

02

## Влияние наноалмазов на усиление флуоресценции продуктов реакции фототрансформации триптофана в присутствии галогенуглеводородов

© Ю.А. Кальвинковская<sup>1</sup>, Т.А. Павич<sup>1</sup>, А.А. Романенко<sup>1</sup>, С.Б. Бушук<sup>2</sup>, А.Н. Собчук<sup>1</sup>, В.А. Лапина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
220072 Минск, Беларусь

<sup>2</sup> ГНПО „Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника“,  
220072 Минск, Беларусь

e-mail: juliet@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

В окончательной редакции 19.07.2022 г.

Принята к публикации 21.08.2022 г.

Изучена роль наноалмазов в реакции фотохимической трансформации триптофана в присутствии галогенуглеводородов. Исследована фотохимическая трансформация свободного триптофана в составе суспензии с алмазными наночастицами и в составе гибридного комплекса с ними при воздействии УФ излучением в присутствии хлороформа. Данные стационарных и времязрешенных спектроскопических исследований показывают наличие безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами триптофана и продуктами его фоторазрушения для случая ковалентного комплекса с наноалмазом. Показано, что при наличии переноса энергии происходит увеличение интенсивности интегральной флуоресценции в диапазоне  $\sim 450$  нм. Таким образом, ковалентный комплекс триптофана с наноалмазом может служить флуоресцентным маркером присутствия хлороформа в растворе.

**Ключевые слова:** наноразмерные алмазы, гибридные комплексы, фототрансформация триптофана, спектрально-люминесцентные свойства, кинетика затухания флуоресценции, хлороформ.

DOI: 10.21883/OS.2022.11.53769.3659-22

### Введение

В настоящее время развитие нанотехнологий приводит к созданию высокотехнологичных материалов с уникальными свойствами и поиску областей их эффективного применения [1–4]. Физические и химические свойства наноматериалов уникальны и отличаются от их объемных аналогов благодаря сверхмалым размерам, которые варьируются от 1 до 100 нм [5–7]. В последние годы нанокремниевые материалы стали перспективными альтернативами другим наноматериалам для различных технологических применений благодаря их наноразмерности, способности к функционализации поверхности, высокой химической устойчивости, способности к образованию комплексов [8–10]. Среди нанокремниевых материалов можно выделить наночастицы алмазов детонационного синтеза, которые могут быть эффективно модифицированы благодаря наличию развитой химии поверхности [11] и могут образовывать гибридные органо-неорганические комплексы [12,13]. Свойства наноразмерных алмазов детонационного происхождения представляют значительный интерес во многих областях исследования [14] из-за их разнообразных применений [15].

В настоящей работе исследовано влияние процессов фотохимической деградации триптофана на фотофизические свойства его ковалентных и координационных комплексов с наноалмазными частицами. Триптофан

благодаря наличию в нём карбоксильной группы удобен для конъюгирования с алмазными наночастицами, обладающими аминогруппами. Известно, что ультрафиолетовое излучение (UV) может приводить к фотохимическому разрушению ароматических аминокислот, в частности триптофана [16]. В результате такого разрушения образуются продукты фотораспада — кинуренин и его производные, не флуоресцирующие в спектральной области, свойственной для аминокислоты. Флуоресценция триптофана и его продуктов существенно зависит от свойств окружающей среды [17–19]. Исследована фотохимическая трансформация свободного триптофана в составе суспензии с алмазными наночастицами и в составе гибридного комплекса при облучении UV в присутствии хлороформа. Присутствие галогенорганических соединений в водных средах приводит к появлению интенсивной флуоресценции продуктов фототрансформации триптофана после облучения [20]. Данные стационарных и времязрешенных спектроскопических исследований показывают наличие безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами триптофана и продуктами его фоторазрушения для случая ковалентного комплекса с наноалмазом.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки высокочувствительной оптической тест-системы индикации хлорорганики в окружающей среде, основанной на фотохимической трансформации

триптофана в присутствии хлорорганических соединений.

