

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСОМАЛЬНЫХ ФОРМ ТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

В работе приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств ряда симметричных индотрикарбоцианиновых красителей с полиэтиленгликолями в растворителях различной полярности. Установлено, что увеличение размеров заместителей на концевых группах красителя способствует образованию контактных ионных пар даже в разбавленных малополярных растворах.

В настоящее время фотодинамическая терапия (ФДТ) утвердилась в ряду методов лечения онкологических заболеваний. Данный метод основан на способности фотосенсибилизаторов накапливаться в опухолевых тканях и под воздействием светового излучения приобретать инициировать повреждение опухолевых тканей. Исследование спектральных и фотохимических свойств полиметиновых красителей показали, что подобные соединения в значительной степени соответствуют требованиям, предъявляемым к фотосенсибилизаторам нового поколения [1, 2]. Одной из существующих проблем для полиметиновых красителей является их недостаточная растворимость в водных средах, что ограничивает возможности введения препаратов на их основе в организм. В связи с этим в лаборатории спектроскопии НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ осуществлен синтез наносомальной формы молекул содержащих биосовместимый полиэтиленгликоль, что обеспечило хорошую растворимость в воде.

В работе проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств нового красителя в растворителях различной полярности (этанол, хлороформ) и проведено сопоставление с фотофизическими свойствами исходного соединения. Объектами исследования данной работы являются новый водорастворимый симметричный индотрикарбоцианиновый краситель с полиэтиленгликолем (ПКЗ) и его аналоги - красители (ПК1 и ПК2) с более простыми заместителями (рис. 1).

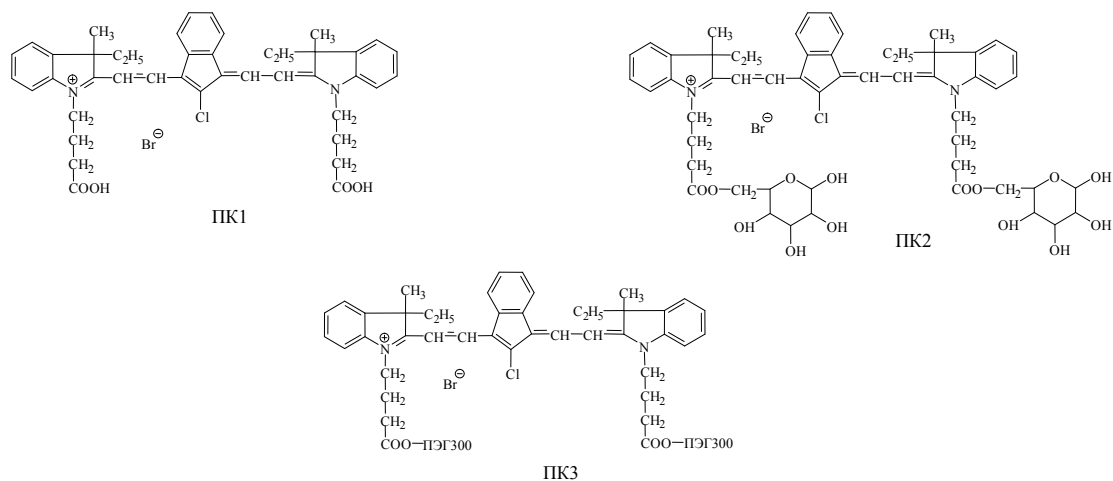


Рисунок 1. Структурные формулы исследованных красителей.

Спектры поглощения и люминесценции исследованных соединений в полярном этаноле близки по структуре (рис. 2, табл. 1) и имеют типичную форму для данного класса соединений. Спектры поглощения исследованных красителей состоят из ярко-выраженного максимума, на коротковолновом краю которого проявляется характерное для полиметиновых красителей плечо, обусловленное колебательным переходом между основным и первым возбужденным электронным состоянием. В коротковолновой области (300- 500 нм) спектров поглощения красителей проявляются два максимума. Коротковолновые полосы, как было показано в работах [3], формируются как за счет переходов в системе термов концевых групп, так и за счет переходов в высшие элек-

тронные состояния полиметиновой цепи. Следует отметить, что форма спектров поглощения и флуоресценции, положение основных максимумов исследованных красителей в полярном этаноле слабо различаются (табл. 1). Спектры поглощения исследованных полиметиновых красителей в этаноле сохраняет форму при различных концентрациях, спектры флуоресценции не зависят от длины волны возбуждения. Последнее обстоятельство свидетельствует об одном наличии в растворе одного испускающего центра и согласуется с представлением о нахождении молекул полиметиновых красителей в форме свободных ионов в полярных растворителях.

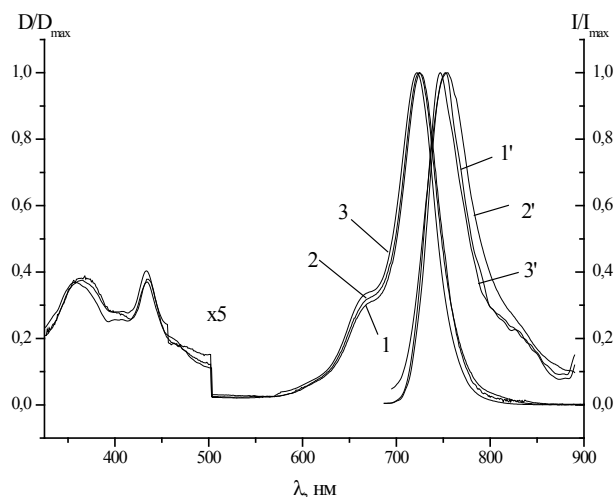


Рисунок 2. Спектры поглощения (1-3) и флуоресценции (1'-3') красителей ПК1 (1, 1'), ПК2 (2, 2') и ПК3 (3, 3') в этаноле.

