

Низкотемпературная люминесценция куркумина

В. Ю. Плавский, А. И. Третьякова, О. Н. Дудинова, А. Н. Собчук,
А. В. Микулич, Л. Г. Плавская, Т. С. Ананич, **В. Н. Кнюкшто**,
В. М. Катаркевич

*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: v.plavskii@ifanbel.bas-net.by*

Исследованы спектрально-флуоресцентные свойства куркумина в растворах при комнатной температуре (293 К) и в жестких стеклообразных матрицах 2-метилтетрагидрофурана и этанола при температуре жидкого азота (77 К). Показано, что переход к низкой температуре, сопровождающийся снижением эффективности безызлучательных процессов, проявляется (в зависимости от растворителя) в 4–7-кратном увеличении квантового выхода флуоресценции и длительности ее затухания, в резком снижении величины Стоксова сдвига, а также в появлении колебательной структуры в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции куркумина. В жестких стеклообразных матрицах зарегистрирована фосфоресценция, принадлежность которой куркумину впервые подтверждена соответствием спектра ее возбуждения спектру возбуждения флуоресценции при 77 К; оценен квантовый выход и длительность затухания фосфоресценции.

Ключевые слова: куркумин; фотосенсибилизатор; фотодинамическая терапия; флуоресценция; фосфоресценция; низкотемпературная люминесценция; квантовый выход фосфоресценции, длительность затухания фосфоресценции.

Low-temperature luminescence of curcumin

V. Y. Plavskii, A. I. Tretyakova, O. N. Dudinova, A. N. Sobchuk, A. V. Mikulich,
L. G. Plavskaya, T. S. Ananich, **V. N. Knyukshto**, V. M. Katarkevich

*B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: v.plavskii@ifanbel.bas-net.by*

The spectral and fluorescent properties of curcumin were studied in solutions at room temperature (293 K) and in rigid glassy matrices of 2-methyltetrahydrofuran and ethanol at liquid nitrogen temperature (77 K). It is shown that the transition to a low temperature, accompanied by a decrease in the efficiency of nonradiative processes, manifests itself (depending on the solvent) in a 4–7-fold increase in the quantum yield and lifetime of fluorescence, in a sharp decrease in the magnitude of the Stokes shift, as well as in the appearance of an vibrational structure in the fluorescence and excitation spectra of curcumin fluorescence. Phosphorescence was detected in rigid glassy matrices, the affiliation of which to curcumin was confirmed for the first time by the correspondence of its excitation spectrum to the excitation spectrum of fluorescence at 77 K; the quantum yield and lifetime of phosphorescence were estimated.

Keywords: curcumin; photosensitizer; photodynamic therapy; fluorescence; phosphorescence; low-temperature luminescence; quantum yield of phosphorescence; phosphorescence lifetime.

Введение

Интерес к фотонике и сенсibiliзирующим свойствам куркумина (природного препарата из корневищ растения *Curcuma longa*), обусловлен обнаруженным в конце прошлого века усилением его антимикробного, фунгицидного и противоракового действия за счет фотодинамического эффекта при воздействии света синей области спектра, соответствующего полосе поглощения указанного препарата [1–3]. При этом одна из проблем, связанных с эффективностью сенсibiliзированной

куркумином генерации синглетного кислорода, состоит в противоречивости имеющихся в литературе экспериментальных данных о положении триплетного уровня куркумина. Так, согласно наиболее цитируемой по фотофизике куркумина публикации [4], спектр флуоресценции куркумина при температуре жидкого азота (77 К) в стеклообразной матрице этилового эфира/изопентана характеризуется бесструктурной полосой с максимумом в области $\lambda_{\text{max}} = 730$ нм. Причем, зарегистрировать спектр флуоресценции удалось только при возбуждении в области $\lambda_{\text{ex}} = 282$ нм, но не в области максимума полосы поглощения куркумина (синяя область спектра). Совершенно другие результаты недавно получены авторами [5], изучавшими флуоресценцию куркумина в стеклообразной матрице этанола при 77 К. Согласно их данным, спектр флуоресценции куркумина ($\lambda_{\text{ex}} = 435$ нм, синяя область спектра) характеризуется полосой с интенсивным максимумом в области $\lambda_{\text{max}} = 636$ нм и менее интенсивными максимумами при $\lambda_{\text{max}} = 666$ и 700 нм. При этом, согласно данным [5], длительность затухания флуоресценции находится в микросекундном диапазоне, тогда как, согласно результатам [4] – составляет несколько миллисекунд.

С учетом вышеизложенного цель данной работы состояла в изучении люминесцентных свойств куркумина в стеклообразных матрицах органических растворителей при 77 К, используя препарат аналитической чистоты.