## Экспериментальная часть

### Приготовление образцов

Для синтеза органо-неорганического гибридного комплекса триптофана с нанодiamondами (ND-Tr) и спектральных измерений использовали L-tryptophan (Tr) фирмы „Sigma-Aldrich“ (Германия), нанодiamondы детанационного синтеза (ND) от производителя НП ЗАО „Синта“ (г. Минск, Республика Беларусь), 1,1'-карбонилдиимидазол (CDI), диметиламинопиридин (DMAP) и диметилсульфоксид (DMSO) производства фирмы „Sigma-Aldrich“, диэтиловый эфир, безводный пиридин, этиловый спирт, ацетон и глицерин — марки (х.ч.). Синтез проводился в атмосфере азота и в безводных растворителях. Порошок нанодiamondов (50 mg) в 50 ml безводного DMSO и 6 ml безводного пиридина (Pyr) перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 h и диспергировали 10 min на вортексе. Полученный коллоид обрабатывали ультразвуком (22 kHz) в течение 40 min, после чего в реакционную колбу добавляли 30 mg 1,1'-CDI и перемешивали 3 h при 40°C. Далее в реакционную колбу вносили 50 mg L-триптофана и 15 mg DMAP и продолжали перемешивать на магнитной мешалке в течение 48 h при комнатной температуре. Полученный таким образом комплекс ND-Tr (рис. 1) центрифугировали (20 min при 10000 rpm), полученный осадок очищали от не связанных с ND продуктов реакции, промывая 2 раза по 10 ml DMSO и 10 ml этилового спирта с последующим центрифугированием (20 min 10000 rpm). Промывочный раствор (промывка несвязанного L-триптофана) наблюдался под UV до визуального исчезновения голубого свечения.

Стабильная неводная суспензия нанодiamondов с L-триптофаном (ND + Tr) ( $C_{Tr} = 1.0 \cdot 10^{-4}$  M) была получена следующим образом: 10 mg ND смешивали с 100 ml диметилсульфоксида в закрытой стеклянной колбе емкостью 100 ml и перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 h. Затем смесь обрабатывали при ультразвуковом облучении с помощью ультразвукового генератора с частотой 24 kHz в течение 20 min. Смесь отстаивалась в течение 12 h до осветления жидкости (до образования устойчивой суспензии) и выпадения осадка. В первую фракцию (прозрачная жидкость) был добавлен L-триптофан (2 mg), и смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 min.

Для записи спектров поглощения, а также спектров флуоресценции, возбуждения флуоресценции и кинетики флуоресценции были приготовлены растворы свободного триптофана в составе суспензии с алмазными наночастицами ND + Tr и в составе гибридного комплекса комплексов ND-Tr в DMSO при  $T = 293$  K.

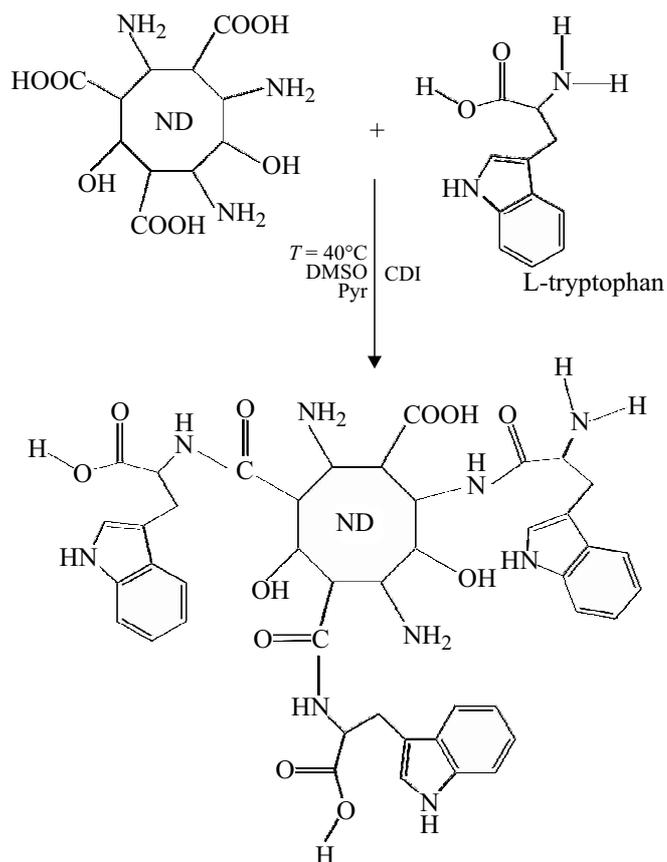


Рис. 1. Схема синтеза комплекса ND-Tr.

