

УДК 535.372, 616-073.8

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК ИЗ О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА,  
ДОПИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ, И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ И  
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ**

**Ондар С.О.** (Университет ИТМО), **Бадриева З.Ф.** (Университет ИТМО), **Бруй Е.А.**  
(Университет ИТМО)

**Научный руководитель – к. ф.-м. н., Степаниденко Е.А.**  
(Университет ИТМО)

**Введение.** Одним из распространенных методов диагностики различных новообразований в современной медицине является магнитно-резонансная томография (МРТ). Для усиления контраста при МР-диагностике используют контрастирующие вещества на основе парамагнетиков, таких как гадолиний [1]. Однако, такие препараты являются дорогостоящими, токсичными и способны вызывать серьезные побочные эффекты. Кроме того, для более точной диагностики необходимо применять комплекс методов, что увеличивает нагрузку на организм. Таким образом, актуальной задачей является поиск коммерчески доступных, современных и нетоксичных материалов для комплексной биовизуализации.

Люминесцентные углеродные наноточки (или С-точки) – новый класс органических наночастиц, обладающих низкой токсичностью, хорошей биосовместимостью и настраиваемой фотолюминесценцией (ФЛ) в широком диапазоне спектра, в том числе в области прозрачности биологических тканей [2]. Перспективным направлением является комбинация уникальных свойств С-точек и металлов для создания нанопроб для мультимодальной биовизуализации (МРТ + ФЛ) [3]. В качестве наиболее перспективной замены гадолинию на сегодняшний день является марганец ( $Mn^{2+}$ ) [4,5], как менее токсичный и более доступный материал. Таким образом, целью данной работы стало создание С-точек, допированных марганцем, обладающих ФЛ в длинноволновом диапазоне спектра, а также исследование их оптических и магнитных свойств.

**Основная часть.** В ходе были синтезированы С-точки из о-фенилендиамин (OPD) в этаноле сольвотермальным методом, основанном на работе [4] с небольшими модификациями. Для допирования металлом использовали разные источники марганца: ацетат ( $MnAc_2$ ) и хлорид ( $MnCl_2$ ) марганца, полученные наночастицы были тщательно очищены и обозначены как CD-1 и CD-2, соответственно. Был синтезирован образец сравнения CD-ref без добавления металла. Для исследования морфологии, оптических свойств и магнитных характеристик в работе был применен комплекс методов, реализованных на оборудовании Международного Научно-Образовательного Центра Физики Наноструктур Университета ИТМО, ресурсных центров “Физические методы исследования поверхности” и “Методы анализа состава вещества” (СПбГУ), ФГБУ “НМИЦ им. В. А. Алмазова” и физического факультета Университета ИТМО. Морфология и состав наночастиц были исследованы методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), инфракрасной (ИК) спектроскопии с преобразованием Фурье, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), масс-спектроскопии и реализованы на микроскопе Solver PRO-M (NT-MDT), ИК-спектрофотометре Tensor II (Bruker), рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCALAB 250Xi и оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 (Shimadzu), соответственно. Спектры поглощения и ФЛ были зарегистрированы на спектрофотометре UV3600 (Shimadzu) и спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent). Времена релаксации T1 и T2 были зарегистрированы на 1.5 Тл клиническом МР томографе Siemens MAGNETOM Espree. Анализ АСМ показал, что высота С-точек равна 2 нм и 4–6 нм для CD-1 и CD-2, соответственно. Результаты РФС и ИК спектроскопии показали, что в результате синтеза образовались частицы, с большим содержанием кислорода и небольшим содержанием азота. РФС и масс-спектроскопия подтвердили наличие марганца в составе частиц. В спектрах

поглощения всех образцов наблюдались пики в районе 250 нм и 420 нм, которые относятся к  $\pi$ - $\pi^*$  переходам в углеродных доменах внутри С-точек и производным OPD, соответственно. Анализ люминесцентных свойств С-точек показал, что во всех трех образцах присутствует две основные полосы излучения: на 370 нм при возбуждении на 325 нм и ФЛ на 570 нм при возбуждении на 420 нм. Коротковолновая полоса относится к излучению карбонизованного «ядра» С-точек, а длинноволновое излучение характерно для данного вида С-точек и соответствует излучению производных OPD [6]. При этом обнаружено, что интенсивность ФЛ длинноволновой полосы допированных С-точек выше, чем в образце CD-ref.

Далее С-точки, допированные марганцем, были исследованы на наличие эффекта изменения времен релаксации молекул воды и возможности применения данных частиц в качестве контрастных агентов. В ходе исследования регистрировали время спин-решеточной (T1), спин-спиновой (T2) релаксации протонов, после чего был произведен расчет релаксивности (R1 и R2, соответственно) – зависимость скорости релаксации по T1 и T2 от концентрации металла. Для образцов CD-1 и CD-2 были получены близкие значения релаксивности: R1=8,79 и 9,79 Л/ммоль-с, R2=83,39 и 89,9 Л/ммоль-с, соответственно. Полученные данные превосходят соответствующие значения для коммерческих контрастных агентов на основе гадолиния, что делает данные наночастицы перспективными для дальнейшего исследования.

**Выводы.** Были синтезированы С-точки из OPD, допированные марганцем, а также исследованы их оптические свойства, рассчитаны значения релаксивности по T1 и T2 временам релаксации протонов. Было установлено, что допирование металлом практически не влияет на положение оптических переходов и состав полученных С-точек, однако способствует усилению относительного вклада в излучение длинноволновой полосы ФЛ. Исследование показало, что полученные С-точки влияют на времена релаксации воды и усиливают контраст во время МР-диагностики. Таким образом, полученные С-точки перспективны в качестве двух-модальных нанопроб для комбинированной МР- и ФЛ биовизуализации.

#### **Список использованных источников:**

1. Rohrer M. et al. Comparison of magnetic properties of MRI contrast media solutions at different magnetic field strengths // *Invest Radiol.* 2005. Vol. 40, № 11.
2. Hola K. et al. Carbon dots—Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics // *Nano Today.* Elsevier, 2014. Vol. 9, № 5. P. 590–603.
3. Liu Y. et al. Gd<sup>3+</sup>-Ion-induced carbon-dots self-assembly aggregates loaded with a photosensitizer for enhanced fluorescence/MRI dual imaging and antitumor therapy // *Nanoscale.* 2018. Vol. 10, № 40. P. 19052–19063.
4. Sun S. et al. Manganese-Doped Carbon Dots with Redshifted Orange Emission for Enhanced Fluorescence and Magnetic Resonance Imaging // *ACS Appl Bio Mater.* American Chemical Society, 2021. Vol. 4, № 2. P. 1969–1975.
5. Tiron A. et al. Manganese-Doped N-Hydroxyphthalimide-Derived Carbon Dots—Theranostics Applications in Experimental Breast Cancer Models // *Pharmaceutics* 2021, Vol. 13, Page 1982. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 13, № 11. P. 1982.
6. Vedernikova A.A. et al. Dual-Purpose Sensing Nanoprobe Based on Carbon Dots from o-Phenylenediamine: pH and Solvent Polarity Measurement // *Nanomaterials.* MDPI, 2022. Vol. 12, № 19. P. 3314.