1. Материалы и методы исследований

В работе использовали куркумин аналитической чистоты производства Sigma-Aldrich, США. В качестве стандарта при измерении квантового выхода флуоресценции куркумина использовали кумарин – 153 в этаноле, для которого квантовый выход флуоресценции $\phi_f = 0,544$. Методика измерения спектрально-флуоресцентных и кинетических характеристик детально изложена в [6].

Низкотемпературные измерения люминесценции (77 К) проводили в растворах куркумина в этаноле и 2-метилтетрагидрофурана (2-МТГФ), образующих в этих условиях оптически прозрачную жёсткую стеклообразную матрицу. Квантовые выходы низкотемпературной флуоресценции и флуоресценции куркумина определяли относительно квантового выхода флуоресценции того же соединения в одинаковых экспериментальных условиях [7]. Погрешность измерения квантового выхода флуоресценции при 77 К составляла ± 15 %, флуоресценции ± 25 %. Для регистрации слабой флуоресценции использован классический двухдисковый флуороскоп. Время жизни нижнего триплетного T_1 -состояния куркумина определяли по кинетике затухания флуоресценции. Источником возбуждения служила импульсная ксеноновая лампа СШ-20 (длительность импульса 2 мкс).

2. Спектрально-флуоресцентные характеристики куркумина при комнатной температуре и температуре жидкого азота в 2-метилтетрагидрофуране и этаноле

Спектры поглощения и флуоресценции куркумина в 2-МТГФ и этаноле при комнатной температуре 293 К представлены на рис. 1.

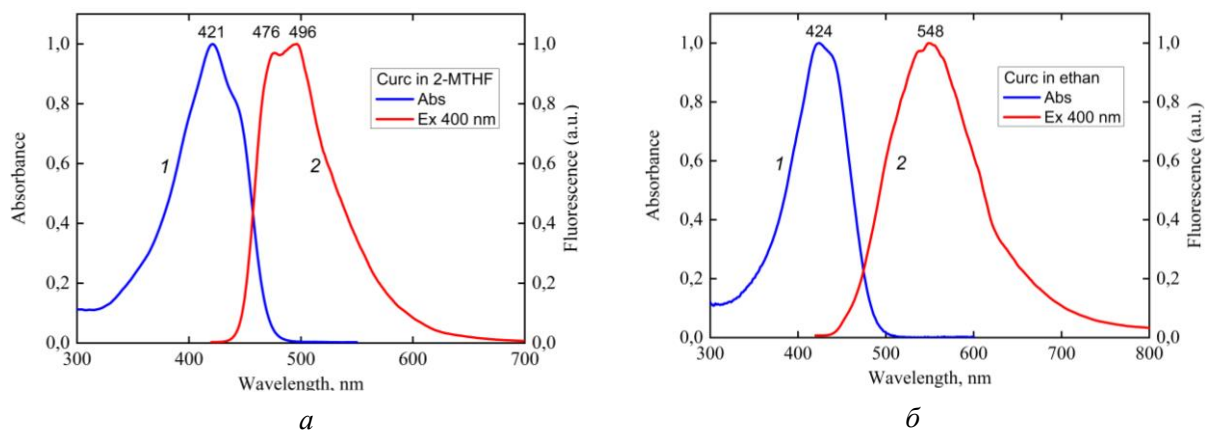


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения (кривая 1) и флуоресценции (кривая 2, $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm) куркумина при температуре 293 К:
а – в 2-МТГФ; б) – в этаноле

На рис. 2 приведены спектры флуоресценции (кривая 1, длина волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm) и возбуждения флуоресценции (кривая 2, длина волны регистрации $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm) куркумина в 2-МТГФ (а) и этаноле (б) при 77 К.