### Спектральные измерения

Спектры поглощения растворов Tr, комплекса ND-Tr и суспензии ND + Tr в DMSO в присутствии хлороформа ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  M) регистрировались на двухлучевом спектрофотометре Varian Cary 500 (США). Измерения проводились в кварцевых кюветах толщиной 1 см.

Измерения стационарных спектров флуоресценции, возбуждения флуоресценции проводились с использованием многофункционального спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Scientific, США—Франция—Япония). В стационарных измерениях в качестве источника возбуждения флуоресценции выступала непрерывная ксеноновая лампа мощностью 450 W, излучение которой пропускать через двойной монохроматор для выделения нужной длины волны возбуждения.

Все спектральные измерения проводились в стандартной 90°-геометрии при комнатной температуре. В канале регистрации флуоресценции использовался дифракционный спектрометр iHR320 (Horiba Scientific) и термоэлектрически охлаждаемый ФЭУ PPD-850 (Horiba Scientific) в качестве детектора. Спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции были скорректированы на спектральную чувствительность прибора.

Кинетики затухания флуоресценции регистрировались методом времякоррелированного счета одиночных фото-

нов. В качестве источника возбуждения флуоресценции использовался импульсный светодиод Picobrite PB-265 (Horiba Scientific) с максимальной интенсивностью излучения на длине волны 264 nm и длительностью импульса на полувысоте 0.85 ns и импульсный полупроводниковый светодиод Picobrite PB-340 (Horiba Scientific) с максимальной интенсивностью излучения на длине волны 342 nm и длительностью импульса на полувысоте 0.75 ns. Селекция длин волн регистрации производилась с помощью монохроматора ML44 (SOLAR LS). Сигнал флуоресценции детектировался с помощью ФЭУ R3809U-50 (Hamamatsu), затем усиливался предусилителем HFAH-40 (Becker & Hickl GmbH) и обрабатывался модулем времякоррелированного счета фотонов SPC-130 (Becker & Hickl GmbH).

Затухание сигнала флуоресценции аппроксимировалось в программном обеспечении FAST (Edinburgh Instruments) двух- либо трехэкспоненциальной зависимостью с использованием соотношения [21]:

$$I_f(t) = B + \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i),$$

где  $I_f(t)$  — зависимость интенсивности флуоресценции от времени,  $\tau_i$  — постоянные времени затухания,  $B$ ,  $A_i$  — экспериментальные константы.

Весовой вклад  $f_i$  компоненты с постоянной времени  $\tau_i$  оценивался в соответствии с формулой

$$f_i = \frac{A_i \tau_i}{\sum_i A_i \tau_i}.$$

Среднее время жизни возбужденного состояния  $\tau_0$  для случая регистрации затухания свечения определялось как

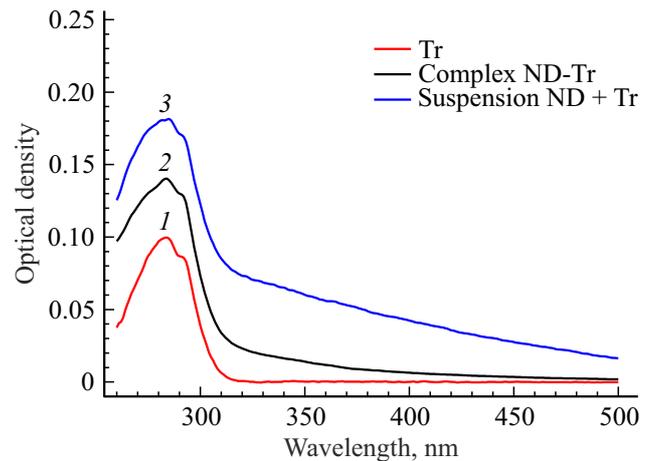
$$\tau_0 = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_i A_i \tau_i}.$$

Аппроксимация проводилась с использованием метода наименьших квадратов, качество аппроксимации оценивалось по приведенному параметру  $\chi^2$ .

## Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены спектры поглощения растворов триптофана, комплекса ND-Tr и суспензии ND+Tr в DMSO в присутствии хлороформа ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  M). В спектрах поглощения комплекса ND-Tr и суспензии ND+Tr имеется вклад рассеяния из-за присутствия в растворе алмазных наночастиц, размер которых много меньше длины волны света, что приводит к видимому различию оптической плотности в максимуме поглощения.

