УДК 535.34, 538.9
DOI: https://doi.org/10.17721/3041-1491/2024.11-28

Владислав МАКСИМУК[1], студ.
ORCID ID: 0009-0004-0296-7693
e-mail: vlad.maxymuk@gmail.com

Антон ГАПОНОВ[1], асп.
Scopus ID: 57202607757
e-mail: antongaponov@ukr.net

Олена ПАВЛЕНКО[1], д-р фіз.-мат. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0001-8838-4798
e-mail: pavlenko@knu.ua

Оксана ДМИТРЕНКО[1], д-р фіз.-мат. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0002-4271-4234
e-mail: o_dmytrenko@knu.ua

Микола КУЛІШ[1], д-р фіз.-мат. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0002-7409-8560
e-mail: mpkulish@knu.ua

[1]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР З БАРВНИКАМИ-ФОТОСЕНСИБІЛІЗАТОРАМИ ДЛЯ ФОТОДИНАМІЧНОЇ ТЕРАПІЇ

В с т у п . ***Вуглецеві нанотрубки завдяки унікальним фізичним властивостям, а саме, поглинанню в ІЧ-діапазоні та задатності перетворювати поглинену енергію на теплову, мають великий потенціал застосування у фотодинамічній та фототермічній терапії для лікування ракових захворювань.***

М е т о д и . ***Одностінні вуглецеві нанотрубки, функціоналізовані октадециламіном, були розчинені у воді (0.05 мг/мг) при додатковому диспергуванні ультразвуком, а після цього осаджені на підкладинки. Методом вакуумного термічного осадження було напилено плівку скваріанового барвника. Спектри оптичного поглинання вимірювались за допомогою спетрофотометра SHIMADZU. Квантово-хімічні розрахунки модельних молекул проведено в програмному пакеті Gaussian 09 напівемпіричними методами PM6, ZINDO.***

Р е з у л ь т а т и . ***Наведено результати досліджень оптичного поглинання композитних плівок на основі вуглецевих нанотрубок, фулеренів C_{60} з молекулами скваріанових барвників, які зарекомендували себе як фотосенсибілізатори для фотодинамічної терапії в комплексах із фулеренами C_{60}.***

В и с н о в к и . ***Досліджено експериментальні спектри поглинання нанокомпозитних плівок скваріанових барвників з одностінними вуглецевими нанотрубками порівняно з фулеренами C_{60}. Зміни оптичних властивостей пояснено з урахуванням змін гібридизації атомів вуглецю на прикладі модельних π-стекових комплексів фулеренів C_{70} зі скваріановими барвниками за допомогою квантово-хімічних розрахунків.***

К л ю ч о в і с л о в а : ***багатостінні вуглецеві нанотрубки, фотосенсибілізатори, фулерени.***

© Максимук Владислав, Гапонов Антон, Павленко Олена, Дмитренко Оксана, Куліш Микола, 2024

Вступ

Вуглецеві нанотрубки завдяки унікальним фізичним властивостям, а саме, поглинанню в ІЧ-діапазоні та задатності перетворювати поглинену енергію на теплову, мають великий потенціал застосування у фотодинамічній та фототермічній терапії для лікування ракових захворювань (Naief et al., 2023; Villa et al., 2021; Wang et al., 2014). На можливість використання цих структур у цьому діапазоні впливають як параметри вуглецевих нанотрубок (діаметр, хіральність), так і спосіб модифікації їх поверхні. Модифікатори можуть забезпечити поглинання збуджувального випромінювання у визначеному інтервалі ІЧ-діапазону, ефективне перенесення енергії до нанотрубок, підвищуючи фотодинамічний та фототермічний ефекти, а також слугувати флуоресцентними візуалізаторами, покращувати розчинність, модулювати фтофізичні властивості тощо. Такі переспективи вимагають систематичних і широких досліджень властивостей комплексів на основі нанотрубок та фотосенсибілізаторів, як їхніх активних елементів, так і механізмів їх взаємодії (Naief et al., 2023; Villa et al., 2021; Wang et al., 2014). У цій роботі наведено результати досліджень оптичного поглинання композитних плівок на основі вуглецевих нанотрубок, фулеренів C_{60} з молекулами скваріїнових барвників, які зарекомендували себе як фотосенсибілізатори для фотодинамічної терапії в комплексах із фулеренами C_{60}. Обраний барвник має поглинання у червоному діапазоні спектра, надзвичайно чутливий до середовища, може розчинятися в багатьох розчинниках і не токсичний для клітин за умови відсутності дії світла. Ці властивості зумовили інтерес до механізмів його взаємодії з нанотрубками, що на сьогодні ще не досліджено.