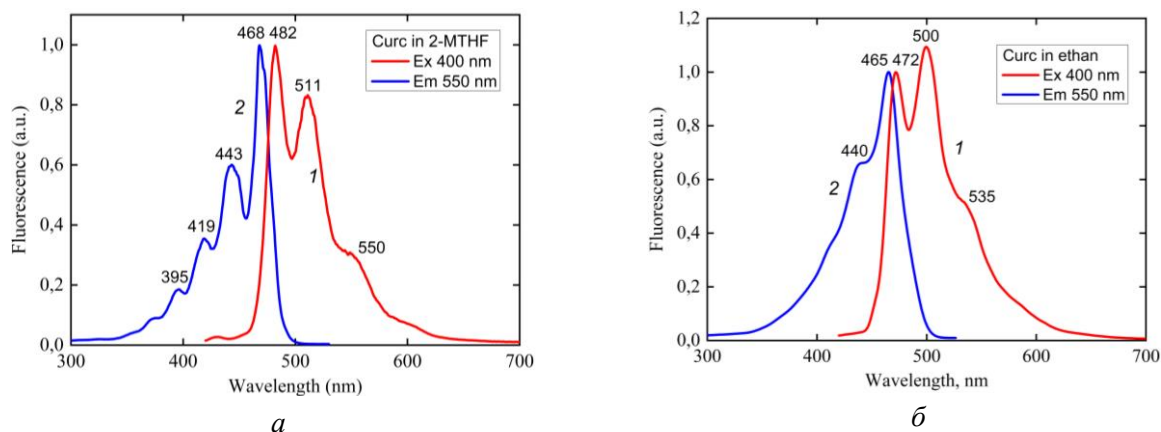


Рис. 2. Нормированные спектры флуоресценции (кривая 1, $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm) и возбуждения флуоресценции (кривая 2, $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm) куркумина при температуре 77 К:
а – в 2-МТГФ; б – в этаноле

Видно, что, в отличие от спектральных характеристик куркумина при комнатной температуре, спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции при 77 К становятся сильно структурированными, и эта структурированность особенно выражена для куркумина в 2-МТГФ (рис. 2, а). Характерно также, что переход к низким температурам сопровождается значительным сужением спектров флуоресценции куркумина, bathochromным сдвигом спектров поглощения (возбуждения флуоресценции) и гипсохромным сдвигом спектров флуоресценции, что приводит к резкому снижению величины Стокса сдвига.

Сравнительные данные о фотофизических характеристиках куркумина в 2-МТГФ и этаноле при 293 К и 77 К представлены в таблице. Из таблицы следует, что перевод куркумина из жидкого состояния в жесткую стеклообразную матрицу сопровождается значительным увеличением квантового выхода флуоресценции и длительности ее затухания, а также выраженным снижением константы скорости безызлучательной дезактивации возбужденного синглетного состояния (k_{nr}).

Сравнительные данные о фотофизических характеристиках куркумина в 2-метилтетрагидрофуране и этаноле при $T = 293$ К и $T = 77$ К

Контролируемый параметр	Куркумин в 2-метилтетрагидрофуране		Куркумин в этаноле	
	293 К	77 К	293 К	77 К
λ_{abs}^{max} , нм	421	468	424	465
λ_{fl}^{max} , нм	496	482	548	472
$FWHM$, нм	74	54	116	73
$\Delta\nu$, см ⁻¹	3592	621	5336	319
τ_{fl} , нс	0,97	1,32	0,26	1,41
φ_{fl}	0,114	0,433	0,064	0,452
k_{fl} , с ⁻¹	$0,118 \cdot 10^9$	$0,328 \cdot 10^9$	$0,246 \cdot 10^9$	$0,320 \cdot 10^9$
k_{nr} , с ⁻¹	$0,913 \cdot 10^9$	$0,430 \cdot 10^9$	$3,60 \cdot 10^9$	$0,389 \cdot 10^9$
λ_{ph}^{max} , нм	—	635	—	635
φ_{ph}	—	$7,2 \cdot 10^{-4}$	—	$7,9 \cdot 10^{-4}$
τ_{ph} , мсек	—	4,6	—	5,5

Примечания. λ_{abs}^{max} – длина волны максимума спектра поглощения при $T = 293$ К (или возбуждения флуоресценции при $T = 77$ К); λ_{fl}^{max} – длина волны максимума спектра флуоресценции; $FWHM$ – ширина спектра флуоресценции на половине интенсивности сигнала; $\Delta\nu$ – величина Стоксова сдвига; φ_{fl} – квантовый выход флуоресценции; τ_{fl} – среднее время жизни флуоресценции; $k_{fl} = \varphi_{fl}/\tau_{av}$ – константа скорости флуоресценции; $k_{nr} = (1/\tau_{av} - k_{fl})$ – константа скорости безызлучательной дезактивации возбужденного синглетного состояния; λ_{ph}^{max} – длина волны максимума спектра фосфоресценции; φ_{ph} – квантовый выход фосфоресценции; τ_{ph} – время жизни фосфоресценции.

3. Фосфоресценция куркумина в стеклообразной матрице 2-МТГФ и этанола при 77 К и кинетика ее затухания

Исследования показали, что при низкой температуре ($T = 77$ К) в жестких стеклообразных матрицах 2-МТГФ или этанола при использовании фосфороскопа удастся надежно регистрировать спектры фосфоресценции куркумина. Полученные спектры фосфоресценции (кривая 1) и возбуждения фосфоресценции (кривая 2) куркумина в 2-МТГФ показаны на рис. 3, а параметры фосфоресценции приведены в таблице. Установлено, что спектры фосфоресценции куркумина как по форме, так и по положению максимумов в 2-МТГФ и этаноле весьма похожи: максимум фосфоресценции, соответствующий $\lambda(0,0) T_1 \rightarrow S_0$ -переходу, расположен при $\lambda_{ph}^{max1} = 635$ нм. Кроме того, регистрируются также выраженные длинноволновые максимумы при $\lambda_{ph}^{max2} = 700$ нм и слабые максимумы в области $\lambda_{ph}^{max3} = 667$ нм. При этом спектр возбуждения фосфоресценции (рис. 3, кривая 2) практически соответствует спектру возбуждения флуоресценции препарата при $T = 77$ К (рис. 2, а, кривая 2).

