

2. Уничтожение прочных пластиковых соединений [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.himhelp.ru/news/10878.html>. – Дата доступа: 14.02.2024.

3. Создан «зеленый» катализатор, быстро разлагающий высокопрочный нейлон [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://nauka.tass.ru/nauka/19424969>. – Дата доступа: 14.02.2024.

К содержанию

УДК 535.372;535.34

**С. М. АРАБЕЙ, С. В. СЛОНСКАЯ, В. Ч. КРУПЛЕВИЧ,
К. В. МАТУК**

Беларусь, Минск, БГАТУ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АГРЕГАЦИЮ ЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА В РАСТВОРЕ И СИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЕ

Расширение практических применений фталоцианинов во многом зависит от их способности образовывать комплексы с металлами, а также от присутствия периферийных объемных заместителей, которые увеличивают их растворимость. Одним из таких производных фталоцианинов является алюминиевый комплекс фенилтиозамещенного фталоцианина – $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ (рисунок 1). Обладая высоким квантовым выходом образования триплета ($\varphi_T \approx 70\%$ в ДМСО), $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ имеет перспективы использования в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии (ФДТ) [1]. Уже разработана липосомальная форма этого фталоцианина на основе липидов (Тиосенс) [2] и показано, что она обладает высокой селективностью накопления в опухоли и может эффективно использоваться в ФДТ [3]. Поглощение и флуоресценция в ближнем ИК диапазоне (700–850 нм), где естественное поглощение биологических тканей минимально, открывает возможности использования $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ для флуоресцентной диагностики онкологических заболеваний [4]. Видно, что $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ можно одновременно применять в терапии и диагностике (тераностике), т. е. рассматривать соединение как одно из светочувствительных тераностических веществ.

Возможности использования $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в тераностике для живых организмов побудили исследовать его спектрально-люминесцентные свойства и состояние агрегации в растворе, а для сравнения и в твердотельной силикатной матрице в диапазоне температур тела человека

и высших животных, т. е. теплокровных организмов (диапазон 20–40 °С). Например, органы живых организмов, расположенные глубоко внутри тела, имеют более высокую и постоянную температуру по сравнению с кожей, температура которой значительно ниже.

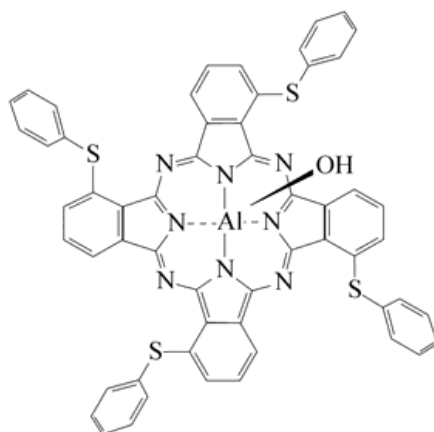


Рисунок 1 – Химическая структура алюминиевого комплекса фенилтиозамещенного фталоцианина – $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$

Обычно при уменьшении температуры спектры поглощения и люминесценции многоатомных молекул в жидких растворах сдвигаются в коротковолновую сторону [5]. Низкотемпературный коротковолновой сдвиг связывают с неспособностью молекул растворителя переориентироваться за время жизни возбужденного состояния, и процессы поглощения/испускания наблюдаются в/из нерелаксированного состояния.

При изучении температурной зависимости положения Q -полосы поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в этаноле установлено, что наблюдается коротковолновой сдвиг полосы при повышении температуры от 20 °С до 40 °С (рисунок 2, *a*). Видно, что увеличение температуры приводит как к уменьшению интенсивности $Q(0-0)$ -полосы поглощения при 724,0 нм, так и к сдвигу ее максимума в сторону более коротких длин волн (см. вставку рисунка 2, *a*). Показательно, что при повышении температуры от 20 °С до 40 °С гипсохромный сдвиг $Q(0-0)$ -полосы поглощения достигает величины $\Delta\lambda \approx 2,7$ нм ($\Delta\nu \approx 50$ см⁻¹). Кроме того, температурная эволюция полосы поглощения сопровождается ее заметным уширением. Такое поведение полуширины Q -полосы может быть объяснено эффектом возрастания однородного уширения примесных центров в жидкой среде с ростом температуры, что и приводит, с одной стороны, к падению интенсивности Q -полосы, а с другой – к ее уширению. Неоднородное уширение, которое в данном случае обусловлено пространственной неоднородностью физических параметров жидкой среды, окружающей