Метою роботи є вивчення спектрів оптичного поглинання барвників як фотосенсибілізаторів у взаємодії з одностінними вуглецевими нанотрубками в плівках.

Методи

Одностінні вуглецеві нанотрубки, функціоналізовані октадециламіном, були розчинені у воді (0.05 мг/мг) при додатковому диспергуванні ультразвуком, а після цього осаджені на підкладинки. Наступним кроком методом вакуумного термічного осадження було напилено плівку скваріїнового барвника. Товщини плівок фулеренів, барвників не перевищували 100 нм. Спектри оптичного поглинання вимірювались за допомогою спетрофотометра SHIMADZU. Квантово-хімічні розрахунки модельних молекул, наведених на рис. 1, проведено в програмному пакеті Gaussian 09 напівемпіричними методами PM6, ZINDO.

Результати

На рис. 2. наведено спектри оптичного поглинання плівки барвника, крива 1 і плівки нанотрубок, крива 3. Для порівняння поведінки спектра барвника, що нанесений на плівку фулеренів C_{60}, наведено криву 2, що відповідає плівці фулерен-барвник та 2', що відповідає поглинанню плівки фулеренів. Цей скваріїновий барвник у розчині дихлорметану має пік поглинанн за 631 нм

(Gaponov et al., 2022). Проте в результаті міжмолекулярної взаємодії, що обумовлена нерівномірним розподілом заряду вздовж його хромофору, барвники формують упорядковані ансамблі (найпростіший випадок – димери, тримери), що приводить до зсуву їхніх спектрів поглинання, залежно від типу нанесення – це можуть бути *J*- та *H*-агрегати (Coates, 1969). У цьому випадку барвник наносився в режимі, що сприяє формуванню *J*-агрегації, для якого зсув спостерігається в червоний діапазон спектра, а пік поглинання розташований за 680 нм, (крива 1).

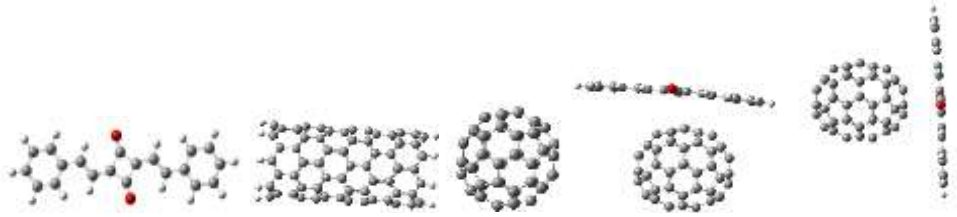


Рис. 1. Геометрія модельниої молекули скваріновогo барвника, нанотрубки хіральністю (8, 0), фулеренів C_{60}, фулеренів C_{70} зі скваріновим барвником у двох варіантах розташування барвника: біля більшого та меншого діаметрів C_{70}

