

УДК 539.1.044

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ГЕНЕРАЦИИ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА МОЛЕКУЛАМИ 1-2(ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛА

Булгакова (Маковецкая) А.В. (Университет ИТМО), **Аннас К.И.** (Университет ИТМО),
Вениаминов А.В. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, доцент Орлова А.О.
(Университет ИТМО)

В работе продемонстрировано, что свободная форма азокрасителя 1-2(пиридилазо)-2-нафтола подвержена эффективной фотодеградации под действием ультрафиолетового излучения в результате генерации активных форм кислорода. Установлено, что молекулы 1-2(пиридилазо)-2-нафтола в комплексе с ZnS квантовыми точками, допированными ионами марганца, и цинковый комплекс 1-2(пиридилазо)-2-нафтола не способны генерировать активные формы кислорода под действием электромагнитного излучения ультрафиолетового и видимого диапазонов. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования комплексов квантовых точек с азокрасителями в качестве мультимодальных систем, а именно для детектирования ионов металлов и уровня pH и в качестве генераторов активных форм кислорода.

Введение. Азо-краситель 1-2(пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) широко используется в качестве фотометрического сенсора на различные ионы металлов и изменение уровня pH. Ранее было показано, что комплексы ПАН с квантовыми точками CdSe/ZnS могут быть использованы в качестве сенсорной системы для детектирования ионов кобальта, никеля и изменения уровня pH в анализируемой пробе. Принцип действия данного сенсора основан на диссоциации комплекса квантовых точек с молекулами ПАН в присутствии в анализируемой пробе ионов металла или при понижении уровня pH и восстановлении люминесцентного отклика от квантовых точек. Также было продемонстрировано, что комплексы квантовых точек с ПАН могут диссоциировать под действием электромагнитного излучения, которое эффективно поглощается квантовыми точками или металлокомплексами ПАН-Zn на их поверхности. Существенным недостатком комплексов CdSe/ZnS квантовых точек с ПАН является формирование локальных дефектных состояний в результате диссоциации комплексов КТ/ПАН, которые препятствуют восстановлению люминесцентного отклика от КТ и ограничивают использование данной системы в качестве сенсорных элементов. В данной работе продемонстрировано, что переход к безкадмиевым КТ ZnS, допированным ионами марганца, позволяет решить проблему неполного восстановления люминесцентного отклика от КТ, а свободные молекулы ПАН способны эффективно генерировать активные формы кислорода. Полученные результаты показывают, что комплексы ZnS:Mn КТ с молекулами ПАН могут быть перспективны в тераностике онкологических заболеваний как люминесцентные сенсоры и фотосенсибилизаторы активных форм кислорода.

Основная часть. Формирование комплексов ZnS:Mn квантовых точек с молекулами ПАН сопровождалось тушением люминесценции КТ, сокращением характерных времен затухания люминесценции КТ и появлением характеристических полос поглощения цинкового комплекса ПАН. Тушение люминесценции КТ в комплексе с ПАН обусловлено резонансным переносом энергии от ZnS:Mn КТ к молекулам ПАН, сорбированным на их поверхности. Обнаружено, что степень тушения люминесценции КТ в комплексах с ПАН коррелирует со стехиометрией комплексов. Установлено, что циклическое облучение комплексов КТ/ПАН приводит к их фотоиндуцированной диссоциации, которая сопровождается восстановлением люминесценции КТ и увеличением среднего времени затухания люминесценции. Показано, что циклическое облучение образцов ультрафиолетовым светом сопровождается деградацией свободных молекул ПАН. Фотодеградация молекул ПАН может являться

результатом генерации активных форм кислорода (АФК), в частности синглетного кислорода. В настоящей работе для детектирования синглетного кислорода был использован селективный химический сенсор Singlet Oxygen Sensor Green (SOSG), являющийся «золотым стандартом» для исследования фотосенсибилизаторов. Принцип действия сенсора основан на детектировании увеличения интенсивности его люминесценции при взаимодействии с синглетной формой кислорода. Было обнаружено, что облучение образцов свободных молекул ПАН излучением с длиной волны 285 нм, сопровождается увеличением интенсивности люминесценции химического сенсора, что свидетельствует о появлении в образцах синглетного кислорода, который, вероятнее всего, и является причиной наблюдаемой фотодеградациии молекул азокрасителя. В тоже время показано, что цинковые комплексы ПАН, а также комплексы КТ/ПАН не способны генерировать активные формы кислорода.

Выводы. В работе впервые продемонстрирована способность молекул ПАН генерировать активные формы кислорода, в частности его синглетную форму. Полученные результаты открывают новое применение комплексам КТ/ПАН, которые могут рассматриваться как модельный объект мультимодальной системы для тераностики онкологических заболеваний и бактериальных инфекций. Комплексы ПАН/КТ могут быть использованы в фотодинамической терапии в качестве доставщиков ПАН в раковые клетки с возможностью отслеживания сорбции или десорбции ПАН с поверхности КТ и управления генерацией АФК молекулами ПАН. В продолжение работы планируется исследование генерации активных форм кислорода молекулами ПАН в свободном состоянии под действием электромагнитного излучения видимого излучения и выяснения физико-химических механизмов генерации активных форм кислорода молекулами азокрасителя.