растворенные молекулы (многообразие сольватных оболочек), также может увеличиваться с ростом температуры.

Вместе с тем совокупность спектров рисунка 2, *а* имеет изобестическую точку при 719,3 нм, наличие которой может свидетельствовать о существовании в этанольном растворе двух взаимосвязанных спектральных форм $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. Тогда с этой точки зрения наблюдаемый синий сдвиг Q -полосы может быть результатом спектральной суперпозиции контура полосы поглощения возникающей спектральной формы при ~ 710 нм (вероятнее всего, это агрегированная (димерная) форма фталоцианина, или образование дополнительных межмолекулярных Н-связей с молекулами этанола) с контуром полосы поглощения исходной формы при 724 нм.

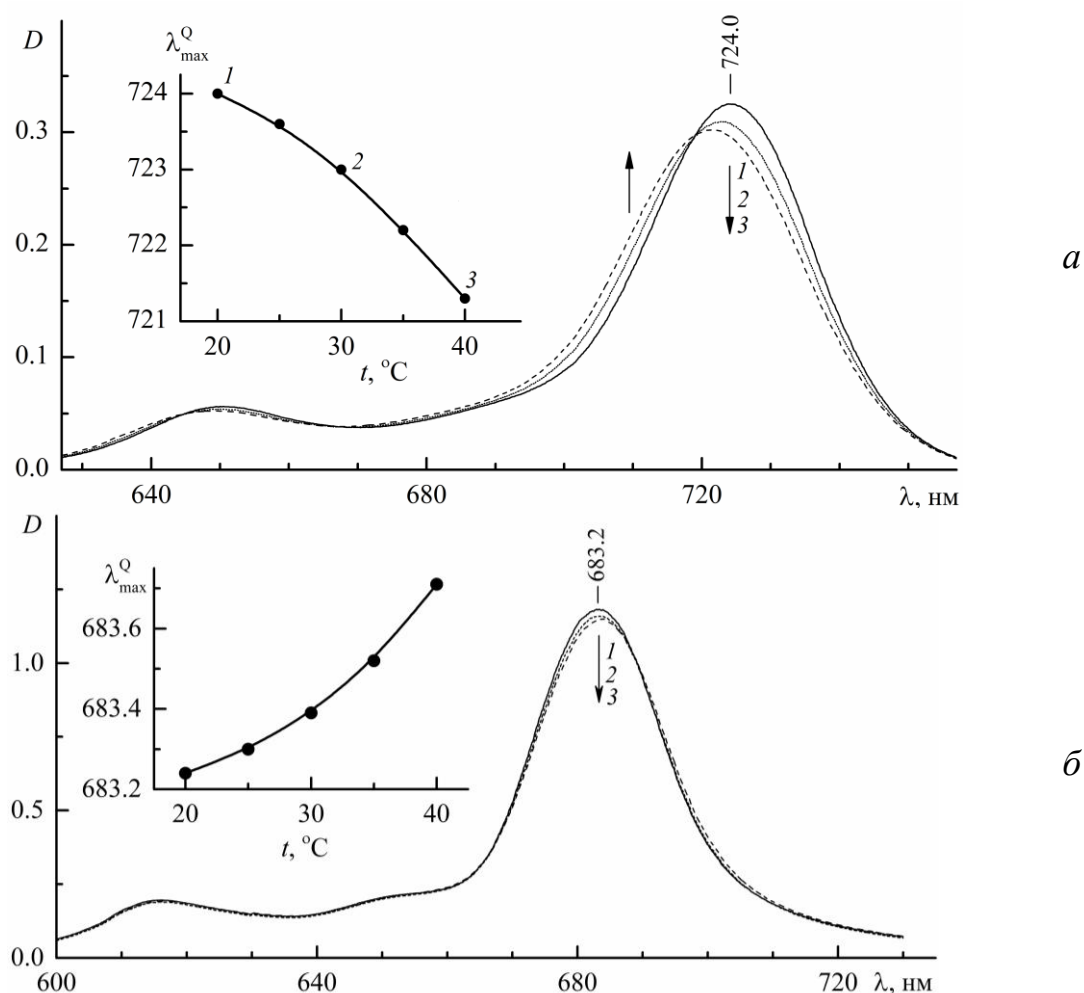


Рисунок 2 – Область Q -полосы поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в этаноле (*а*) и силикатной ТЭОС гель-матрице (*б*) при 20 (1), 30 (2) и 40 °C (3).

На вставках – температурные зависимости положения максимума $Q(0-0)$ -полосы поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$

$Q(0-0)$ -полоса поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ в твердотельной силикатной тетраэтоксисилановой (ТЭОС) гель-матрице, наоборот, при повышении температуры от 20 °С до 40 °С испытывает незначительный батохромный сдвиг (рисунок 2, б). Как видно из вставки рисунка 2, б, повышение температуры от 20 °С до 40 °С приводит к длинноволновому сдвигу $Q(0-0)$ -полосы на величину $\Delta\lambda \approx 0,5$ нм ($\Delta\nu \approx 10$ см⁻¹). В твердой ТЭОС-матрице Q -полоса поглощения $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ незначительно уменьшает свою максимальную интенсивность с ростом температуры, сохраняя при этом форму (полуширину). Такое поведение спектральных параметров в силикатной матрице обусловлено тем, что примесные молекулы химически связаны с поверхностью нанопор и образуют устойчивые во времени спектральные формы. Поэтому незначительное изменение температуры не может существенно повлиять на изменение локального окружения и тем самым на уширение спектральных полос.

