

УДК 535.34+541.14

Белько Н. В.¹, Мальтанова А. М.², Луговский А. П.¹, Позняк С. К.², Самцов М. П.¹

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В МОЛЕКУЛАХ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

¹Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь

Исследованы процессы фотохимических превращений индотрикарбоцианиновых красителей с *мезо*-хлоридом и *о*-фениленовым мостиком в полиметиновой цепи, а также с незамещенной цепью сопряжения. Показано, что краситель с хлор-*о*-фениленовым мостиком обладает значительно меньшим квантовым выходом фотодеструкции, что может объясняться электронной стабилизацией хромофора и созданием стерических затруднений. В присутствии молекул воды и метилвиолена наблюдается существенное повышение квантового выхода фотодеструкции красителя с хлор-*о*-фениленовым мостиком, в отличие от красителя с полиметиновой цепью без заместителей. Сделано предположение, что расположение уровней молекулярных орбиталей красителя с хлор-*о*-фениленовым мостиком способствует эффективному переносу электрона с возбужденной молекулы красителя на молекулу воды или метилвиолена. Генерация реактивных интермедиатов, например, гидроксильных радикалов или радикалов красителей, может являться причиной высокой фотодинамической активности таких соединений.

Фотодинамическая терапия является развивающимся методом терапии онкологических заболеваний [1]. Цианиновые красители считаются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии, свойства которых можно варьировать в широких пределах [2].

Ранее нами было показано, что при электроокислении индотрикарбоцианиновых красителей с заместителями в полиметиновой цепи происходит образование относительно стабильных дикатион-радикалов [3]. Путем проведения электрохимических исследований определены свойства дикатион-радикалов в контролируемых условиях. Для понимания механизма фотоцитотоксичности таких красителей представляется важным установление закономерностей их фотохимических превращений.

В данной работе исследуются фотоиндуцированные процессы, происходящие в молекулах индотрикарбоцианиновых красителей. Объектом данного исследования является краситель **1** (Таблица 1) с 4-*мезо*-хлоридом и 3,5-*о*-фениленовым мостиком в полиметиновой цепи. Красители с хлор-*о*-фениленовым мостиком ранее продемонстрировали высокую фотодинамическую активность *in vivo* [4]. Для сравнения также исследуется краситель **2** с полиметиновой цепью без заместителей.

Таблица 1

Структурные формулы исследованных соединений.

Соединение	Структурная формула
Краситель 1	
Краситель 2	

Растворы красителей при концентрации 50 мкМ готовили в ацетонитриле и производили их деаэрирование путем многократного вакуумирования и наполнения ячейки аргоном.

Образцы подвергали воздействию лазерного излучения с длиной волны 750 нм при плотности мощности 50 – 540 мВт/см². Фотохимические превращения отслеживали по изменению спектров электронного поглощения растворов.

Квантовый выход фотодеструкции красителя **1** в деаэрированном ацетонитрильном растворе составляет $1,2 \cdot 10^{-6}$ (Таблица 2). Присутствие всего 5 об% воды приводит к повышению квантового выхода фотодеструкции красителя более чем в 3 раза. Добавление в водно-ацетонитрильный раствор эквимольного количества метилвиологена вызывает повышение квантового выхода фотодеструкции еще в 3 раза. В деаэрированном ацетонитрильном растворе квантовый выход фотодеструкции для красителя **2** превышает таковой для красителя **1** более чем в 3 раза. Присутствие в растворе воды и метилвиологена слабо влияет на квантовый выход фотодеструкции красителя **2**.

Таблица 2

Квантовые выходы фотодеструкции (Ф) красителей **1** и **2** в деаэрированных растворах концентрации 50 мкМ.

Растворитель	Ф · 10 ⁶	
	Краситель 1	Краситель 2
MeCN	1,2±0,2	4,4±0,6
MeCN/H ₂ O (5 об% H ₂ O)	4,4±0,5	5,6±0,6
MeCN/H ₂ O (5 об% H ₂ O) + 1 экв. метилвиологен	13±4	6,0±0,7

На основании представленных экспериментальных данных можно предположить, что возможен перенос электрона с фотовозбужденной молекулы красителя **1** на молекулу воды. В результате этого может образовываться реактивный гидроксильный радикал. Метилвиологен, являющийся широко применяемым акцептором электронов, также может принимать электроны от молекул красителя **1**. Эффективное взаимодействие красителя **1** с водой и метилвиологеном и отсутствие такового для красителя **2** можно объяснить различием в положении уровней энергии их молекулярных орбиталей. Более низкое значение квантового выхода фотодеструкции красителя **1** в сравнении с красителем **2** можно интерпретировать защитой и электронной стабилизацией хромофора хлор-*o*-фениленовым мостиком.

Полученные результаты исследований имеют важные следствия в плане установления механизма фотоактивности таких красителей в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии, однако требует дополнительных исследований. Генерация реактивных свободно-радикальных интермедиатов при фотовозбуждении индотрикарбоцианиновых красителей может являться дополнительным механизмом фотоцитотоксичности, в особенности в гипоксических условиях. В дальнейшем процессы фотоиндуцированного переноса электрона с участием молекул индотрикарбоцианиновых красителей будут исследованы при помощи ЭПР спектроскопии и спектроскопии наведенного электронного поглощения с разрешением по времени.

Данная работа выполнена при поддержке ГПНИ «Конвергенция – 2025» (задание 3.03.6) и проекта БРФФИ № Ф22МВ-014.

Список литературы

1. Gunaydin, G. Photodynamic therapy for the treatment and diagnosis of cancer—a review of the current clinical status / G. Gunaydin, M.E. Gedik, S. Ayan // *Front. Chem.* – 2021. – Vol. 9. – P. 686303.
2. Dereje D. M. et al. Polymethine dyes for PDT: recent advances and perspectives to drive future applications / D.M. Dereje [et al.] // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2022. – Vol. 21, №. 3. – P. 397–419.
3. Spectroelectrochemical and ESR investigation of free radicals derived from indotricarbocyanine dyes for photodynamic therapy / H.M. Maltanova [et al.] // *Dyes Pigm.* – 2022. – Vol. 205. – P. 110599.
4. Novel indotricarbocyanine dyes covalently bonded to polyethylene glycol for theranostics / A.A. Lugovski [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2016. – Vol. 316. – P. 31–36.