Для всех растворов, содержащих хлороформ, наблюдалась выраженная полоса поглощения в диапазоне 240–310 nm с максимумом при 280 nm, которая относится к первой электронной полосе поглощения  $S_0 \rightarrow S_1$



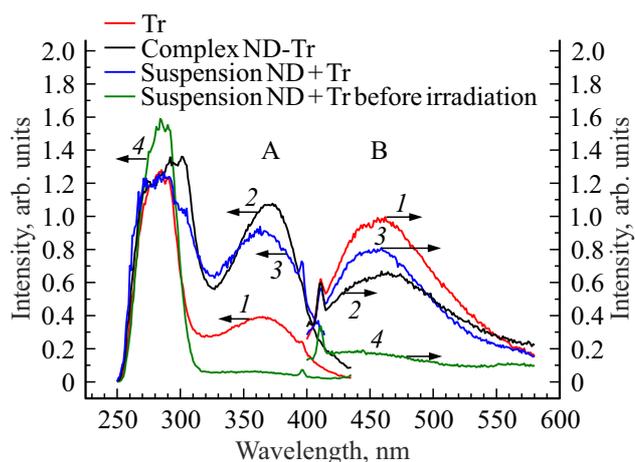
**Рис. 2.** Спектры поглощения растворов: 1 — триптофана ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  M), 2 — комплекса ND-Tr, 3 — суспензии ND+Tr ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  M) в DMSO в присутствии хлороформа ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  M).

триптофана. Были проведены исследования флуоресценции растворов триптофана в DMSO, комплекса ND-Tr в DMSO и суспензии ND+Tr в DMSO в присутствии хлороформа ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  M). Под воздействием UV излучения (280 nm) у триптофана в растворе происходит разрыв пиррольного кольца индола, при этом образуются формилкинуренин, кинуренин и другие конечные продукты фототрансформации триптофана (ФТТ) [22], которые проявляют максимум флуоресценции в области  $\sim 450$  nm и выше при возбуждении на длине волны 365 nm. Облучение растворов триптофана производилось ксеноновой лампой мощностью 450 W через монохроматор на длине волны 280 nm при спектральной ширине щели 14.7 nm. Плотность мощности облучения образцов составляла  $\sim 8$  mW/cm<sup>2</sup>, время облучения — 10 min.

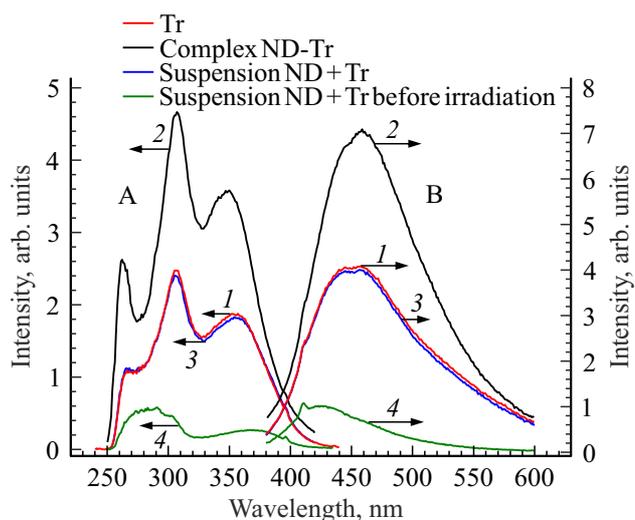
На рис. 3 приведены спектры флуоресценции растворов триптофана, комплекса ND-Tr и суспензии ND+Tr в DMSO до и после облучения образцов (длина волны возбуждения 365 nm) и спектры возбуждения флуоресценции продуктов ФТТ после облучения (длина волны регистрации 450 nm). Спектральная ширина щели на выходе монохроматора составляла 1.5 nm.

На рис. 4 приведены спектры флуоресценции растворов триптофана, комплекса ND-Tr и суспензии ND+Tr в DMSO в присутствии хлороформа ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  M) до и после облучения образцов (длина волны возбуждения 365 nm) и спектры возбуждения флуоресценции продуктов ФТТ после облучения в присутствии хлороформа (длина волны регистрации 450 nm). Спектральная ширина щели на выходе монохроматора составляла 1.5 nm.