Выполненные температурные эксперименты показали, что в жидком растворе вероятнее всего имеет место процесс агрегации $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$. При этом наблюдается аномальный, батохромный сдвиг спектров поглощения замещенного Al-фталоцианина при понижении температуры. В твердотельной матрице, которую можно рассматривать как аналог биологических тканей, окружающих примесные молекулы, $(\text{PhS})_4\text{-PcAlOH}$ сохраняет мономерную форму.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yield of intersystem (singlet – triplet) crossing in phthalocyanines evaluated on the basis of a time in resolved photothermal method / D. Frackowiak [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A : Chem. – 2001. – Vol. 141, No 2–3. – P. 101–108.
2. Фотосенсибилизатор, липосомальная форма фотосенсибилизатора и способ проведения фотодинамической терапии : пат. РФ № 2257898 / А. Ю. Барышников [и др.]. – Оpubл. 10.08.2005.
3. Изучение фармакокинетики фотосенсибилизатора на основе липосомальной формы тетра-3-фенилтиофталоцианина гидроксиалюминия у мышей / А. П. Будько [и др.] // Biomedical photonics. – 2018. – Т. 7, № 4. – С. 16–22.
4. Hydroxyaluminium Tetra-3-Phenylthiophthalocyanine is a New Effective Photosensitizer for Photodynamic Therapy and Fluorescent Diagnosis / I. G. Meerovich [et al.] // Bull. Exp. Biol. Med. – 2005. – Vol. 139, No 4. – P. 427–430.
5. Арабей, С. М. Влияние температуры на электронные спектры тетрабензопорфина в н-октане / С. М. Арабей // Журн. приклад. спектроскопии. – 1992. – Т. 57, № 1–2. – С. 56–61.

[К содержанию](#)