УДК 535.37

Тарасов Д.С., Самцов М.П., Каплевский К.Н., Воропай Е.С., Луговский А.П.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДОТРИКАРБОЦАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ С ПОЛИГЛИКОЛЯМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В работе приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств водорастворимого индотрикарбоцианинового красителя с полиэтиленгликолями в водных растворах. Показано, что новый краситель обладает хорошей водорастворимостью и в широком диапазоне концентраций водный раствор красителя представляет собой смесь свободных ионов и димеров.

Полиметиновые красители (ПК) один из важнейших классов синтетических органических красителей. Они нашли широкое применение в лазерной технике, устройствах квантовой электроники, в качестве основы активных слоев оптических дисков, биосенсоров различного назначения. Ряд исследований говорят о потенциальной возможности использования ПК в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака и оптической диагностики локализации опухолей [1, 2]. Разработка фотосенсибилизаторов для ФДТ на основе полиметиновых красителей предполагает оптимизацию структуры молекул. Одной из актуальных задач является повышение их биосовместимости. В связи с этим в лаборатории спектроскопии разработан и синтезирован водорастворимый краситель с двумя привитыми цепочками гидрофильного и биосовместимого полиэтиленгликоля. В результате такой модификации получен краситель с хорошей растворимостью в водных растворах (не менее $1{,}5\times10^{-3}$ М).

Для детального анализа параметров растворимости в водных средах нового фотосенсибилизатора исследованы процессы агрегации молекул красителя. В данной работе приведены результаты анализа спектрально-люминесцентных характеристик нового симметричного индотрикарбоцианинового красителя с полиэтиленгликолями в водных растворах. На рисунке 1 представлена структурная формула исследованного красителя.

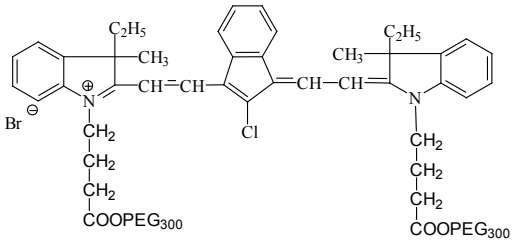

Рисунок 1. Структурная формула симметричного индотрикарбоцианинового красителя с полиэтиленгликолями.

В спектрах поглощения красителя в воде в основной полосе наблюдается два выраженных максимума (рис. 2). Разбавление раствора приводит к уменьшению поглощения в коротковолновом максимуме λ=658 нм и соответствующему росту в длинноволновом λ=706 нм. При этом происходит относительно небольшое смещение длинноволнового максимума с λ=706 нм на λ=708 нм. В семействе спектров поглощения при изменении концентрации красителя в диапазоне $10^{-5}\div10^{-7}$ М наблюдается пересечение кривых в одной точке. Наличие изобестической точки свидетельствует о том, что в растворе присутствует два типа поглощающих центров, коэффициенты поглощения которых на данной длине волны совпадают. При разбавлении раствора до концентраций ниже $0{,}5\times10^{-6}$ М не происходит деформаций спектр поглощения, а коротковолновый максимум основной полосы поглощения теряет признаки экстремума. На основании этих данных сделано заключение, при концентрации красителя менее $C_{кр}=0{,}5\times10^{-6}$ М в спектре поглощения проявляется преимущественно одна компонента. Из сопоставления с литературными данными [3, 4] в разбавленных растворах полиметиновые красители находятся в виде мономеров, в форме свободных ионов или контактных ионных пар, образованных с противоионом красителя. На основании известного спектра по-

глощения одной из компонент можно рассчитать спектр поглощения второй (рис. 3), а из анализа данных по спектрам поглощения мономеров и ассоциатов можно найти степень ассоциации красителя (рис. 2в) [5]. При концентрациях выше 10^{-5} М пропадает изобестическая точка, т.е. раствор становится многокомпонентной системой (рис. 2).

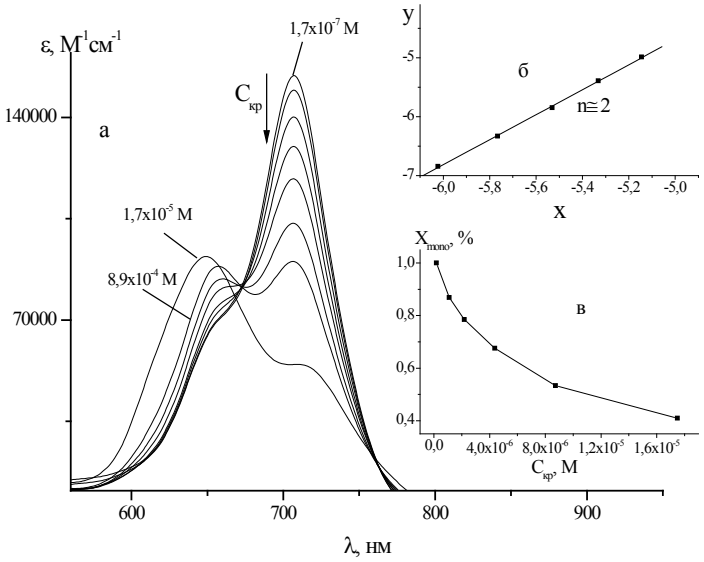

Рисунок 2. а) Спектры поглощения ПК в водных растворах при различных концентрациях;
б) Расчет агрегационного числа ассоциатов ПК, где $X = \lg\left(D/\varepsilon_M l\right)$ и $Y = \lg\left(C_0 - D/\varepsilon_M l\right)$;
в) Степень ассоциации ПК в водном растворе от концентарции красителя

