

Д.С. Тарасов, М.П. Самцов, А.А. Луговский, А.С. Сташевский
НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко»
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

**ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА
ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ
С ОБЪЕМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

Введение

Катионные полиметиновые красители (ПК) благодаря большому разнообразию фотофизических процессов с их участием нашли широкое распространение в ряде областей человеческой деятельности [1].

Большое значение для стабильности ПК в растворах играет процесс фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода. Молекулярный кислород в возбужденном синглетном состоянии становится высокоактивным интермедиатом. В работе [2] для известного индотрикарбоцианинового красителя НТТС, в структуре которого отсутствуют объемные заместители в полиметиновой цепи и концевых группах, нами выявлено концентрационное усиление образования синглетного кислорода в малополярных растворителях вследствие проявления эффекта тяжелого атома противоиона молекулы ПК. Анализ спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств красителя НТТС с различными противоионами (Br^- , I^- , ClO_4^-) позволил заключить, что при концентрациях менее 10^{-7} М молекулы красителя НТТС в хлороформе находятся преимущественно в форме свободных ионов. При концентрациях больше 10^{-7} М раствор красителя представляет собой равновесную смесь контактных ионных пар и свободных ионов. Изменение распределения молекул красителя НТТС между различными ионными формами обуславливает изменение квантового выхода генерации синглетного кислорода и квантового выхода флуоресценции при варьировании концентрации. В тоже время вопрос влияния объемных заместителей в структуре трикарбоцианиновых красителей на состояние ионных равновесий и эффективность генерации синглетного кислорода остается открытым.

1. Материалы и методы

В качестве объектов исследования выступали индотрикарбоцианиновые красителя ПК1 – содержащий две цепочки полиэтиленгликоля и ПК2, у которого отсутствуют указанные заместители. В ранее выполненных исследованиях на лабораторных животных был продемонстрирован высокий потенциал ПК2 для использования в качестве фотосенсибилизатора для ФДТ. Низкая растворимость ПК2 в водных средах является существенным недостатком для его использования в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии. В связи с этим в лаборатории спектроскопии НИИПФП им. А.Н. Севченко был осуществлен синтез модифицированного красителя ПК1 ковалентно связанный с двумя цепочками ПЭГ300.

Регистрация спектров поглощения в диапазоне 325-999 нм осуществлялась с помощью однолучевого спектрофотометра PV 1251A фирмы SOLAR и MC 122 фирмы Proscan. Основным прибором для спектрально-люминесцентных измерений являлся модернизированный спектрофлуориметр Fluorolog.

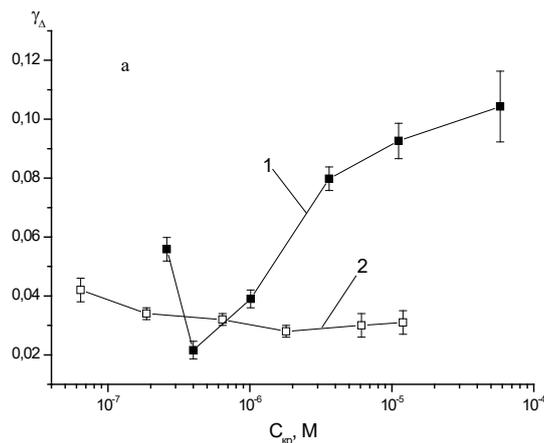
Люминесценцию синглетного кислорода в спектральной области 1270 нм регистрировали с помощью установки, созданной в лаборатории фотоники молекул Института физики НАН Беларуси [3]. Для возбуждения красителей использовано излучение полупроводникового лазера с $\lambda = 667$ нм. Методика проведения измерений подробно описана в работе [4]. Квантовый выход образования синглетного кислорода (γ_{Δ}) определялся относительным методом. В качестве эталона был использован 5, 10, 15, 20-тетракис(4-N-метилпиридил) порфирин ($\gamma_{\Delta} = 0,77 \pm 0,04$) [5]. В хлороформе стандартом выступал краситель НТС с противоионом ClO_4 ($\gamma_{\Delta} = 0,005 \pm 0,001$) [4].