Для всех трех тест-систем, содержащих хлороформ, после облучения при возбуждении на 365 nm наблюдалось появление широкой интенсивной полосы флуоресценции в спектральном диапазоне от 400 до 600 nm с максимумом в районе 450 nm, соответствующей флу-



**Рис. 3.** Спектры возбуждения флуоресценции (A) и флуоресценции (B) соединений в DMSO: 1 — триптофана ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  M), 2 — комплекса ND-Tr, 3 — суспензии ND+Tr ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  M) после облучения на 280 nm, 4 — спектр возбуждения флуоресценции (A) и флуоресценции (B) суспензии ND+Tr до облучения. Длина волны возбуждения 365 nm, длина волны регистрации 450 nm.



**Рис. 4.** Спектры возбуждения флуоресценции (A) и флуоресценции (B) соединений в DMSO в присутствии хлороформа ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  M): 1 — триптофана ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  M), 2 — комплекса ND-Tr, 3 — суспензии ND+Tr ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  M) после облучения на 280 nm, 4 — спектр возбуждения флуоресценции (A) и флуоресценции (B) суспензии ND+Tr до облучения. Длина волны возбуждения 365 nm, длина волны регистрации 450 nm.

оресценции продуктов фототрансформации триптофана (формилкинуренинов, кинуренинов и других конечных продуктов фотодеградации триптофана). Из анализа спектров флуоресценции в различных тест-системах видно, что в случае с комплексом ND-Tr в DMSO интенсивность флуоресценции продуктов фототрансформации триптофана значительно выше, реакция протекает значительно быстрее и накопление конечного продук-

та — кинуренина ярко выражено, о чем свидетельствует спектр флуоресценции 2 на рис. 4.

Можно отметить, что во всех трёх системах в спектрах возбуждения проявляются два отчетливых максимума при длинах волн  $\sim 306$  и  $\sim 350$  nm. Спектральная полоса с максимумом при 260 nm в спектрах возбуждения может быть отнесена к спектру возбуждения кинуренина, одного из продуктов фототрансформации триптофана. Это предположение соответствует отсутствию упомянутой полосы в спектре возбуждения необлученного раствора. Максимум 306 nm соответствует поглощению триптофана, который после облучения полностью не деградировал. Вторая полоса в спектрах возбуждения с максимумом в районе  $\sim 350$  nm также соответствует поглощению кинуренина, при возбуждении в этой области (365 nm) проявляется его спектр флуоресценции с максимумом в районе  $\sim 450$  nm. Поэтому интенсивный спектр флуоресценции 2 на рис. 4 с максимумами в  $\sim 450$  nm и выше обусловлен в основном свечением кинуренина. Отсутствие выраженных коротковолновых полос кинуренина в спектрах возбуждения облученных растворов, не содержащих хлороформ, может быть связано со значительно меньшей эффективностью фототрансформации триптофана в этом случае. Наличие в спектре возбуждения достаточно интенсивного максимума в районе 300 nm, соответствующего поглощению триптофана, при регистрации на 450 nm, где флуоресценция триптофана незначительна, может служить основанием для предположения о фотоиндуцированном распаде триптофана и получении в результате этого процесса возбужденных продуктов фотораспада, обладающих длинноволновой флуоресценцией в области  $\sim 450$  nm и выше, либо о переносе энергии возбуждения с молекул триптофана на молекулы продуктов его фотораспада.

### Кинетика затухания флуоресценции

Времена жизни флуоресценции триптофана, комплекса ND-Tr и суспензии ND+Tr в растворе DMSO в присутствии хлороформа ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  M) были измерены до и после облучения для различных длин волн возбуждения и регистрации 350 и 450 nm. Времена затухания флуоресценции с их относительными вкладами и средние времена жизни возбужденного состояния триптофана в трех системах приведены в таблице.

В необлученном растворе триптофана при возбуждении триптофана (264 nm) наблюдается время жизни 7.3 ns со значительным вкладом 97.1%, что соответствует времени жизни флуоресценции триптофана ( $\lambda_{\text{рег}} = 350$  nm) в DMSO [23]. В облученном растворе триптофана появляется короткая составляющая  $\sim 3.6$  ns с весовым вкладом 44.3% и остается составляющая 6.7 ns с весовым вкладом 47.9%, что соответствует времени жизни флуоресценции неразрушенного триптофана.