В малополярном хлороформе длинноволновая полоса спектров поглощения всех исследованных красителей смещается в длинноволновую область и претерпевает уширение (рис. 3, табл. 1). В ряду ПК1→ПК2→ПК3 наблюдается уменьшение деформации и уширения спектра поглощения красителей в слабополярном хлороформе. Так основная полоса поглощения ПК1 имеет 2 выраженных максимума и наибольшую полуширину. В этих же условиях спектры поглощения красителей ПК1 и ПК2 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 ПК1 и ПК2 при различных концентрациях проявляется изобестическая точка. Из этого следует, что растворы ПК1 и ПК2 в хлороформе представляет собой двухкомпонентную систему.

При этом, спектры флуоресценции ПК1 и ПК2 изменяются с изменением длины возбуждения – при некоторой длине возбуждения в спектре флуоресценции проявляются два максимума, что свидетельствует о способности к флуоресценции обоих поглощающих центров. В связи с тем, что ассоциаты катионных полиметиновых красителей не флуоресцируют [4], то двухкомпонентность раствора не обусловлена ассоциацией красителей. Это указывает на то, что в растворах ПК1 и ПК2 в хлороформе проявляются равновесные смеси различных ионных форм красителя. Спектр флуоресценции ПК3 в хлороформе сохраняет форму при изменении длины волны возбуждения, следовательно, краситель не ассоциирован и существует в одной ионной форме.

Повышение концентрации анионов путем добавления растворимой в органических растворителях соли тетрабутиламмоний бромида к разбавленным растворам ПК1 или ПК2 в хлороформе приводит к росту поглощения в коротковолновом максимуме и соответствующему падению в длинноволновом. Таким образом, коротковолновый максимум соответствует контактными ионным парам, а длинноволновый максимум – свободным ионам. Следует отметить, что положение спектра поглощения ПК3 в хлороформе практически совпадает с расположением спектров поглощения контактных ионных пар ПК1 и ПК2.

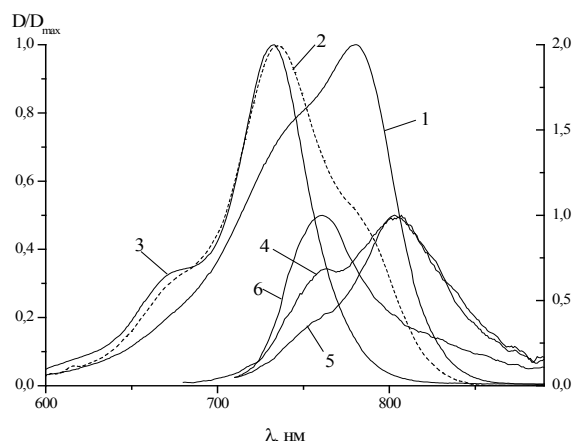


Рисунок 3. Спектры поглощения (1 – ПК1, 2 – ПК2, 3 – ПК3) и спектры флуоресценции ПК1 (4 – $\lambda_{\text{возб}}=670$ нм, 5 – $\lambda_{\text{возб}}=700$ нм) и ПК3 (6) в хлороформе.

Таблица 1.
Спектрально-люминесцентные характеристики ряда симметричных индотрикарбоданиновых красителей.

Краситель		$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$, нм	$\lambda_{\text{f}}^{\text{max}}$, нм	$\Delta\lambda_{\text{abs}}^{1/2}$, нм	$\epsilon \times 10^5$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ϕ_{f} (20°C)	τ (20°C), нс
Этанол	ПК1	724	755	50	2,6	0,21	0,9
	ПК2	724	755	50	2,8	0,22	1,1
	ПК3	722	747	48	2,3	0,24	1,2
Хлороформ	ПК1	780	766 и 805	92	1,3	-	-
	ПК2	734	760 и 796	76	1,9	-	-
	ПК3	733	761	50	2,3	-	-

Таким образом в ряду ПК1→ПК2→ПК3 по мере увеличения размеров заместителей на концевых группах в малополярных растворителях наблюдается смещение равновесия ионных форм красителя в сторону увеличения доли контактных ионных пар. Наличие у ПК3 полиэтиленгликолей с молекулярной массой сопоставимой с молекулярной массой красителя приводит к тому, что даже в разбавленных растворах молекулы ПК3 находятся в состоянии контактных ионных пар. Привитые полиэтиленгликоли создают барьер, который препятствует отдалению аниона от катиона красителя.

Список литературы

1. Istomin Y. P. [et al.] // Experimental oncology. 2006. – Vol. 28, №1. P. 80 – 82.
2. D Wohrle [et al.] // Russian Chemical Bulletin. 1998. – Vol. 47, №5. P.807 – 816.
3. Е.С. Воропай [и др.] // Докл. АН БССР. 1986. – Т. 30, № 3. С. 230 — 232.
4. А.А. Ищенко [и др.] // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1988. – Т. 44, №2. – С. 46 – 49.

The results of the study of spectral-luminescent properties of a series of symmetrical indotricarbocyanine dyes with PEGs in solvents of different polarity had been shown. It had been established that an increase in the size of the substituents on the dye terminal groups contributes to the formation of contact ion pairs, even in dilute solutions of low polarity.

Самцов М.П., зав. лабораторией спектроскопии НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, д.ф.-м.н., доцент, Минск, Беларусь, e-mail: samtsov@bsu.by