2. Результаты и обсуждение

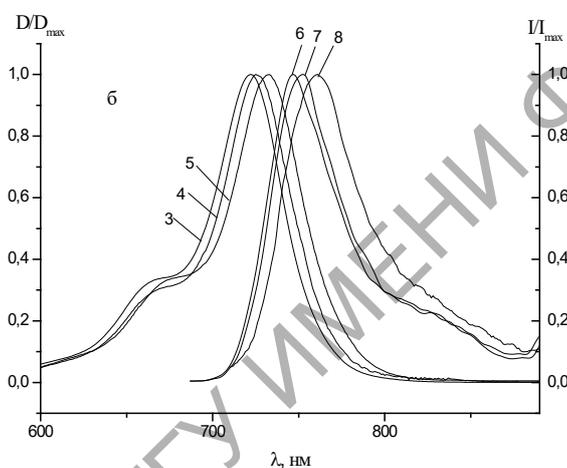
Изучена эффективность генерации синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) новыми трикарбощианиновыми красителями в высокополярном этаноле при изменении их концентрации. В результате проведенных исследований установлено, что в этанольных растворах при изменении концентрации каждого из красителей в пределах 10^{-8} — 10^{-4} М квантовый выход образования $^1\text{O}_2$ постоянен для обоих красителей: $\gamma_{\Delta} = 0,050 \pm 0,008$ для ПК1 и $\gamma_{\Delta} = 0,031 \pm 0,005$ для ПК2. Наряду с регистрацией величины сигнала люминесценции $^1\text{O}_2$ определялась также длительность свечения кислорода при фотосенсибилизации эталонными и исследуемыми соединениями, она составила 12 ± 1 мкс.

Наряду с исследованиями эффективности генерации синглетного кислорода проведено изучение влияния концентрации растворов красителя в полярных растворителях на их спектрально-люминесцентные и фотофизические свойства. Спектры поглощения красителей близки по форме и положению во всем диапазоне концентраций при неизменном молярном коэффициенте поглощения (рисунок 1).

Спектры флуоресценции, квантовый выход и длительность флуоресценции, степень поляризации флуоресценции для растворов красителей в этаноле совпадают для всех катионных аналогов и остаются неизменными в указанном диапазоне концентраций. При этом кинетика затухания флуоресценции красителей в этаноле представляет собой одну экспоненту, спектры флуоресценции не зависят от длины волны возбуждающего света, спектры возбуждения флуоресценции не изменяются с длиной волны регистрации и по форме совпадают со спектрами поглощения красителей. Полученные результаты подтверждают высокую степень чистоты красителей, а также о гомогенности растворов в исследованном диапазоне концентраций и о полной диссоциации молекул красителей.



а)



б)

Рисунок 1 – а) Зависимость квантовых выходов генерации синглетного кислорода красителя без ПЭГ (1) и с ПЭГ (2) в хлороформе от концентрации красителя;

б) Спектры поглощения (1-3) красителя и флуоресценции (6-8) красителя без ПЭГ (4, 7) и с ПЭГ (3, 5, 6, 8) в этаноле (3, 4, 6, 7) и хлороформе (5, 8)

В малополярных растворителях при увеличении концентрации обнаружен рост выхода образования синглетного кислорода для красителя без ПЭГ. При увеличении его концентрации в хлороформе от $C_{кр}=2,6 \cdot 10^{-7}$ М до $C_{кр}=5,8 \cdot 10^{-5}$ М квантовый выход увеличивается с $0,022 \pm 0,002$ до $0,104 \pm 0,016$ соответственно. В то же время квантовый выход генерации синглетного кислорода красителем с ПЭГ постоянен в диапазоне концентраций 10^{-7} – 10^{-4} М и составляет $0,031 \pm 0,002$.

В малополярном хлороформе длинноволновая полоса спектров поглощения исследованных красителей смещается в длинноволновую область и претерпевает уширение (рисунок 2).