Времена жизни триптофана ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  М), комплекса ND-Tr и суспензии ND + Tr ( $1.0 \cdot 10^{-4}$  М) в растворе DMSO в присутствии хлороформа ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  М) до и после облучения для различных длин волн возбуждения и регистрации

Образец	$\lambda_{ex}$ , nm	$\lambda_{reg} = 350$ nm			$\lambda_{reg} = 450$ nm		
		$\tau$ , ns; ( $f_i$ , %)	$\langle \tau \rangle$ , ns	$\chi^2$	$\tau$ , ns; ( $f_i$ , %)	$\langle \tau \rangle$ , ns	$\chi^2$
1 триптофан	264	$\tau_1 = 1.4$ (2.9) $\tau_2 = 7.3$ (97.1)	7.1	1.09			
1 триптофан после облучения	264	$\tau_1 = 1.2$ (7.8) $\tau_2 = 3.6$ (44.3) $\tau_3 = 6.7$ (47.9)	4.9	1.16	$\tau_1 = 1.2$ (10.1) $\tau_2 = 5.2$ (30.1) $\tau_3 = 17.7$ (59.8)	12.2	1.07
	342				$\tau_1 = 1.0$ (18.2) $\tau_2 = 3.9$ (40.7) $\tau_3 = 15.6$ (41)	8.2	1.19
2 комплекс ND-Tr	264	$\tau_1 = 1.7$ (5.4) $\tau_3 = 7.2$ (94.6)	6.9	1.10			
2 комплекс ND-Tr после облучения	264	$\tau_1 = 0.5$ (9.1) $\tau_2 = 3.2$ (20.4) $\tau_3 = 6.5$ (70.5)	5.3	1.17	$\tau_1 = 0.8$ (11.3) $\tau_2 = 3.4$ (47.6) $\tau_3 = 10.3$ (41.1)	6.0	1.25
	342				$\tau_1 = 0.7$ (13.5) $\tau_2 = 3.0$ (53.7) $\tau_3 = 9.8$ (32.8)	4.9	1.22
3 суспензия ND + Tr	264	$\tau_1 = 1.5$ (2.9) $\tau_2 = 7.4$ (97.1)	7.2	1.14			
3 суспензия ND + Tr после облучения	264	$\tau_1 = 2.0$ (5.1) $\tau_2 = 7.2$ (94.9)	6.9	1.23	$\tau_1 = 6.7$ (76.4) $\tau_2 = 12.1$ (23.6)	8.0	1.06
	342				$\tau_1 = 1.2$ (20.8) $\tau_2 = 3.5$ (33.5) $\tau_3 = 11.9$ (45.7)	6.9	1.17

При возбуждении облученного раствора триптофана на 264 nm, когда возбуждаются молекулы и триптофана, и кинуренина при  $\lambda_{reg} = 450$  nm, наблюдается появление длинной составляющей  $\sim 17.7$  ns с весовым вкладом 59.8%. При возбуждении облученного раствора триптофана на 342 nm, когда возбуждаются только молекулы кинуренина при  $\lambda_{reg} = 450$  nm, длинная составляющая времени жизни флуоресценции кинуренина 15.6 ns дает меньший вклад (41%).

Важно отметить, что при возбуждении облученного раствора триптофана в области 264 nm при регистрации флуоресценции триптофана наблюдается составляющая ее затухания с временем жизни 3.6 ns и значительным вкладом (44.3%), которая соответствует времени жизни возбужденного состояния кинуренина, зарегистрированного при длине волны регистрации 450 nm и том же возбуждении и при возбуждении непосредственно в полосе поглощения кинуренина при 342 nm. В растворе свободного триптофана до облучения подобное поведение не наблюдается. Этот факт можно объяснить, если предположить наличие безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между возбужденной молекулой триптофана и молекулой

кинурина в основном состоянии. По своим спектроскопическим характеристикам эти молекулы формируют донорно-акцепторную пару. Если при возбуждении в 264 nm одновременно возбуждаются как свободный триптофан, так и кинуренин, то по мере возвращения молекул кинуренина в основное состояние они становятся акцептором для возбужденных молекул триптофана, чем и можно объяснить присутствие практически одинаковых значений постоянной времени затухания в испускании обеих молекул со значительным вкладом и отсутствие этого эффекта для необлученного раствора. Таким образом, осуществляется безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами триптофана и продуктами его фоторазрушения. Следует заметить, что короткие времена жизни флуоресценции порядка 1.5 ns, присутствующие с незначительным вкладом, характерны для сверхбыстрой дезактивации возбужденных состояний кинуренина и продуктов его вторичного фотораспада в DMSO [24]. Упомянутые короткие времена затухания наблюдаются даже в необлученных растворах, что говорит о присутствии продуктов фотораспада триптофана в них в незначительных количествах.

