

# Фотохимические превращения индотрикарбоцианиновых красителей в различных средах

Н. В. Белько<sup>1)</sup>, А. М. Мальтанова<sup>1, 2)</sup>, А. П. Луговский<sup>1)</sup>, С. К. Позняк<sup>2)</sup>,  
М. П. Самцов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь, e-mail: [samtsov@bsu.by](mailto:samtsov@bsu.by)

<sup>2)</sup> Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Проведено исследование фотохимических превращений индотрикарбоцианиновых красителей с мезо-хлоридом и *о*-фениленовым мостиком в полиметиновой цепи, а также с незамещенной полиметиновой цепью. Краситель с хлор-*о*-фениленовым мостиком обладает более низким квантовым выходом фотодеструкции, что объясняется электронной стабилизацией хромофора и стерическими затруднениями. В присутствии молекул воды и метилвиологена наблюдается существенное повышение квантового выхода фотодеструкции красителя с хлор-*о*-фениленовым мостиком, в отличие от красителя с незамещенной полиметиновой цепью.

**Ключевые слова:** полиметиновые красители; фотохимия; перенос электрона.

## Photochemical transformations of indotricarbocyanine dyes in different media

N. V. Belko<sup>1)</sup>, H. M. Maltanova<sup>1, 2)</sup>, A. P. Lugovski<sup>1)</sup>, S. K. Poznyak<sup>2)</sup>,  
M. P. Samtsov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: [samtsov@bsu.by](mailto:samtsov@bsu.by)

<sup>2)</sup> Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

Photochemical transformations of indotricarbocyanine dyes with meso-chloride and *o*-phenylene bridge in the polymethylene chain as well as with an unsubstituted polymethylene chain is studied. The dye with chloro-*o*-phenylene bridge has a lower photodestruction quantum yield, which is explained by electronic stabilization of the chromophore and steric hindrance. In the presence of water and methyl viologen molecules, a significant increase in the photodestruction quantum yield of the dye with a chloro-*o*-phenylene bridge is observed, in contrast to the dye with an unsubstituted polymethylene chain.

**Keywords:** polymethine dyes; photochemistry; electron transfer.

## Введение

Фотодинамическая терапия является перспективным, минимально инвазивным методом лечения онкологических заболеваний [1]. Цианиновые красители могут использоваться в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [2], однако механизм их действия до сих пор недостаточно полно исследован.

В наших предыдущих работах было показано, что при электроокислении индотрикарбоцианиновых красителей с заместителями в полиметиновой цепи образуются стабильные дикатион-радикалы, в то время как дикатион-радикалы краси-

теля с незамещенной полиметиновой цепью склонны к быстрой димеризации [3]. Закономерности образования и свойства дикатион-радикалов были исследованы в контролируемых условиях при помощи электрохимических методов. Следующим шагом на пути к пониманию механизма фотоцитотоксичности цианиновых красителей является установление закономерностей их фотохимических превращений.

В данной работе исследуются фотохимические превращения индотрикарбоцианиновых красителей с разной структурой заместителей.

## 1. Материалы и методы

Объектами данного исследования является краситель **1** (структурная формула представлена на рис. 1) с 4-мезо-хлоридом и 3,5-*o*-фениленовым мостиком в полиметиновой цепи, а также краситель **2** с незамещенной полиметиновой цепью. Известно, что индотрикарбоцианиновые красители с хлор-*o*-фениленовым мостиком обладают высокой фотодинамической активностью *in vivo* [4]. Растворы красителей при концентрации 50 мкМ готовили в ацетонитриле. Деаэрирование растворов производилось посредством многократного вакуумирования и наполнения ячейки аргоном. Образцы подвергали воздействию лазерного излучения с длиной волны 750 нм при плотности мощности 50–540 мВт/см<sup>2</sup>. Фотохимические превращения отслеживали по изменению спектров электронного поглощения красителей в растворах.

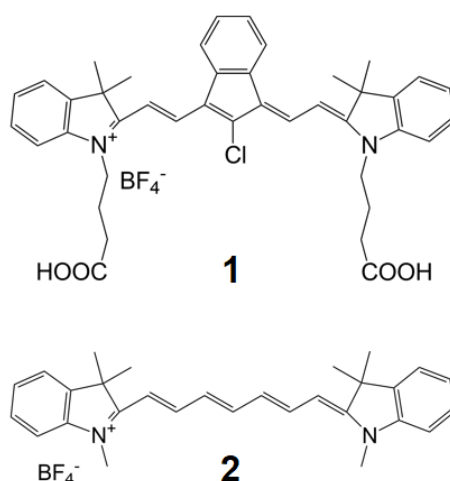


Рис. 1. Структурные формулы исследованных красителей

## 2. Результаты и их обсуждение

Квантовый выход фотодеструкции красителя **1** в деаэрированном ацетонитриле составляет  $1,2 \cdot 10^{-6}$ . В присутствии 5 об% воды наблюдается повышение квантового выхода фотодеструкции более чем в 3 раза. Добавление в водно-ацетонитрильный раствор красителя (5 об% воды) 1 эквивалента количества метилвиологена приводит к увеличению квантового выхода его фотодеструкции еще в 3 раза. В деаэрированном ацетонитрильном растворе квантовый выход фотодеструкции красителя **2** превышает квантовый выход фотодеструкции красителя **1** более

чем в 3 раза. Присутствие в растворе воды и метилвиологена слабо влияет на процесс фотодеструкции красителя **2**.

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности фотоиндуцированного переноса электрона от катиона красителя на молекулу воды или метилвиологена. Перенос электрона на молекулу воды может привести к генерации реактивных гидроксильных радикалов. Эффективное взаимодействие красителя **1** с молекулами воды и метилвиологена и отсутствие такового для красителя **2** является, по всей видимости, различием в положении уровня энергии высшей заполненной молекулярной орбитали. Более низкое значение квантового выхода фотодеструкции красителя **1** по сравнению с красителем **2** вероятно обусловлено стерической защитой и электронной стабилизацией хромофора за счет присутствия хлор-*o*-фениленового мостика.

### **Заключение**

Определены квантовые выходы фотодеструкции индотрикарбацианиновых красителей с разной структурой заместителей в деаэрированных ацетонитрильных растворах, а также в присутствии воды и метилвиологена.

Полученные результаты важны для установления механизма фотоцитотоксичности таких красителей в отношении опухолевых клеток. Фотоактивированная генерация реактивных свободно-радикальных интермедиатов может способствовать повышению фотоцитотоксичности красителей, быть сопоставимым по эффективности с процессом генерации синглетного кислорода. В дальнейшем предполагается проведение исследований закономерностей генерации таких интермедиатов при помощи время-разрешенной ЭПР спектроскопии и спектроскопии наведенного электронного поглощения.

### **Благодарности**

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

### **Библиографические ссылки**

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. 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. Indotricarbocyanine dyes relevant for photodynamic therapy and their radicals: Substituent effects studied by optical and electrochemical methods / N. Belko [et al.] // *Dyes Pigm.* 2023. Vol. 216. P. 111344.
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.