Выполненные нами исследования позволили оценить значения квантового выхода фосфоресценции куркумина (φ_{ph}) и длительность ее затухания (τ_{ph}) в 2-МТГФ и этаноле (см. таблицу), которые показали, что $\varphi_{ph} = 7,2 \cdot 10^{-4}$, $\tau_{ph} = 4,6$ мс и $\varphi_{ph} = 7,9 \cdot 10^{-4}$, $\tau_{ph} = 5,5$ мс, соответственно. Как и следовало ожидать, время жизни фосфоресценции куркумина при $T = 77$ К соответствует миллисекундному диапазону, что противоречит недавно выполненным исследованиям [5] и находится в согласии с результатами [4].

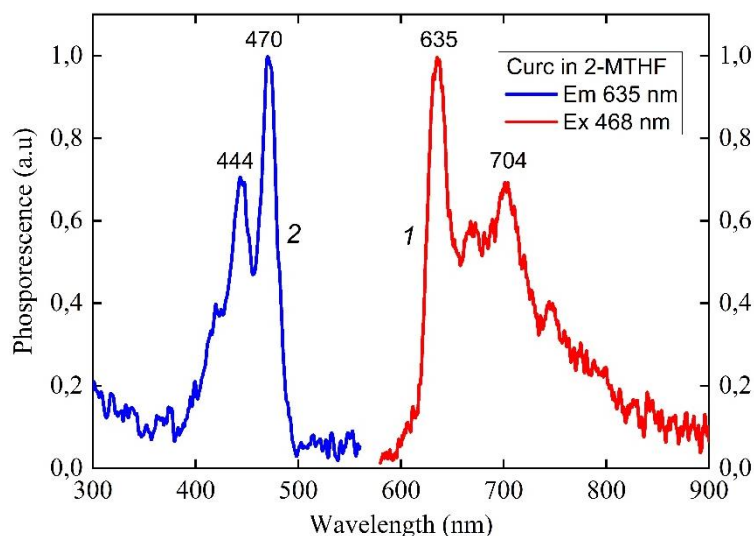


Рис. 3. Нормированные спектры флуоресценции (кривая 1, $\lambda_{\text{ex}} = 468$ нм) и возбуждения флуоресценции (кривая 2, $\lambda_{\text{em}} = 635$ нм) куркумина в 2-метилтетрагидрофуране при температуре 77 К

Заключение

В жестких стеклообразных матрицах 2-метилтетрагидрофурана и этанола при температуре жидкого азота зарегистрирована флуоресценция, принадлежность которой куркумину впервые подтверждена соответствием спектра ее возбуждения спектру возбуждения флуоресценции при 77 К; оценены квантовый выход и длительность затухания флуоресценции куркумина.

Благодарности

Авторы признательны Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований за финансирование исследований в рамках проекта № Ф25УЗБ-132

Библиографические ссылки

1. Priyadarsini K. I. Photophysics, photochemistry and photobiology of curcumin: Studies from organic solutions, bio-mimetics and living cells // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2009. Vol. 10, iss. 2. P. 81–95
2. Curcumin as a photosensitizer: From molecular structure to recent advances in antimicrobial photodynamic therapy / L. D. Dias [et al.] // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2020. Vol. 45, P. 100384.
3. Ghosh M, Sarkar N. Exploring the world of curcumin: photophysics, photochemistry, and applications in nanoscience and biology // Chembiochem. 2024. Vol. 25, iss.23, e202400335.
4. Spectral and photochemical properties of curcumin / C. F. Chignell [et al.] // Photochem. Photobiol. 1994. Vol. 59, iss. 3. P. 295–302.
5. Photoinduced curcumin derivative-coatings with antibacterial properties / M. Condat [et al.] // RSC Advances. 2015. Vol. 5, iss. 104. P. 85214–85224
6. Potential of using medicinal plant extracts as photosensitizers for antimicrobial photodynamic therapy / A. V. Mikulich [et al.] // Photochem Photobiol. 2024. Vol. 100, iss. 6. P. 1833–1847.
7. Interaction of multiporphyrin systems with molecular oxygen in liquid solutions: extra-ligation and screening effects / E. I. Sagun [et al.] // Chemical Physics. 2002. Vol. 275, iss. 1-3. P. 211–230.