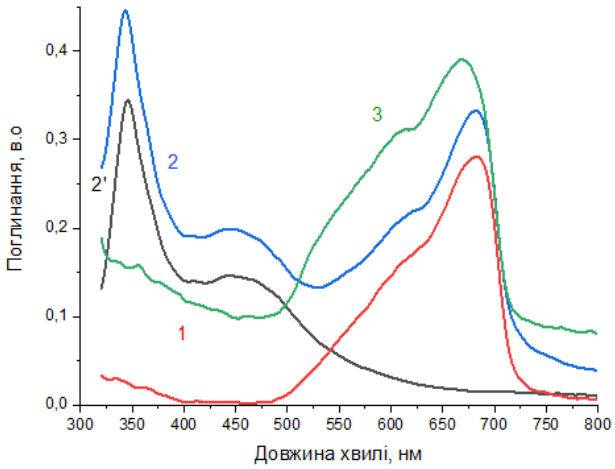


Рис. 2. Нормовані спектри оптичного поглинання для плівок барвника (крива 1); плівки нанотрубка–барвник (крива 3), плівки фулерен–барвник (крива 2 та 2') – плівки фулеренів. Підкладинка кварц. Товщини плівок фулеренів *d* = 100 нм. Товщини плівок нанесених барвників *d* = 60 нм

Як видно з рис. 2, спектри поглинання плівки барвника (крива 1) і барвника на плівці фулеренів C_{60}, (крива 3) відрязняються не істотно, у той час як напилення на нанотрубки сприяє зсуву поглинання обох максимумів спектра на 13 нм і характеризується більш виразним плечем у синьому діапазоні

спектра (крива 3). Природу взаємодії барвників із фулеренами описано в (Pavlenko et al., 2018), проте випадок з нанотрубками потребує перевірки кількох причин, які модифікують агрегацію цих молекул при взаємодії з поверхнею наноструктур. Однією з найважливіших причин може бути зміна типу гібридизації атомів вуглецю нанотрубок порівняно з фулеренами C_{60}. Відомо, що атоми вуглецю в графені мають тип гібридизації sp^2, у той час як викривлення поверхні в результаті згортання площини графену у фулерен і поява п'ятикутників призводить до підмішування σ-зв'язків та зміни типу гібридизації від sp^2 до $sp^{2,278}$ (Haddon, 1993). Атоми вуглецю на C_{70} через асиметрію молекули порівняно з C_{60} мають також різні ступені гібридизації, тому розглянемо, чи впливає тип розташування барвника біля фулерену з C_{70} у двох крайніх випадках: біля більшого і меншого його діаметрів, де спостерігається зміна ступеня перекриття електронної густини (рис. 1).

Отримані в результаті квантово-хімічних розрахунків дані комплексів, після їх порівняння між собою та з вихідними даними, для окремих компонентів відрізняються. Зокрема, значення молекулярних орбіталей HOMO та LUMO, які відповідають за електронний перехід, для окремої молекули фулерену C_{70} становлять –9,2 еВ та –3,16 еВ, відповідно. Для окремих молекул барвників HOMO та LUMO набувають таких значень: для скваранового барвника – 8,16 еВ та –2,95 еВ. Для комплексів скваранового барвника та фулерену C_{70} спостерігається зниження HOMO-рівня відносно рівнів окремого барвника в обох випадках. При цьому рівень LUMO для комплексу локалізований на фулерені і опускається відносно значення LUMO окремого фулерену, що свідчить про розщеплення його вироджених рівнів у незалежному стані. У цілому щілина комплексів звужується в обох випадках локалізацій барвника відносно рівнів окремого барвника: локалізації біля більшого радіуса щілина становить 5,09 еВ; для локалізації біля меншого радіуса – 5,08 еВ.

Дискусія і висновки

Отже, у процесі комплексоутворення скваранового барвника з вуглецевими наноструктурами з різним ступенем гібридизації атомів вуглецю відбувається трансформація електронної структури комплексів, що супроводжується змінами електронної щілини і, відповідно, може проявлятися в зміщенні піків поглинання та впливати на можливості застосування барвників як фотосенсибілізаторів. Встановлене розширення діапазону поглинання барвників під час осадження на вуглецеві нанотрубки порівняно з фулеренами C_{60} вказує на доцільність застосування даних барвників у комплексах з нанотрубками, оскільки сприятиме підвищеній абсорбції електромагнітної енергії комплексами нанотрубка–барвник з можливістю подальшого її перетворення для позитивних ефектів у фотодинамічній терапії.

