

УДК 538.91

СТРУКТУРЫ НАНОАЛМАЗОВ С ФОТОАКТИВНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

© 2023 г. В. Т. Лебедев^а *, Ю. В. Кульвелис^а, М. А. Сорока^а, Е. А. Кизима^б, А. Я. Вуль^с

^аПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
НИЦ “Курчатовский институт”, Гатчина, Ленинградская область, 188300 Россия

^бОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия

^сФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: lebedev_vt@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 24.04.2021 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 20.06.2022 г.

Впервые получены бинарные и тройные комплексы фуллеренов и дифталоцианинов европия с детонационными наноалмазами, способными служить платформами для доставки этих гидрофобных молекул в водные биологические среды для задач магнитно-резонансной томографии, фотодинамической терапии, диагностики с помощью люминесцентных меток. Детонационные наноалмазы (размер ~4–5 нм) имели положительный потенциал (30–70 мВ) в водной среде за счет привитых к поверхности групп (СН, СОН) в результате термообработки в атмосфере водорода. При взаимодействии положительно заряженных алмазов с электроотрицательными гидратированными фуллеренами в водной среде исходные агрегаты каждого из компонентов разрушались, а электростатическое притяжение между ними приводило к формированию устойчивых компактных комплексов размером ~20 нм по данным динамического рассеяния света и рассеяния нейтронов в коллоидах (20°C). Бинарные комплексы включали в среднем по две молекулы фуллерена на 30–40 алмазных частиц. При введении молекул дифталоцианина в бинарный коллоид формировались устойчивые тройные структуры. Полученные комплексы алмазов, фуллеренов и молекул дифталоцианина перспективны для биомедицинских применений благодаря люминесцентным и магнитным свойствам компонентов.

Ключевые слова: структура, наночастица, алмаз, комплекс, нейтрон, рассеяние, агрегат, фуллерен, дифталоцианин, биомедицина.

DOI: 10.31857/S1028096023010156, EDN: BLGLKV

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктуры с магнитными, люминесцентными, фотокаталитическими свойствами востребованы в биомедицине для задач фотодинамической терапии, магнитно-резонансной (МРТ) и компьютерной рентгеновской томографии, диагностики с применением люминесцентных меток [1–11]. Фотодинамическая терапия – область фотохимиотерапии, в которой введенный препарат (фотосенсибилизатор) облучают светом, и его возбужденные молекулы передают энергию молекулярному кислороду в тканях. Кислород переходит из основного триплетного состояния в возбужденное химически активное синглетное состояние, разрушая опухоль, поскольку фотосенсибилизатор преимущественно накапливается на мембранах и митохондриях опухолевых клеток [12–14]. В связи с потребностями фотодинамической терапии продолжается поиск веществ для флюоресцентной диагностики среди производ-

ных гематопорфирина, хлоринов, бензопорфиринов, феофорбидов, порфиценов, фталоцианинов, нафталоцианинов [12]. При разработке новых фотосенсибилизаторов [15–25] важно придать им также люминесцентные свойства для задач диагностики [26, 27], найти способы адресной доставки препаратов, например, путем их адсорбции на магнитные частицы, сохранив фотодинамическую активность [28]. Так, гидрофобный фотосенсибилизатор (бактериохлорин) соединяли с частицами магнетита для его целевой доставки в ткани организма с применением магнитных полей, а также для контрастирования препарата в МРТ-тестах, чтобы контролировать его накопление в пораженном органе и сократить время хирургического вмешательства [28]. Биологические применения магнитных частиц рассмотрены в обзоре [29].

Среди веществ с высоким потенциалом для фотодинамической терапии выделяется фулле-

рен C_{60} и эндофуллерены с металлонитридами ($M_3N@C_{80}$) [30]. В тестах на антимикробную активность эти вещества в виде пленок показали сильный эффект уничтожения грамположительных и грамотрицательных бактерий [30]. Металлофуллерены $Dy@C_{82}$, $Gd@C_{82}$, $La@C_{82}$ активно генерировали синглетный кислород, окислявший олефины [31, 32], а соединение $Li@C_{60}$ по фотоиндуцированной реакционной способности превзошло C_{60} [33].

Однако для реализации указанных возможностей эндофуллеренов еще не созданы продуктивные методы синтеза, который освоен лишь в лабораторных масштабах. Поэтому актуален поиск альтернативных металлоорганических соединений, например, среди водорастворимых производных фталоцианинов, которые фотоинактивируют бактерии [34]. По данным [35] дифталоцианины лантаноидов ($LnPc_2$) в основном приобрели способность генерировать синглетный кислород в результате протонирования кислотами, а в исходном состоянии только молекулы $LuPc_2$ показали такой эффект.

Дифталоцианины (ДФЦ) лантаноидов перспективны для применений тем, что синтезируются проще и с меньшими затратами, чем эндофуллерены. Ряд $LnPc_2$ можно внедрить в фотодинамическую терапию при условии переноса гидрофобных молекул ДФЦ в водные среды, например, путем прививки к ним гидрофильных атомных групп (молекул), связывания с гидрофильными наноплатформами (полимерами, алмазами и другими частицами).

К нерастворимым в воде фуллеренам C_{60} прививали функциональные группы для связывания с частицами золота [36]. Фуллерены были не только эффективны как фотосенсибилизаторы, но и устойчивы к действию синглетного кислорода в основном энергетическом состоянии. Окисление C_{60} и C_{70} происходило лишь при взаимодействии синглетного кислорода с триплетно-возбужденной молекулой фуллерена [37]. Это стимулировало поиск способов стабилизации фуллеренов в водных средах. Авторы [38], заключив молекулу C_{60} в металлический квадрат атомов палладия, получили эффективный, фотохимически стабильный фотосенсибилизатор для генерации синглетного кислорода. Молекулы C_{60} и C_{70} связывали также с гидрофильными полимерами (γ -циклодекстрином, поливинилпирролидоном), диспергируя фуллерены в воду и сохраняя каталитические свойства [39]. При гидратации эффективность генерации синглетного кислорода фуллеренами в опытах на клетках фибробластов крысы (5RP7) была в два–три раза выше, чем у известного фотосенсибилизатора – бенгальского розового (RB). Для тех же целей авторы [40] мо-

дифицировали молекулы C_{60} атомами углерода, кислорода и водорода, создавая sp^3 -гибридизированные сайты на поверхности фуллерена среди sp^2 -углерода. В водных растворах наночастиц на основе фуллерена и водорастворимых фуллеренолов $C_{60}(OH)_X(ONa)_Y$ ($X + Y = 24$, $Y = 6–10$) детектировали люминесценцию синглетного кислорода (1O_2). Квантовый выход 1O_2 в случае фуллеренов достиг 0.15–0.2 против 0.06 в случае фуллеренолов. При УФ-возбуждении (350 нм) фуллеренолы показали гауссов спектр флуоресценции (полоса 500–750 нм, максимум при ~600 нм, квантовый выход 0.3%).