Для малоконцентрированных растворов спектр флуоресценции исследованного красителя не зависит от длины волны возбуждения и спектр приблизительно зеркально-симметричен поглощению длинноволновой компоненты. Так как катионные полиметиновые красители склоны к образованию в водных средах нелюминесцирущих агрегатов Н-типа [6], то можно заключить, что в водном растворе исследуемый краситель присутствует в виде смеси мономеров и ассоциатов.

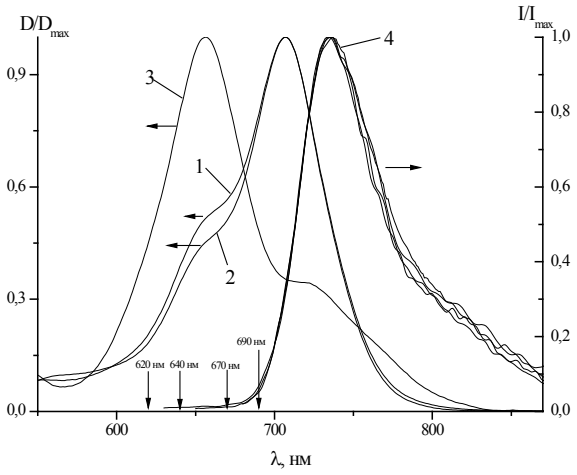

Рисунок 3. Спектры поглощения красителя при концентрации $C_{кр}$=1,1×10^{-6} М (1), мономеров (2) и димеров (3), а также спектры флуоресценции красителя при различных длинах волн возбуждения (620÷690 нм) в водных растворах.

Для установления порядка образующихся агрегатов рассчитано агрегационное число n [7, 8], которое характеризует равновесие следующего типа:

$$nM \leftrightarrow M_n$$

Для такой системы справедливо следующее соотношение [7]:

$$\lg\left(C_0 - \frac{D}{\varepsilon_M l}\right) = \lg nK_n + n\lg\left(\frac{D}{\varepsilon_M l}\right)$$

где K_n – константа равновесия, C_0 – исходная концентрация красителя, D – оптическая плотность мономеров красителя, ε_M – молярный коэффициент поглощения мономеров, l – толщина поглощающего слоя.

Агрегационное число n рассчитывалось как тангенс угла наклона линейной зависимости $\lg\left(C_0 - \frac{D}{\varepsilon_M l}\right) = y$ от $\lg\left(\frac{D}{\varepsilon_M l}\right) = x$ (рис. 2б). Агрегационное число в диапазоне концентраций $10^{-5} \div 10^{-7}$ М для исследованного красителя составило $n=(2,06\pm0,03)$, что позволяет отнести полосу коротковолновой компоненты к поглощению обусловленному димерами красителя. Димеризация молекул полиметиновых красителей приводит к расщеплению синглетно-возбужденного уровня димера красителя вследствие резонансного взаимодействия [9]. Спектр поглощения димера состоит из двух полос, которые располагаются по обе стороны от главного максимума мономера (рис. 3).

В работе проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств водорастворимого индотрикарбоцианинового красителя с полиэтиленгликолями в водных растворах. Установлено, что краситель обладает хорошей растворимостью в воде (не менее $1,5\times10^{-3}$ М). Установлено, что водный раствор красителя в диапазоне концентраций $10^{-5} \div 10^{-7}$ М представляет собой смесь мономеров и димеров, степень ассоциации не превышает 60%.

Список литературы

1. Istomin Y. P. [et al.] // Experimental oncology. 2006. Vol. 28, №1. P. 80 – 82.
2. Rao J. [et.al.] // Curr. Opin. in Biotechnol. 2007. Vol. 18. P. 17 – 25.
3. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Third Edition. // Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
4. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса // Л.: Химия, 1980.
5. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция. – М. Изд-во МГУ, 1989. 272 с.
6. Ищенко А.А. [и др.] // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1988. Т. 44, №2.-С. 46-49.
7. Южаков В.И. // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 11. С. 2007-2033.
8. Чибисов А.К. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41, №3. С. 239-248.
9. Kasha M. [et al.] // Mol. Spectroscopy. London: Butterworths, 1965.

The research results of spectral fluorescent properties of water-soluble indotricarbocyanine dye with PEGs had been shown. It is shown that the new dye has a good solubility in water. In a wide range of concentrations of aqueous dye solution is a mixture of monomers and dimers.

Тарасов Д.С., м.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, Минск, Беларусь, e-mail: dmitrij-tarasov@list.ru