Внесок авторів: Владислав Максимук – розрахунки, аналіз даних; Антон Гапонов – експериментальні дослідження, аналіз даних; Олена Павленко – концептуалізація, методологія, написання – перегляд і редагування; Оксана Дмитренко, Микола Куліш концептуалізація, методологія.

Список використаних джерел

Coates, E. (1969). Aggregation of dyes in aqueous solutions. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 85(8), 355–368. https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1969.tb02909.x

Gaponov, A.M., Pavlenko, O.L., Dmytrenko, O.P., Kulish, M.P., Pinchuk-Rugal, T.M., Busko, T.O., Nikolaienko, T.Yu., Neimash, V.B., & Kachkovsky, O.D. (2022). Spectral Properties of Thin Films of Squaraine Dyes, Deposited on Silver and Gold Nanoparticles. In O. Fesenko, L. Yatsenko (Eds.), *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications* (297, pp. 339–354). Springer Nature Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_22

Haddon, R.C. (1993). Chemistry of the fullerenes: The manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules. *Science*, 261(5128), 1545–1550. https://doi.org/10.1126/science.261.5128.1545

Naief, M.F., Mohammed, S.N., Mayouf, H.J., & Mohammed, A.M. (2023). A review of the role of carbon nanotubes for cancer treatment based on photothermal and photodynamic therapy techniques. *Journal of Organometallic Chemistry*, 999, 122819. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2023.122819

Pavlenko, O.L., Brusentsov, V.A., Dmytrenko, O.P., Kulish, M.P., Sendiuk, V.A., Kobzar, P.Y., ... & Prostota, Y.O. (2018). Spectral and quantum-chemical study of interaction between fullerenes and squaraine dyes. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 16(1), 31–40. https://doi.org/10.15407/nnn.16.01.031

Villa, I., Villa, C., Crapanzano, R., Secchi, V., Tawfilas, M., Trombetta, E., ... & Monguzzi, A. (2021). Functionalized scintillating nanotubes for simultaneous radio-and photodynamic therapy of cancer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(11), 12997–13008. https://doi.org/10.1021/acsami.1c02504

Wang, L., Shi, J., Liu, R., Liu, Y., Zhang, J., Yu, X., ... & Zhang, Z. (2014). Photodynamic effect of functionalized single-walled carbon nanotubes: a potential sensitizer for photodynamic therapy. *Nanoscale*, 6(9), 4642–4651. https://doi.org/10.1039/C3NR06835H

References

Coates, E. (1969). Aggregation of dyes in aqueous solutions. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 85(8), 355–368. https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1969.tb02909.x

Gaponov, A.M., Pavlenko, O.L., Dmytrenko, O.P., Kulish, M.P., Pinchuk-Rugal, T.M., Busko, T.O., Nikolaienko, T.Yu., Neimash, V. B., & Kachkovsky, O.D. (2022). Spectral Properties of Thin Films of Squaraine Dyes, Deposited on Silver and Gold Nanoparticles. In O. Fesenko, L. Yatsenko (Eds.), *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications* (297, pp. 339–354). Springer Nature Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_22

Haddon, R.C. (1993). Chemistry of the fullerenes: The manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules. *Science*, 261(5128), 1545–1550. https://doi.org/10.1126/science.261.5128.1545

Naief, M.F., Mohammed, S.N., Mayouf, H.J., & Mohammed, A.M. (2023). A review of the role of carbon nanotubes for cancer treatment based on photothermal and photodynamic therapy techniques. *Journal of Organometallic Chemistry*, 999, 122819. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2023.122819