Важно, что такой спектр включает длины волн в полосе поглощения серийно применяемого фотосенсибилизатора – Радахлорина (РХ, 662 нм). Фуллеренолы могут служить конверторами УФ- и рентгеновских квантов в излучение видимого диапазона для активации РХ в фотодинамической терапии. Не менее важно учитывать, что фотохимическое действие фуллеренов и производных не ограничено генерацией синглетного кислорода. У комплексов $[(\gamma-CyD)_2/C_{60}]$, где фуллерен лежит в полости между молекулами γ -циклодекстрина, и фуллеренолов $C_{60}(OH)_{24}$ анализировали фототоксичность для кератиноцитов человека [41]. При УФ-возбуждении $(\gamma-CyD)_2/C_{60}$ и $C_{60}(OH)_{24}$ в D_2O квантовые выходы синглетного кислорода различались на порядок (0.76 и 0.08). Кроме того, посредством $C_{60}(OH)_{24}$ образовался преимущественно супероксид, причем активнее при добавлении донора электронов – никотинамида адениндинуклеотида (восстановленного) (НАДН). За счет комплексов $(\gamma-CyD)_2/C_{60}$ супероксид формировался лишь в присутствии НАДН. Судя по жизнеспособности клеток, комплекс $(\gamma-CyD)_2/C_{60}$ был в ~60 раз фототоксичнее фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$. Фототоксичность, связанная с комплексом $(\gamma-CyD)_2/C_{60}$, определялась синглетным кислородом при незначительной роли супероксида, а при наличии $C_{60}(OH)_{24}$ – в основном супероксидом O_2^- . Конфокальная флуоресцентная микроскопия показала высокий уровень производства перекиси водорода в клетках, инкубированных с фуллеренолом при освещении. Следовательно, у фуллеренола токсичность фотохимическая, как следствие свободно-радикальных реакций (тип I), но не за счет синглетного кислорода (тип II) [41].

Фуллерены C_{60} выгодны для генерации синглетного кислорода благодаря квантовому выходу 96%. Функционализация фуллеренов снижает этот показатель, в частности, на порядок у фуллеренолов $C_{60}(OH)_{24}$ [39]. Факторы, определяющие эффективность фотокатализа производными фуллеренов, обсуждали в обзоре [42]. Там рассмотрена стратегия синтеза фотокатализаторов, модифицированных фуллеренами, для задач ор-

ганического синтеза, производства водорода, дезинфекции воды и разложения загрязняющих веществ, получения антибактериальных средств.

Для развития фотодинамической терапии вместе с созданием препаратов важен поиск многоцелевых наноплатформ для фотосенсибилизаторов, что актуально при переходе от лазерного излучения к рентгеновскому для лечения крупных, глубоко залегающих опухолей.

Целью работы было объединение синтеза и структурных исследований молекулярных комплексов с гидрофильными детонационными наноалмазами (ДНА). Они могут служить не только эффективными платформами для доставки в биологические среды функциональных молекул (антибактериальных средств, контрастирующих агентов в МРТ, люминофоров и фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии), но и выполнять роль люминесцентных меток для контроля распределения препаратов в органах.

В качестве функциональных молекул выбраны фуллерены C_{60} – сильно выраженные антиоксиданты и фотосенсибилизаторы, устойчивые к УФ-, рентгеновскому, гамма- и нейтронному излучениям [8, 10, 39–41, 43–45], а также ДФЦ $EuPc_2$, в которых атомы металла прочно связывают лиганды $C_{32}N_{16}H_8$ (рис. 1) [46]. В молекуле $EuPc_2$ ион в зарядовом состоянии Eu^{3+} – сильный люминофор в красной области спектра (~600–700 нм) [35], где биологические ткани слабо поглощают, что важно для биомедицинских применений. В молекуле $EuPc_2$ атом европия, обладающий магнитным моментом, способен ускорить поперечную спиновую релаксацию протонов в окружающей биологической среде, т.е. создать контраст при МРТ-диагностике.

Связывание гидрофобных молекул ДФЦ алмазами – способ получить МРТ-препараты с магнитными молекулами на алмазных наночастицах с огромной поверхностью взаимодействия этих частиц и функциональных молекул с окружением для усиления контрастирования. Чтобы создать комбинированный эффект (магнитно-контрастный, фотодинамический, люминесцентный), требуется сочетать модификаторы – ДФЦ и фуллерены, что достигается в тройных комплексах ДНА– C_{60} –ДФЦ.

В настоящей работе впервые полученные бинарные и тройные системы на основе алмазов, фуллеренов и ДФЦ анализировали в растворах методами динамического рассеяния света и малоуглового рассеяния нейтронов, что позволило изучить структуру и устойчивость комплексов в водных коллоидах в широком диапазоне масштабов – от единиц нанометров до десятков микрон.

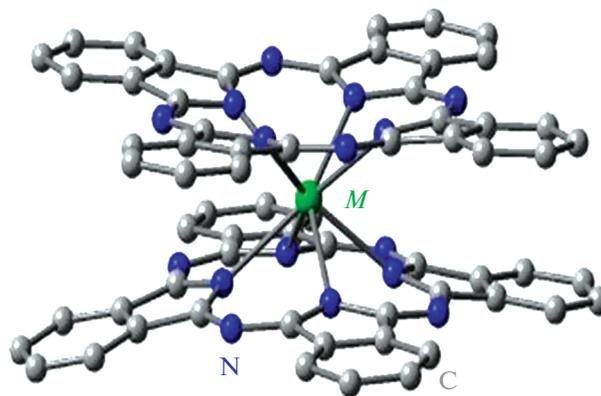


Рис. 1. Молекула дифталоцианина: лиганды включают азот и углерод и соединены через атом металла (M).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы и методы

Были поставлены задачи изучить взаимодействие гидратированных фуллеренов C_{60} и ДФЦ $EuPc_2$ с ДНА в водных средах. В них гидрофобные электроотрицательные молекулы стремятся ассоциировать с положительно заряженными алмазами – $DNAZ^+$ (размер частиц 4–5 нм, поверхностный потенциал 30–70 мВ), на поверхности которых имеются функциональные группы (СН, СОН) [47, 48].

Для приготовления комплексов брали также и другие ДНА, прошедшие технологическую обработку (деагломерацию, химическую очистку, отжиг) [47, 48]. Частицы ДНА отжигали в потоке воздуха, прививая к ним кислотные карбоксильные группы (СООН). Диссоциация этих кислотных групп в водной среде обеспечивала отрицательный потенциал у алмазов ($DNAZ^-$).

Термообработка порошка ДНА в потоке водорода (500°C) приводила к заселению поверхности частиц группами Н, ОН. Такие частицы $DNAZ^+$ приобретали положительный потенциал в водной среде (передача электронов с поверхности алмаза молекулам воды с гидратного слоя). Достаточно большой поверхностный потенциал (~50 мВ) у частиц $DNAZ^-$ и $DNAZ^+$ гарантировал долговременную стабильность гидрозолей [48]. В них кроме отдельных частиц присутствовали цепные агрегаты, возникшие не только из-за контактов гидрофобных участков поверхности частиц, но и вследствие электростатического притяжения частиц (заряды у граней кристаллов могут отличаться знаком) [49, 50].

Чтобы снизить эффекты агрегации, исходные водные дисперсии $DNAZ^+$ с концентрацией 3.1 мг/мл разбавляли вдвое, до содержания 1.55 мг/мл (табл. 1, образец 1). Разбавленную

Таблица 1. Состав образцов

Образец	Концентрации компонент, мг/мл			Способ приготовления
	алмаз	фуллерен	дифталоцианин	
1	1.55	—	—	Разбавление исходной дисперсии ДНАZ ⁺
2	—	0.01	—	Замена растворителя, диспергирование C ₆₀ в воде
3	1.49	0.00039	—	Смешивание водных дисперсий ДНАZ ⁺ и C ₆₀
4	1.47	0.00039	0.015	Смешивание дисперсий ДНАZ ⁺ и C ₆₀ , добавление раствора ДФЦ
5	1.47	0.00039	0.015	Смешивание дисперсий, ДНАZ ⁺ и раствора ДФЦ, добавление дисперсии C ₆₀

дисперсию далее использовали для приготовления бинарных и тройных комплексов.