Для раствора комплекса ND-Tg после облучения также наблюдалось появление короткого затухания флуоресценции при возбуждении 264 nm как при регистрации в полосе флуоресценции триптофана (350 nm), так и в полосе флуоресценции кинуренина (450 nm), причем со значительным весовым вкладом: 3.2 ns (20.4%) и 3.4 ns (47.6%) соответственно. Этот эффект можно было бы объяснить перекрытием спектров флуоресценции триптофана и кинуренина в области регистрации с максимумом 350 nm, однако по данным [24] спектр флуоресценции кинуренина в DMSO с максимумом при 460 nm не заходит в эту область. Таким образом, для случая ковалентно связанного комплекса также можно отметить наличие безызлучательного переноса энергии между триптофаном и продуктами его фототрансформации.

Суспензия ND + Tg при тех же условиях эксперимента показала иное поведение. В ней не наблюдалось присутствия компоненты в области 3 ns в затухании как для необлученного, так и для облученного раствора при длине волны возбуждения 264 nm. Тем не менее для облученного раствора при возбуждении в полосу поглощения кинуренина (342 nm) в флуоресценции кинуренина появилась составляющая с постоянной времени 3.5 ns и значительным вкладом (33.5%). Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии переноса энергии электронного возбуждения между молекулами триптофана и продуктами его фотораспада в случае суспензии ND + Tg.

Полученные данные находятся в соответствии с вышеприведенными спектральными данными по интенсивности флуоресценции продуктов фотораспада триптофана. В случае ковалентно связанного комплекса ND-Tg присутствие безызлучательного переноса энергии между молекулами триптофана и кинуренина приводит к существенному усилению сигнала флуоресценции раствора в области испускания продуктов фототрансформации триптофана.

Наличие переноса энергии в ковалентно связанном комплексе ND-Tg и его отсутствие в случае суспензии ND + Tg может быть объяснено тем, что при ковалентном связывании происходит концентрация молекул триптофана на поверхности наноалмазных частиц. При этом среднее расстояние между ними уменьшается. При облучении часть молекул триптофана превращается в продукты его фототрансформации, сохраняя ковалентное связывание. Поэтому для безызлучательного переноса энергии в случае ковалентно связанного комплекса создается ситуация более благоприятная, чем в случае суспензии.

## Заключение

Была исследована фотохимическая трансформация свободного триптофана, триптофана в составе суспензии с алмазными наночастицами и в составе гибридного

комплекса с ними при облучении UV в присутствии хлороформа методами стационарной и времяразрешенной спектроскопии. Проведенные спектроскопические исследования показали, что для всех трех систем, содержащих хлороформ, после облучения при возбуждении на 365 nm наблюдалось появление широкой интенсивной полосы флуоресценции продуктов фототрансформации триптофана в диапазоне  $\sim 450$  nm, причем в случае с комплексом ND-Tg в DMSO интенсивность флуоресценции продуктов фототрансформации триптофана значительно выше и накопление конечного продукта — кинуренина ярко выражено.

Анализ времяразрешенных спектроскопических данных показывает наличие безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами триптофана и продуктами его фоторазрушения для случая ковалентного комплекса с наноалмазом. При ковалентном связывании близкое расположение молекул триптофана и молекул продуктов его деградации на поверхности наноалмазных частиц способствует такому переносу энергии, что приводит к существенному усилению сигнала флуоресценции раствора в области испускания продуктов фототрансформации триптофана.

