
5. Belko, N.V. The method to create the self-organized nanostructures based on indotricarbocyanine dye / N.V. Belko, M.P. Samtsov, G.A. Gusakov, E.S. Voropay // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2017*. – 2017. – P. 441–444.