Водную дисперсию фуллеренов получали путем замены растворителя [51] по методике [52–54]. Исходный порошок C₆₀ (NeoTecProduct, Россия, степень чистоты не ниже 99.5%) растворяли в толуоле при ультразвуковой обработке. Раствор смешивали с водой (пропорция 1 : 5), подвергая длительному действию ультразвука (23 дня по 12 ч) до полного испарения толуола. Затем раствор нагревали до кипения, охлаждали и пропускали через фильтр (поры 0.45, 20 мкм). В итоге получали водную дисперсию гидратированных фуллеренов концентрацией 0.01 мг/мл, в которой детектировали полосы оптического поглощения C₆₀ на длинах волн 220, 268, 349 нм. Устойчивость системы была обеспечена за счет присоединения гидроксильных групп к фуллеренам [52], у молекул C₆₀(ОН)_х числа гидроксильных групп *X* могли достигать десятка и более.

Первоначально на основе водных дисперсий фуллерена и алмазов ДНАZ⁺ готовили бинарные системы. Алмазный образец (концентрация 1.55 мг/мл в легкой воде) разбавляли водной дисперсией фуллерена (концентрация 0.01 мг/мл) в объемной пропорции 1 : 25. После ультразвуковой обработки смеси при комнатной температуре получали систему с долями фуллерена (0.00039 мг/мл) и ДНАZ⁺ (1.49 мг/мл), что отвечало пропорции молекула фуллерена: ~20 алмазных частиц.

Для приготовления тройных систем с парамагнитным компонентом, обладающим люминесцентными свойствами, брали ДФЦ европия, синтезированный методом [55]. Соль ацетата Eu смешивали с расплавленным *o*-фталонитрилом в кварцевом реакторе, продуваемом током аргона при нагревании до 220–250°C (пропорция соль: *o*-фталонитрил = 1 : 6). Расплав интенсивно перемешивали в течение 1–2 мин. Реакция образования ДФЦ длилась 25–30 мин, затем температуру поднимали до 350–400°C, удаляя избыток *o*-фталонитрила, сконденсированного в верхней части

реактора. Конечный продукт очищали от остатков *o*-фталонитрила и побочных продуктов реакции. Структура молекул ДФЦ европия Eu(C₃₂N₈H₁₆)₂ (рис. 1) была подтверждена методом ИК-спектроскопии.

Чтобы приготовить тройную систему, гидрофобный ДФЦ Eu растворяли в диметилформамиде (ДМФА) и добавляли воду, с которой ДМФА неограниченно смешивался. В растворе преимущественно на водной основе концентрация ДФЦ была низкой (1.1 мг/мл) во избежание коагуляции.

Из алмазной дисперсии (1.55 мг/мл) готовили тройные комплексы, последовательно добавляя в нее водную суспензию фуллерена и раствор ДФЦ Eu на водной основе. Смешанную дисперсию обрабатывали ультразвуком при комнатной температуре. В тройной системе доля ДНАZ⁺ составляла 1.47 мг/мл при малых количествах фуллерена (0.00039 мг/мл) и ДФЦ (0.015 мг/мл). Применяли также обратный порядок приготовления, соединяя алмазы с ДФЦ Eu, добавляя гидратированный фуллерен.

Молекулы фуллерена, ДФЦ и алмазы ДНАZ⁺ в водной среде формировали гибридные структуры на уровне субмикронных и микронных масштабов, которые анализировали методом динамического рассеяния света (20°C) в сравнении с данными для однокомпонентных дисперсий ДНАZ⁺ и фуллерена. Те же системы изучали (20°C) с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (дифрактометр ЮМО, реактор ИБР-2, ОИЯИ, Дубна) [56, 57]. Структурные данные были получены в диапазоне масштабов $R \sim 10^0 - 10^4$ нм. Интенсивность рассеяния нейтронов $I(q)$, измеренную в зависимости от переданного импульса q , калибровали по стандарту ванадия (пакет SAS) [58]. Сечения рассеяния образцов $d\Sigma(q)/d\Omega$ находили в абсолютных единицах в расчете на единицу телесного угла и 1 см³ объема образца. Пакет ATLAS применяли для восстановления корреляционных функций [59, 60].

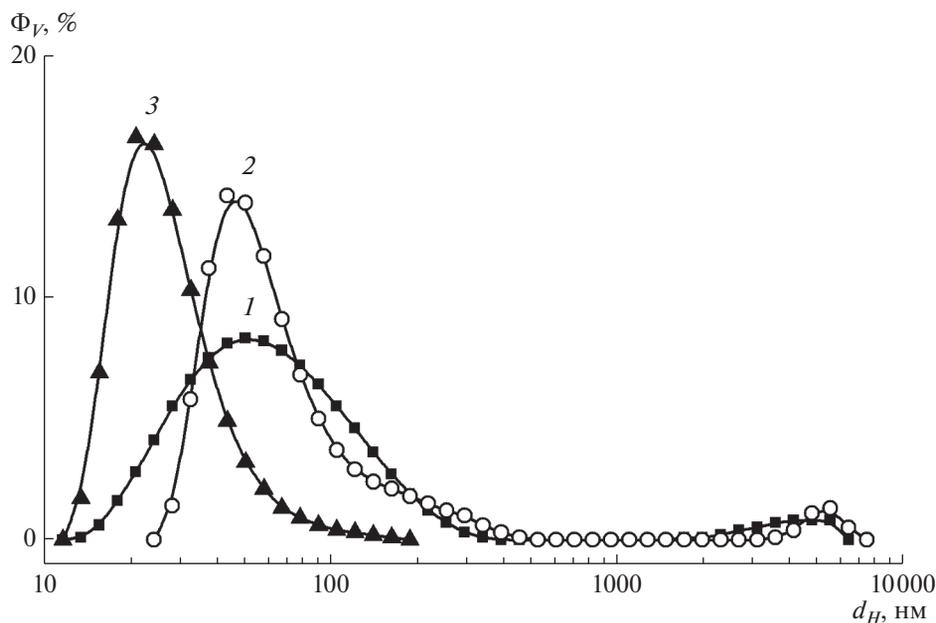


Рис. 2. Объемные доли агрегатов Φ_V в водных дисперсиях алмазов ДНАЗ⁺ (1), гидратированных фуллеренов (2) и смеси этих компонентов (3) в зависимости от гидродинамического диаметра агрегатов d_H .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бинарные комплексы

Данные динамического рассеяния света в водных дисперсиях ДНАЗ⁺, гидратированных фуллеренов C_{60} и бинарной системе приведены на рис. 2. В однокомпонентных коллоидах (ДНАЗ⁺, C_{60}) обнаружены агрегаты размерами $d_H \sim 10\text{--}300$ нм с наиболее вероятным гидродинамическим диаметром (максимум основного пика) $d_{H\max} \sim 50$ и ~ 40 нм для алмазов и фуллеренов соответственно. Наблюдалась также крупная структура (~ 5000 нм) с амплитудами пиков на порядок ниже, чем основного максимума (рис. 2).

Профили главных пиков распределений $\Phi_V(d_H)$ различны для алмазной и фуллереновой систем. В случае фуллеренов ширина пика на полувысоте $\delta d_H \sim 50$ нм (размеры частиц $30\text{--}80$ нм в пределах ширины). В случае алмазов ширина пика $\delta d_H \sim 125$ нм в 2.5 раза выше, размер частиц $25\text{--}150$ нм значительно варьируется в пределах этой ширины.