Pavlenko, O.L., Brusentsov, V.A., Dmytrenko, O.P., Kulish, M.P., Sendiuk, V.A., Kobzar, P.Y., ... & Prostota, Y.O. (2018). Spectral and quantum-chemical study of interaction between fullerenes and squaraine dyes. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 16(1), 31–40. https://doi.org/10.15407/nnn.16.01.031

Villa, I., Villa, C., Crapanzano, R., Secchi, V., Tawfilas, M., Trombetta, E., ... & Monguzzi, A. (2021). Functionalized scintillating nanotubes for simultaneous radio-and photodynamic therapy of cancer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(11), 12997–13008. https://doi.org/10.1021/acsami.1c02504

Wang, L., Shi, J., Liu, R., Liu, Y., Zhang, J., Yu, X., ... & Zhang, Z. (2014). Photodynamic effect of functionalized single-walled carbon nanotubes: a potential sensitizer for photodynamic therapy. *Nanoscale*, 6(9), 4642–4651. https://doi.org/10.1039/C3NR06835H

Отримано редакцією збірника / Received: 13.08.24
Прорецензовано / Revised: 28.08.24
Схвалено до друку / Accepted: 23.10.24

Vladyslav MAXYMUK[1], Student
ORCID ID: 0009-0004-0296-7693
e-mail: vlad.maxymuk@gmail.com

Anton GAPONOV[1], PhD Student
Scopus ID: 57202607757
e-mail: antongaponov@ukr.net

Olena PAVLENKO[1], DSc (Phys. & Math.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0001-8838-4798
e-mail: pavlenko@knu.ua

Oksana DMYTRENKO[1], DSc (Phys. & Math.), Prof.
ORCID ID: 0000-0002-4271-4234
e-mail: o_dmytrenko@knu.ua

Mykola KULISH[1], DSc (Phys. & Math.), Prof.
ORCID ID: 0000-0002-7409-8560
e-mail: mpkulish@knu.ua

[1]Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

OPTICAL PROPERTIES OF FILMS OF CARBON NANOSTRUCTURES WITH PHOTOSENSITIZING DYES FOR PHOTODYNAMIC THERAPY

Introduction. ***Carbon nanotubes, due to their unique physical properties, namely, absorption in the IR range and the ability to convert absorbed energy into heat, have great potential for use in photodynamic and photothermal therapy for the treatment of cancer.***

Methods. ***Single-walled carbon nanotubes functionalized with octadecylamine were dissolved in water (0.05 mg/mg) with additional dispersion by ultrasound, and then deposited on substrates. A film of squaraine dye was deposited by vacuum thermal deposition. Optical absorption spectra were measured using a SHIMADZU spectrophotometer. Quantum-chemical calculations of model molecules were performed in the Gaussian 09 software package using semi-empirical methods PM6, ZINDO.***

Results. ***Experimental absorption spectra of nanocomposite films of squaraine dyes with multi-walled carbon nanotubes were studied in comparison with the effects for films of C_{60} fullerenes. Changes in optical properties are explained taking into account changes in the hybridization of carbon atoms using the example of model π-stacked complexes of C_{70} fullerenes with squaraine dyes using quantum chemical calculations.***

Conclusions. ***Thus, during the complex formation of squaraine dye with carbon nanostructures with different degrees of carbon atom hybridization, the electronic structure of the complexes undergoes transformation. This is accompanied by changes in the electronic band gap and, accordingly, may manifest as shifts in absorption peaks, influencing the potential application of the dyes as photosensitizers in photodynamic therapy.***

Keywords: ***multi-walled carbon nanotubes, fullerenes, photosensitizers.***

Автори В. Максимук, А. Гапонов, О. Павленко, О. Дмитренко та М. Куліш, заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors V. Maxymuk, A. Gaponov, O. Pavlenko, O. Dmytrenko and M. Kulish, declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.