Изученные комплексы могут быть использованы при разработке чувствительных оптических тест-систем индикации хлорорганики в окружающей среде с использованием наноалмазных частиц.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БРФФИ (грант № Ф20ГРМГ-003).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] N.L. Rosi, C.A. Mirkin. *Chem. Rev.*, **105** (5), 1547 (2005). DOI: 10.1021/cr030067f
- [2] X. Qian, X.-H. Peng, D.O. Ansari, Q. Yin-Goen, G.Z. Chen, D.M. Shin, L. Yang, A.N. Young, M.D. Wang, S. Nie. *Nat. Biotechnol.*, **26** (1), 83 (2008). DOI: 10.1038/nbt1377
- [3] S. Zeng, D. Baillargeat, H.-P. Ho, K.-T. Yong. *Chem. Soc. Rev.*, **43** (10), 3426 (2014). DOI: 10.1039/C3CS60479A
- [4] C. Cheng, S. Li, A. Thomas, N.A. Kotov. *Chem. Rev.*, **117** (3), 1826 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00520
- [5] L. Cheng, C. Wang, L. Feng, K. Yang, Z. Liu. *Chem. Rev.*, **114** (21), 10869 (2014). DOI: 10.1021/cr400532z
- [6] M.W. Tibbitt, J.E. Dahlman, R. Langer. *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (3), 704 (2016). DOI: 10.1021/jacs.5b09974
- [7] S. Wilhelm, A.J. Tavares, Q. Dai, S. Ohta, J. Audet, H.F. Dvorak, W.C.W. Chan. *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 16014 (2016). DOI: 10.1038/natrevmats.2016.14
- [8] Z. Liu, J.T. Robinson, S.M. Tabakman, K. Yang, H. Dai. *Mater. Today*, **14** (7), 316 (2011). DOI: 10.1016/S1369-7021(11)70161-4

- [9] Y. Liu, X. Dong, P. Chen. *Chem. Soc. Rev.*, **41** (6), 2283 (2012). DOI: 10.1039/c1cs15270j
- [10] R.G. Mendes, A. Bachmatiuk, B. Buechner, G. Cuniberti, M.H. Ruemmel. *J. Mater. Chem. B*, **1** (4), 401 (2013). DOI: 10.1039/C2TB00085G
- [11] V.A. Lapina, G.S. Akhremkova, T.M. Gubarevich. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **84** (3), 267 (2010). DOI: 10.1134/S0036024410020184
- [12] V.A. Lapina, S.B. Bushuk, T.A. Pavich, A. V. Vorobey. *J. Appl. Spectrosc.*, **83** (3), 344 (2016). DOI: 10.1007/s10812-016-0292-3
- [13] V.A. Lapina, T.A. Pavich, P.P. Pershukevich. *Opt. Spectrosc.*, **122** (2), 219 (2017). DOI: 10.1134/S0030400X19080186
- [14] Д.Л. Гурьев. *Хим. физика*, **37** (11), 57 (2018).
- [15] J.R. Arnault. *Nanodiamonds: advanced material analysis, properties and applications* (Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2017).
- [16] D. Creed. *Photochem. Photobiol.*, **39** (4), 537 (1984). DOI: 10.1111/j.1751-1097.1984.tb03890.x
- [17] R.J. Robbins, G.R. Fleming, G.S. Beddard, G.W. Robinson, P.J. Thistlethwaite, G.J. Woolfe. *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (20), 6271 (1980). DOI: 10.1021/ja00540a016
- [18] E.P. Kirby, R.F. Steiner. *J. Phys. Chem.*, **74** (26), 4480 (1970). DOI: 10.1021/j100720a004
- [19] R. Klein, I. Tatischeff, M. Bazin, R. Santus. *J. Phys. Chem.*, **85** (6), 670 (1981). DOI: 10.1021/j150606a012
- [20] R.A. Edwards, G. Jickling, R.J. Turner. *Photochem. Photobiol.*, **75** (4), 362 (2002). DOI: 10.1562/0031-8655(2002)075<0362:tlirot>2.0.co;2
- [21] J.C. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed* (Springer Science+Business Media, New York, 2006).
- [22] C.L. Lander, K. Tran, M.L. Raymond, R.J. Turner, R.A. Edwards. *Photochem. Photobiol.*, **90** (5), 1027 (2014). DOI: 10.1111/php.12279
- [23] G.J. Mc Carthy. *The Rare Earth in Modern Science and Technology. V. 2* (Plenum Press, New York, 1980).
- [24] П.С. Шерин. *Фотохимические реакции триптофана и его природного метаболита кинуренина*. Автореф. канд. дис. (РАН „Международный томографический центр“, Новосибирск, 2009). URL: [https://rusneb.ru/catalog/000199\\_000009\\_003469207/](https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_003469207/)