Если минимальный масштаб алмазных агрегатов порядка диаметра частиц ДНАЗ⁺ ($4\text{--}5$ нм), то фуллерены формируют структуры размерами $d_H \geq 30$ нм на порядок и более крупнее отдельной молекулы. Максимальный масштаб структур в том и другом коллоиде примерно одинаковый ~ 300 нм (рис. 2).

Особенности структурирования систем объясняются разной спецификой взаимодействий частиц в этих случаях. Гидрофильные алмазы с положительным потенциалом ($30\text{--}70$ мВ) взаимно

отталкиваются, что придает устойчивость водной дисперсии, хотя в ней вместе с отдельными частицами есть агрегаты. Они формируются, когда потенциал отталкивания частиц локально компенсируется при сближении их граней с зарядами разного знака. Баланс сил притяжения и отталкивания между частицами достигается при формировании цепей из алмазов, ассоциированных по граням, несущим заряды разных знаков [49, 50]. Образуется множество агрегатов разного размера, что дает профиль распределения $\Phi_V(d_H)$. В противоположность алмазам молекулы гидратированных фуллеренов в большей степени гидрофобные, но могут нести некоторый отрицательный заряд за счет диссоциации гидроксильных групп на их поверхности [51–54], что в сумме определяет размер агрегатов ($30\text{--}300$ нм) на два порядка больше диаметра молекулы (рис. 2).

В смеси алмазной и фуллереновой дисперсий конкуренция взаимодействий частиц одинаковой и разной природы в итоге ведет к доминированию притяжения между положительно заряженными алмазами и гидратированными, отрицательно заряженными фуллеренами. Поэтому наблюдается переход к компактным структурам при ведении фуллеренов в алмазную дисперсию и перемешивании компонентов в ультразвуковом поле (рис. 2, кривая 3). Исходные агрегаты фуллеренов разрушаются, и молекулы присоединяются к алмазам, которые экранируют фуллерены от водного окружения. Образуются компактные бинарные агрегаты с характерным диаметром $D_B \sim d_{H\max} \sim 20$ нм (позиция максимума пика распределения шири-

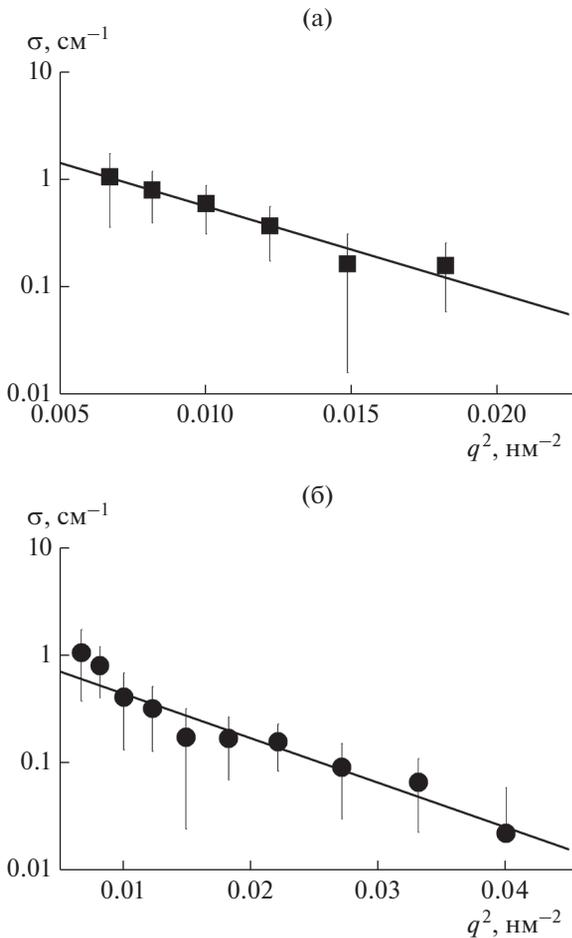


Рис. 3. Аппроксимация Гинье сечений рассеяния нейтронов в водных системах алмазов (а) и фуллеренов (б).

ной $\delta d_H \sim 20$ нм). В отличие от исходных структур алмазов и фуллеренов по отдельности бинарные агрегаты имеют размеры в узком интервале значений 15–35 нм. Полагая, что в бинарной системе сохраняется цепное связывание частиц алмазов, получаем оценку числа частиц алмазов в комплексе $\sim (D_B/d_p)^2 \sim 20$. При таком количестве частиц в среднем комплекс содержит один гидратированный фуллерен как стабилизирующий центр внутри цепного клубка из алмазных частиц. С учетом разброса размеров комплекса его ядро может включать до трех молекул C_{60} . Более детальное представление о структуре дисперсий алмазов, фуллеренов и комплексов было получено на основе данных рассеяния нейтронов.

Импульсные зависимости сечений рассеяния нейтронов в водных дисперсиях алмазов и фуллеренов (рис. 3) аппроксимировали функцией Гинье $\sigma(q) = \sigma_0 \exp[-(qR_G)^2/3]$, чтобы найти сечение рассеяния в пределе малых импульсов $\sigma_0 = \sigma(q \rightarrow 0)$ и радиус инерции наблюдаемых частиц R_G .

Как выяснилось, радиус инерции алмазных агрегатов превосходит размер формирований фуллеренов: $R_{\text{ГДНА}} = 23.6 \pm 1.4$ нм $>$ $R_{\text{ГС60}} = 16.9 \pm 1.2$ нм. В том и другом случаях оцененные диаметры частиц $2(5/3)^{1/2}R_G \sim 61$ и 44 нм в приближении сфер примерно согласуются с данными динамического рассеяния света. В пределах точности найденный радиус инерции кластера фуллерена соответствует ранее измеренной величине $R_{\text{ГС60}} = 18.8 \pm 0.2$ нм в водной дисперсии с утроенной концентрацией фуллерена (0.03 мг/мл) [53], что свидетельствует о стабильности размера структур фуллерена в водной среде при вариации концентрации коллоида.

Хотя агрегаты алмазов и фуллеренов сопоставимы по размерам, по своему строению эти образования заметно различаются. В первом приближении алмазную структуру с радиусом инерции $R_{\text{ГДНА}} \sim 20$ нм можно рассматривать как гауссову цепь с числом частиц $n_{\text{ДНА}} \sim 6(R_{\text{ГДНА}}/d_p)^2 \sim 100$. Однако при такой высокой степени агрегации алмазных цепей в 1 cm^3 раствора сечение рассеяния $\sigma_{\text{ДНА}} = 3.66 \pm 0.89$ cm^{-1} всего на порядок выше расчетной величины для неассоциированных алмазов при данной концентрации. Следовательно, только $\sim 10\%$ алмазов агрегированы на масштабах десятков нанометров, остальные свободные из-за электростатического отталкивания.

В случае гидратированных фуллеренов в коллоиде концентрацией 0.01 мг/мл с объемной долей молекул $\sim 4.6 \times 10^{-6}$ на порядок ниже, чем в алмазной дисперсии, сечение рассеяния в пределе малых импульсов составляет $\sigma_{\text{0F}} = 1.15 \pm 0.29$ cm^{-1} . Отсюда следует огромное число агрегации $\sim 7.5 \times 10^4$ у наблюдаемых структур, представляющих собой плотные глобулы.