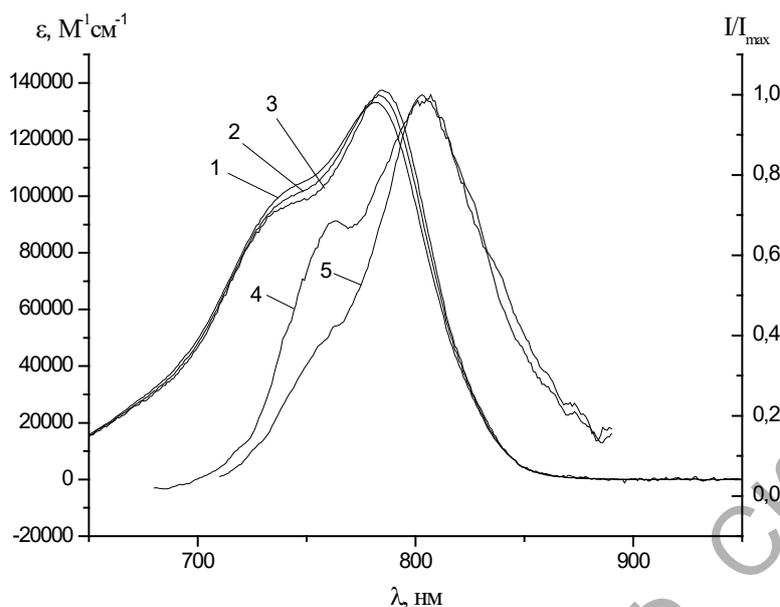


Рисунок 2 – Спектры поглощения (1, 2, 3) красителя без ПЭГ при различных концентрациях $6,2 \cdot 10^{-6}$ М – (1), $3,1 \cdot 10^{-6}$ М – (2), $1,5 \cdot 10^{-6}$ М – (3) и флуоресценции (4, 5) при возбуждении $\lambda = 670$ нм – (4), $\lambda = 700$ нм – (5)

Наибольшие деформации и уширение спектра поглощения в малополярном хлороформе обнаруживается у красителя без ПЭГ. Так основная полоса поглощения данного красителя имеет 2 выраженных максимума. В спектрах поглощения красителя с ПЭГ неизменной остается форма и положение при изменении его концентрации в широком диапазоне (10^{-7} – 10^{-4} М), спектры поглощения красителей без ПЭГ деформируются при изменении концентрации. Разбавление растворов приводит к уменьшению поглощения в области длинноволнового максимума и росту интенсивности в коротковолновой части основной полосы поглощения. В спектрах поглощения данного красителя при различных концентрациях проявляется изобестическая точка на $\lambda = 776$ нм. Из этого следует, что растворы красителя без ПЭГ в хлороформе представляет собой двухкомпонентную систему. При этом положение и форма спектра флуоресценции красителя без ПЭГ зависит от длины волны возбуждения – в спектре флуоресценции проявляются два максимума, что свидетельствует о способности к флуоресценции обоих поглощающих центров. В связи с тем, что Н-агрегаты катионных полиметиновых красителей, как правило, не обладают флуоресценцией, то проявление двух компонент в растворе не обусловлено ассоциацией красителей.

Спектр флуоресценции красителя с ПЭГ в хлороформе сохраняет форму при изменении длины волны возбуждения. Из этого следует,

что краситель не ассоциирован и существует в одной ионной форме. Повышение концентрации анионов путем введения дополнительной соли растворимого в органических растворителях тетрабутиламмоний бромида в разбавленный раствор красителя без ПЭГ в хлороформе приводит к росту поглощения в коротковолновом максимуме и соответствующему падению в длинноволновом. Это указывает на то, что коротковолновый максимум соответствует контактными ионными парам, а длинноволновый максимум – свободным ионам. Следует отметить, что положение спектра поглощения красителя с ПЭГ в хлороформе практически совпадает со спектром поглощения контактных ионных пар красителя без ПЭГ. Из этого следует, что в малополярном хлороформе при изменении концентрации красителя без ПЭГ изменяется состояние ионного равновесия двух ионных форм: свободных ионов и контактных пар. При повышении концентрации красителя происходит увеличение доли контактных ионных пар. Вследствие этого из-за близкого расположения противоиона Br^- к метиной цепи сопряжения проявляется влияние тяжелого атома, что приводит к росту квантового выхода генерации этим красителем синглетного кислорода.

Заключение

Таким образом, наличие объемных заместителей (полиэтиленгликолей) в молекуле красителя в малополярных растворителях становится препятствием отдалению противоиона от катиона, что приводит к существованию молекул красителя в форме контактных ионных пар. Различия в состоянии ионного равновесия в малополярных средах молекул красителей содержащих заместители ПЭГ и при их отсутствии обуславливает характер зависимости квантового выхода генерации синглетного кислорода от концентрации.

Литература

1. Cyanines during the 1990s: A Review / A. Mishra [et al.] // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100. – P. 1973–2012.
2. Концентрационное увеличение квантового выхода образования синглетного кислорода индотрикарбоцианиновым красителем / М.П. Самцов [и др.] // ЖПС. – 2014. – Т. 81, № 2. – 219–227.
3. Высокочувствительные лазерные флуорометры для ближнего инфракрасного и видимого диапазонов / А.С. Сташевский, В.А. Галиевский, Б.М. Джагаров // Приборы и методы измерений. – 2011. – №. 1. – С. 25–31.

4. Генерация синглетного кислорода индотрикарбоцианиновым красителем НІТСІ / К.Н. Каплевский [и др.] // Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика. – 2012. – №. 2. – С. 7–11.

5. Two-photon photosensitized production of singlet oxygen in water / Frederiksen P. K. [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Vol. 127, №. 1. – P. 255–269.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