Сечение σ_{0F} вдвое ниже аналогичной величины [53] для дисперсии с долей фуллерена 0.03 мг/мл. В обоих случаях агрегаты практически равного размера имеют и одинаковые массы, т.е. не различаются характером упаковки молекул. Повышение доли фуллерена в растворе (0.01–0.03 мг/мл) ведет лишь к увеличению количества агрегатов без особых изменений их структуры.

Как показали данные динамического рассеяния света (рис. 2), гидратированные фуллерены даже при низкой доле 0.00039 мг/мл (на четыре порядка меньше концентрации алмазов 1.49 мг/мл) сильно структурируют ансамбли алмазных частиц при образовании комплексов.

Информация о строении и характеристиках комплексов была получена из нейтронных экспериментов. Эти данные относятся практически только к рассеянию на алмазах, эффектом крайне малого количества фуллеренов можно пренебречь. Кривая сечения рассеяния $\sigma(q)$ демонстрирует три характерные области поведения (рис. 4). При импульсах $q \geq 1$ nm^{-1} данные описы-

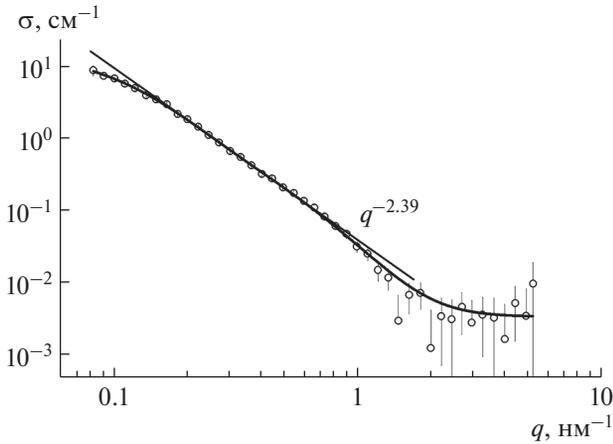


Рис. 4. Сечение рассеяния нейтронов в водном растворе комплекса алмаз–фуллерен в зависимости от импульса. Данные аппроксимированы функцией (1). Прямая линия показывает фрактальное поведение сечения.

вают преимущественно алмазные частицы. Участок $0.15 < q < 1 \text{ nm}^{-1}$ фрактального поведения сечения $\sigma(q) \sim 1/q^\beta$ с показателем $\beta = 2.39 \pm 0.02$ подтверждает, что комплексы включают цепные (разветвленные) фрагменты из алмазов, что наблюдали и ранее в алмазных дисперсиях [49, 50]. Тенденция выхода сечения на насыщение при $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ указывает на размер структур $\sim 1/q \geq 10 \text{ nm}$. В экспериментальном q -диапазоне сечение подчиняется функции

$$\sigma(q) = \sigma_{01}/[1 + (qr_C)^2]^2 + \sigma_{02}[1 + (qR_C)^2]^2 + B, \quad (1)$$

где первое слагаемое отражает рассеяние на алмазах размером $\sim r_C$, второе – корреляции между ними на масштабе $R_C > r_C$, третье – вклад некогерентного фона. Аппроксимация данных функцией (1) дает радиус атомных корреляций в основном в пределах отдельной частицы $r_C = 1.8 \pm 0.1 \text{ nm}$, что сравнимо с ее геометрическим радиусом. Сечение $\sigma_{01} = 0.45 \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$ согласуется с расчетным значением для независимо рассеивающих алмазов с концентрацией в растворе 1.5 mg/ml . Масштаб корреляций между частицами $R_C = 7.5 \pm 0.3 \text{ nm}$ вчетверо превосходит их размер $\sim r_C$. Соответствующее сечение $\sigma_{02} = 16.6 \pm 1.1 \text{ cm}^{-1}$ в ~ 40 раз больше значения σ_{01} отдельных частиц. Отсюда в среднем число частиц в комплексе составит $n_A = \sigma_{02}/\sigma_{01} = 37 \pm 5$. Примерно такое же число агрегации, в пределах точности измерений, получается из размеров комплекса в фрактальной модели: $n_A = (R_C/r_C)^{2.3} = 28 \pm 4$. Если числа агрегации по алмазу $n_A \sim 30\text{--}40$, то количество фуллеренов в комплексе должно быть ~ 2 в соответствии с оценками по данным динамического рассеяния света.

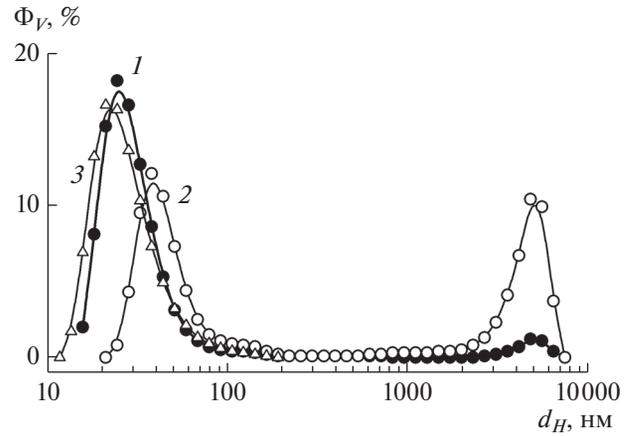


Рис. 5. Объемные доли агрегатов в зависимости от их размера в водных дисперсиях: 1 – комплекс, полученный добавлением гидратированного фуллерена, затем раствора ДФЦ в алмазную дисперсию; 2 – комплекс, приготовленный в обратном порядке; 3 – бинарный комплекс алмаз–фуллерен.

Тройные комплексы

На основе алмазной дисперсии (1.55 mg/ml) получали тройные комплексы, добавляя гидратированный фуллерен, затем раствор ДФЦ Eu на водной основе (парамагнитный модификатор алмазов). Применяли также обратный порядок приготовления, смешивая раствор ДФЦ с алмазной дисперсией с последующим добавлением гидратированного фуллерена.

Из данных динамического рассеяния света найдены объемные доли частиц в образцах $\Phi_V(d_H)$ с зависимости от их гидродинамического размера, которые сравнивали с результатами для комплекса алмаз–фуллерен. Согласно данным (рис. 5), компонент ДФЦ, введенный в систему алмаз–фуллерен, мало меняет известный для бинарного комплекса характер структурирования алмазов (кроме появления некоторой доли микронных образований). По сравнению с комплексом алмаз–фуллерен наиболее вероятный размер тройных структур увеличился до $D_T \sim 25 \text{ nm}$ при сужении пика распределения ($\Delta D_T/D_T = \pm 30\%$), что указывает на формирование более упорядоченных комплексов с числом агрегации по алмазам $\sim (D_T/d_p)^2 \sim 25$ при наличии в структуре одного–двух фуллеренов.

Как выяснилось, при формировании тройного комплекса важен порядок добавления компонентов в алмазную дисперсию. Попытки получить комплекс в обратном порядке, сначала добавив ДФЦ, затем фуллерен, не привели к успеху. Взаимодействие ДНАЗ⁺ с добавленным ДФЦ вызвало интенсивное образование микронных структур (рис. 5, кривая 2). В них гидрофильные алмазы стремились экранировать гидрофобные молеку-

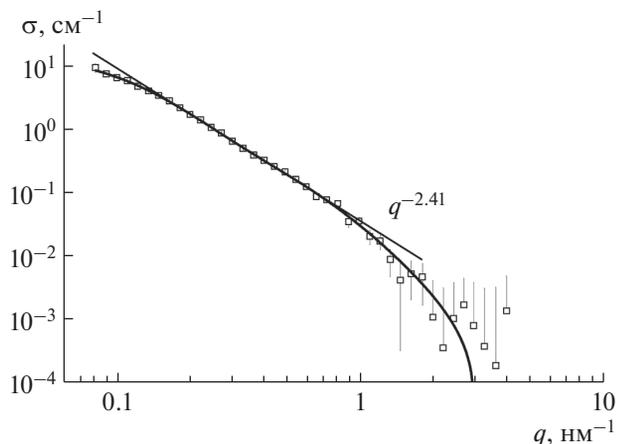


Рис. 6. Сечение рассеяния нейтронов в водном растворе тройного комплекса алмаз–фуллерен–ДФЦ в зависимости от переданного импульса. Данные аппроксимированы функцией (1), прямая линия показывает фрактальное поведение сечения.

лы ДФЦ от водного окружения, что можно представить, как физическое шивание первичных алмазных агрегатов через молекулы ДФЦ. Последующее введение фуллерена не могло разрушить крупные коагуляты из алмазов и ДФЦ. Не вошедший в коагуляты избыток алмазов формировал агрегаты примерно тех же размеров (~40 нм) с участием фуллеренов, которые наблюдались в чистых дисперсиях ДНАЗ⁺ и фуллеренов (рис. 2), но в тройной системе размер агрегатов вдвое превосходил диаметр бинарных агрегатов алмаз–фуллерен (рис. 5, кривая 3).

Таким образом, найденный способ получения тройных комплексов включает начальную стадию взаимодействия фуллеренов с алмазами с образованием компактных комплексов диаметром ~25 нм и конечную стадию, на которой вводят ДФЦ как стабилизирующую добавку. Детальные структурные данные на масштабах от единиц до десятков нанометров были получены в нейтронных экспериментах, подтвердивших результаты динамического рассеяния света.

Для тройных систем, как и для бинарных, наблюдались области поведения сечения, отвечающие рассеянию на отдельных алмазах, цепных фрагментах и комплексах в целом (рис. 6). Данные рассеяния аппроксимировали функцией (1). Для частиц алмаза найден корреляционный радиус $r_C = 1.6 \pm 0.1$ нм и сечение $\sigma_{01} = 0.36 \pm 0.04$ см⁻¹, что согласуется с данными для бинарного комплекса с учетом разбавления системы раствором ДФЦ. В тройной системе сечение σ_{01} соответствовало расчетной величине для набора независимо рассеивающих алмазов при заданной концентрации. Тройные комплексы имели примерно тот же размер $R_C = 7.5 \pm 0.2$ нм и сечение $\sigma_{02} = 15.9 \pm 0.9$ см⁻¹, что и бинарные комплексы.

Из полученных данных и проведенного анализа следует, что ДФЦ, который добавили последним, присоединялся к алмазной поверхности частиц бинарного комплекса, не вызывая в нем радикальных структурных изменений. Числа агрегации алмазов в тройных комплексах $n_A = \sigma_{02}/\sigma_{01} \approx 45$, $n_A = (R_C/r_C)^{2.4} \approx 39$, оцененные двумя способами, возросли на 20–40% по сравнению с аналогичными величинами в бинарных ком-

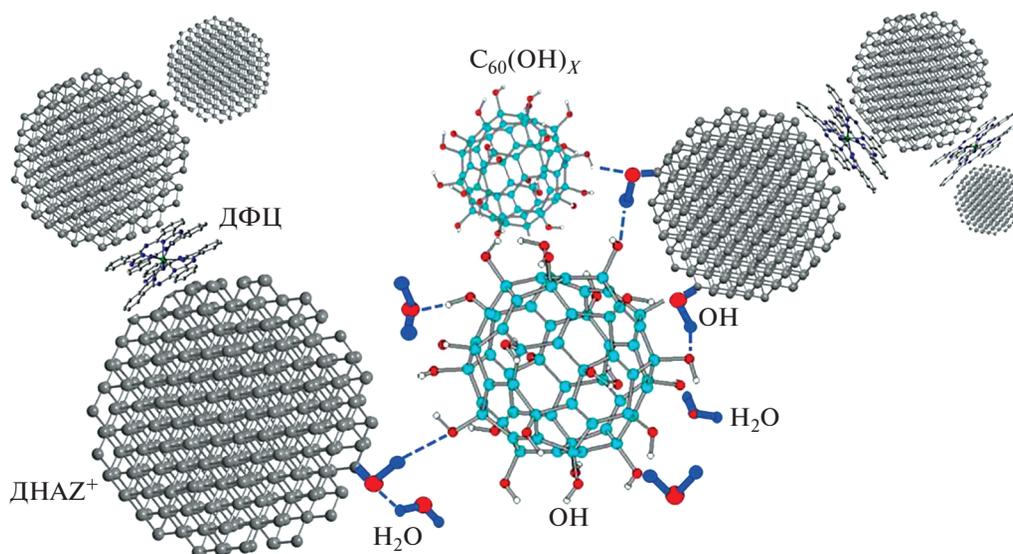


Рис. 7. Схема образования тройного комплекса фуллерен–(ДНАЗ⁺)–ДФЦ. Показаны водородные связи между гидроксильными группами на поверхности алмазов ДНАЗ⁺ и гидратированных фуллеренов C₆₀(ОН)_x, а также связи с участием молекул воды.

плексах. Следовательно, молекулы ДФЦ служили дополнительным фактором связывания частиц алмазов и стабилизации комплексов. Тройные комплексы, как и бинарные, демонстрировали цепные (разветвленные) фрагменты из алмазов. Фрактальная размерность этих образований $\beta = 2.41 \pm 0.02$ в пределах точности не изменилась (рис. 6).

В сумме данные рассеяния нейтронов и света показали, что устойчивые компактные тройные комплексы образуются при взаимодействии компонентов (алмазов, гидратированных фуллеренов) с полярными функциональными группами (гидроксильными на углеродной поверхности), когда могут возникать водородные связи между алмазами и фуллеренами с участием молекул воды в гидратных оболочках вокруг этих частиц. Указанные взаимодействия, приводящие к формированию тройных комплексов, схематически показаны на рис. 7.

При введении ДФЦ в бинарную систему происходят гидрофобные взаимодействия алмазов и молекул ДФЦ, вероятны также слабые донорно-акцепторные связи между поверхностями алмазных граней и молекулами ДФЦ. Лиганды молекул могут быть протонированы при контактах с насыщенной водородом алмазной поверхностью.

Найденные способы создания гибридных бинарных и тройных наноструктур с люминесцентными и парамагнитными свойствами могут быть использованы для целей биомедицины в связи с работами по фотокаталитическим комплексам наноалмазов с полимерами и фотосенсибилизаторами для терапии [61, 62].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты продемонстрировали возможность применения детонационных алмазов в качестве платформы для молекул, обладающих люминесцентными и парамагнитными свойствами. Показано, что такие молекулы в водных средах могут быть связаны с поверхностью алмазных наночастиц в бинарные и тройные комплексы. В этих условиях ассоциация компонентов происходит не за счет валентных связей, а под действием электростатических сил, частично водородных связей и гидрофобных взаимодействий, что важно для сохранения фотокаталитических и магнитных свойств присоединенных молекулярных компонентов. Следует подчеркнуть, что химически инертные и устойчивые к ионизирующим излучениям алмазные частицы, используемые в качестве платформы, сами по себе способны служить в качестве люминесцирующих частиц и могут быть дополнительно модифицированы магнитными ионами для усиления

функциональных свойств получаемых гибридных комплексов [63].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана РФФИ (грант № 18-29-19008). Авторы благодарят И.В. Михеева за техническую помощь и очень признательны О.И. Иванькову за успешную организацию, подготовку и проведение экспериментов на спектрометре ЮМО, сбор и первичную обработку данных рассеяния нейтронов.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang S., Gao R., Zhou F., Selke M. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 487.
2. Chen X-ng., Song J., Chen X-an., Yang H. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 3073. <https://doi.org/10.1039/c8cs00921j>
3. Soares D.C.F., Domingues S.C., Viana D.B., Tebaldi M.L. // Biomed Pharmacotherapy. 2020. V. 131. P. 110695. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.110695>
4. Seaberg J., Montazerian H., Hossen N., Bhattacharya R., Khademhosseini A., Mukherjee P. // ACS Nano. 2021. V.15. № 2. P. 2099. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09382>
5. Gao G., Guo Q., Zhi J. // Small. 2019. V. 15. № 48. P. 1902238. <https://doi.org/10.1002/smll.201902238>
6. Sreenivasan V.K.A., Zvyagin A.V., Goldys E.M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 194101. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/19/194101>
7. Lin B.-R., Chen C.-H., Chang C.-H., Kunuku S., Chen T.-Y., Hsiao T.-Y., Yu H.-K., Chang Y.-J., Liao L.-C., Chen F.-H. // J. Phys. D. 2019. V. 52. № 50. P. 505402.
8. Anilkumar P., Lu F., Cao L., Luo P.G., Liu J.-H., Sahu S., Tackett K. N., Wang Y., Sun Y.-P. // Current Med. Chem. 2011. V. 18. № 14. P. 2045. <https://doi.org/10.2174/092986711795656225>
9. Rak J., Pouckova P., Benes J., Vetricka D. // Anticancer Res. 2019. V. 39. P. 3323. <https://doi.org/10.21873/anticancer.13475>
10. Bogdanović G., Djordjević A. // Srp. Arh. Celok. Lek. 2016. V. 144. № 3–4. P. 222. <https://doi.org/10.2298/SARH1604222B>
11. Anani T., Rahmati S., Sultana N., David A.E. // Theranostics. 2021. V. 11. № 2. P. 579. <https://doi.org/10.7150/thno.4881>
12. Филоненко Е. В., Серова Л.Г. // Biomed. Photonics. 2016. Т. 5. № 2. С. 26.
13. Гафтон Г.И., Семилетова Ю.В., Анисимов В.В., Гельфонд М.Л., Мяснякин М.Ю., Новик А.В., Нехаева Т.Л., Балдуева И.А., Гафтон И.Г. // Сибирский онкологический журн. 2013. № 4(58). С. 23.
14. Гельфонд М.Л., Балдуева И.А., Барчук А.С., Гафтон Г.И., Анисимов В.В., Семилетова Ю.В., Новик А.В., Мяснякин М.Ю., Нехаева Т.Л., Данило-

- ва А.Б., Воробейчиков Е.В., Вааль А.И., Гафтон И.Г. // *Biomed. Photonics*. 2016. Т. 5. № 3. С. 4.
15. Лукьянец Е.А. // *Biomed. Photonics*. 2013. Т. 2. № 3. С. 3.
 16. Abrahamse H., Hamblin M.R. // *Biochem. J.* 2016. V. 473. P. 347.
 17. Zhang J., Jiang C., Figueiró Longo J.P., Azevedo R.B., Zhang H., Muehlmann L.A. // *Acta Pharm. Sin. B*. 2018. V. 8. № 2. P. 137.
 18. Abrahamse H., Hamblin M.R. *Photomedicine and Stem Cells. The Janus Face of Photodynamic Therapy (PDT) to Kill Cancer Stem Cells, and Photobiomodulation (PBM) to Stimulate Normal Stem Cells*. Bristol: IOP Publishing, 2017. 103 p. <https://doi.org/10.1088/978-1-6817-4321-9>
 19. Kwiatkowski S., Knap B., Przystupski D., Saczko J., Kędzierska E., Knap-Czop K., Kotlińska J., Michel O., Kotowski K., Kulbacka J. // *Biomed. Pharmacotherapy*. 2018. V. 106. P. 1098.
 20. Van Straten D., Mashayekhi V., de Bruijn H., Oliveira S., Robinson D. // *Cancers*. 2017. V. 9. № 2. P. 19.
 21. Деев Р.В., Билялов А.И., Жампеусов Т.М. // *Гены и клетки*. 2018. Т. 13. № 1. С. 6.
 22. Bagrov I.V., Dadeko A.V., Kiselev V.M., Murav'eva T.D., Starodubtsev A.M. // *Opt. Spectr.* 2018 V. 125. № 6. P. 903.
 23. Isakau H.A., Parkhats M.V., Knyukshto V.N., Dzhagarov B.M., Petrov E.P., Petrov P.T. // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2008. V. 92. № 3. P. 165.
 24. Paul S., Heng P.W.S., Chan L.W. // *J. Fluorescence*. 2012. V. 23. № 2. P. 283.
 25. Brilkina A., Dubasova L., Sergeeva E., Pospelov A., Shilyagina N., Shakhova N., Balalaeva I. // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2018. V. 191. P. 128.
 26. Шиллягина Н.Ю., Плеханов В.И., Шкунов И.В., Шиллягин П.А., Дубасова Л.В., Брилкина А.А., Соколова Е.А., Турчин И.В., Балалаева И.В. // *Современные технологии в медицине*. 2014. Т. 6. № 2. С. 15.
 27. Шилов И.П., Иванов А.В., Румянцева В.Д., Миронов А.Ф. // *Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии* / Ред. Григорьев А.И., Владимиров Ю.А. М.: МАКС Пресс, 2015. Т. 2. С. 1104.
 28. Ostroverkhov P.V., Semkina A.S., Naumenko V.A., Plotnikova E.A., Melnikov P.A., Tabakumova O., Yakubovskaya R.I., Mironov A.F., Vodopyanov S.S., Abakumov A.M., Majouga A.G., Grin M.A., Chekhonin V.P., Abakumov M.A. // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 537. P. 132.
 29. Senthilkumar N., Sharma P. K., Sood N., Bhalla N. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 445. P. 214082. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214082>
 30. McCluskey D.M., Smith T.N., Madasu P.K., Coumbe C.E., Mackey M.A., Fulmer P.A., Wynne J.H., Stevenson S., Phillips J.P. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2009. V. 1. № 4. P. 882. <https://doi.org/10.1021/am900008v>
 31. Tagmatarchis N., Okada K., Tomiyama T., Yoshida T., Kobayashi Y., Shinohara H. // *Chem. Commun.* 2001. Iss.15. P. 1366.
 32. Tagmatarchis N., Kato H., Shinohara H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 3200. <https://doi.org/10.1039/B103522N>
 33. Kawashima Y., Ohkubo K., Fukuzumi S. // *J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 116. № 36. P. 8942.
 34. Васильев Н.Е., Огиренко А.П. // *Лазерная медицина*. 2002. № 6(1). С. 32.
 35. Dyrda G., Zakrzyk M., Broda M.A., Pedzinski T., Mele G., Słota R. // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 3638. <https://doi.org/10.3390/molecules25163638>
 36. Dallas P., Velasco P.Q., Lebedeva M., Porfyrikis K. // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 730. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.055>
 37. Juha L., Hamplova V., Kodymova J., Spalek O. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. Iss. 21. P. 2437.
 38. Martínez-Agramunt V., Peris E. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 17. P. 11836. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02097>
 39. Yoko I., Toshiya O., Minfang Z., Masako Y., Sumio I. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2008. V. 81. Iss. 12. P. 1584. <https://doi.org/10.1246/bcsj.81.1584>
 40. Stasheuski A.S., Galievsky V.A., Stupak A.P., Dzhagarov B.M., Choi M.J., Chung B.H., Jeong J.Y. // *Photochem. Photobiol.* 2014. V. 90. P. 997. <https://doi.org/10.1111/php.12294>
 41. Zhao B., He Y.Y., Bilski P.J., Chignell C.F. // *Chem. Res. Toxicol.* 2008. V. 21. P. 1056. <https://doi.org/10.1021/tx800056w>
 42. Pan Y., Liu X., Zhang W., Liu Z., Zeng G., Shao B., Liang Q., He Q., Yuan X., Huang D., Chen M. // *Appl. Catal. B*. 2020. V. 265. P. 118579. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118579>
 43. Shilin V.A., Lebedev V.T., Kolesnick S.G., Kozlov V.S., Grushko Yu.S., Sedov V.P., Kukorenko V.V. // *Crystallogr. Rep.* 2011. V. 56. № 7. P. 1192.
 44. Lebedev V.T., Grushko Yu.S., Sedov V.P., Shikin V.A., Kozlov V.S., Orlov S.P., Sushkov P.A., Kolesnik S.G., Shogina A.A., Shabalin V.V. // *Phys. Solid State*. 2014. V. 56. № 1. P. 178.
 45. Дубовский И.М., Лебедев В.Т., Шилин В.А., Сжогина А.А., Суясова М.В., Седов В.П. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 144.
 46. Buchler J.W., Ng D.K.P. *Metal Tetrapyrrole Double- and triple-Deckers with Special Emphasis on Porphyrin Systems* // *The Porphyrin Handbook*. Vol. 3. / Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Toronto: Academic Press, 2000. P. 246.
 47. Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul A.Ya. // *Nanotechnol. Lett.* 2011. V. 3. P. 68.
 48. Alexenskii A.E. *Technology of Preparation of Detonation Nanodiamond* // *Detonation Nanodiamonds: Science and Applications* / Eds. Vul A.Ya., Shenderova O.A. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2014. Ch. 2. P. 37.
 49. Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Kuklin A.I., Vul A.Ya. // *Condens. Matter*. 2016. V. 1. № 10. P. 1. <https://doi.org/10.3390/condmat1010010>
 50. Vul A.Ya., Eidelman E.D., Aleksenskiy A.E., Shvidchenko A.V., Dideikin A.T., Yuferev V.S., Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Avdeev M.V. // *Carbon*. 2017. V. 114. P. 242.

51. *Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M., Shelkovsky V.S., Vashchenko L.A.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. Iss. 12. P. 1281.
https://doi.org/10.1039/C39950001281
52. *Prylutskiy Yu.I., Petrenko V.I., Ivankov O.I., Kyzyma O.A., Bulavin L.A., Litsis O.O., Evstigneev M.P., Cherepanov V.V., Naumovets A.G., Ritter U.* // Langmuir. 2014. V. 30. № 14. P. 3967.
https://doi.org/10.1021/la404976k
53. *Kyzyma E.A., Tomchuk A.A., Bulavin L.A., Petrenko V.I., Almasy L., Korobov M.V., Volkov D. S., Mikheev I.V., Koshlan I.V., Koshlan N.A., Bláha P., Avdeev M.V., Aksenov V.L.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. P. 1.
https://doi.org/10.1134/S1027451015010127
54. *Kyzyma E.A., Kuzmenko M.O., Bulavin L.A., Petrenko V.I., Mikheev I.V., Zabolotnyi M.A., Kubovcikova M., Kopcansky P., Korobov M. V., Avdeev M.V., Aksenov V.L.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2016. V. 10. P. 1125.
https://doi.org/10.1134/S1027451016050517
55. *Москалев П.Н.* // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 2. С. 147.
56. *Kuklin A.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Utrobin P.K., Kovalev Yu.S., Balasoiu M., Ivankov O.I., Sirotnin A.P., Murugova T.N., Petukhova T.B., Gorshkova Yu.E., Erhan R.V., Kutuzov S.A., Soloviev A.G., Gordeliy V.I.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 291. P. 012013.
https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012013
57. *Kuklin A.I., Islamov A.Kh., Gordeliy V.I.* // Neutron News. 2005. V. 16. № 3. P. 16.
https://doi.org/10.1080/10448630500454361
58. *Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Kuklin A.I.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012020.
https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020
59. *Svergun D.I.* // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 495.
https://doi.org/10.1107/S0021889892001663
60. *Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V., Svergun D.I.* // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. P. 277.
61. *Kulvelis Y.V., Lebedev V.T., Yevlampieva N.P., Cherechukin D.S., Yudina E.B.* Enhancement of Singlet Oxygen Generation of Radachlorin® Conjugated with Polyvinylpyrrolidone and Nanodiamonds in Aqueous Media // Green Photocatalytic Semiconductors. Green Chemistry and Sustainable Technology / Eds. Garg S., Chandra A. London: Springer, 2022. Ch. 10. P. 281.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-77371-7_10
62. *Lebedev V.T., Török Gy., Kulvelis Yu.V., Soroka M.A., Ganzha V.A., Orlova V.A., Fomin E.V., Sharonova L.V., Shvidchenko A.V.* New Photocatalytic Materials Based on Complexes of Nanodiamonds with Diphthalocyanines of Rare Earth Elements // Green Photocatalytic Semiconductors. Green Chemistry and Sustainable Technology / Eds. Garg S., Chandra A. London: Springer, 2022. Ch. 7. P. 179.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-77371-7_7
63. *Kulvelis Yu., Lebedev V., Yudina E., Shvidchenko A., Aleksenskii A., Vul A., Kuklin A.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. Suppl. 1. P. S132.

Structures of Nanodiamonds with Photoactive Modifiers

V. T. Lebedev^{1, *}, Yu. V. Kulvelis¹, M. A. Soroka¹, O. A. Kyzyma², A. Ya. Vul³

¹Petersburg Nuclear Physics Institute B.P. Konstantinova, National Research Center “Kurchatov Institute”, Gatchina, Leningrad region, 188300 Russia

²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow region, 141980 Russia

³FTI named A.F. Ioffe, St. Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: lebedev_vt@pnpi.nrcki.ru

For the first time, binary and ternary complexes of fullerenes and diphthalocyanines of europium with detonation nanodiamonds have been obtained, which can serve as platforms for the delivery of these hydrophobic molecules into aqueous biological media for the tasks to improve magnetic resonance imaging, photodynamic therapy, and diagnostics using luminescent labels. Detonation nanodiamonds (size ~4–5 nm) had a positive potential (30–70 mV) in an aqueous medium due to groups (CH, COH) grafted onto the surface as a result of heat treatment in a hydrogen atmosphere. During the interaction of positively charged diamonds with electronegative hydrated fullerenes in an aqueous medium, the initial aggregates of each of the components were destroyed, and their electrostatic bonding led to the formation of stable compact complexes ~20 nm in size according to the data of dynamic light scattering and small-angle neutron scattering in colloids under normal conditions (20°C). Binary complexes included, on average, two fullerene molecules per 30–40 diamond particles. The introduction of diphthalocyanine molecules into a binary colloid resulted in the formation of stable ternary structures. The obtained complexes of diamonds, fullerenes, and diphthalocyanine molecules are promising for biomedical applications due to the luminescent and magnetic properties of the components.

Keywords: structure, nanoparticle, diamond, complex, neutron, scattering, aggregate, fullerene, diphthalocyanine, biomedicine.