

Tetrapiroolinių junginių fotovirsimų ypatumai sąlygoti molekulinės struktūros ir kintančių mikroaplinkos veiksnių

Features of phototransformations of tetrapyrroles being determined by the molecular structure and changing microenvironmental factors

Saulius Bagdonas¹, Agnė Kalnaitytė-Vengeliienė¹, Alytis Gruodis², Arūnas Maršalka²

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Lazerinių tyrimų centras, Biofotonikos grupė, Saulėtekio al. 9, 3 korp., LT-10222 Vilnius

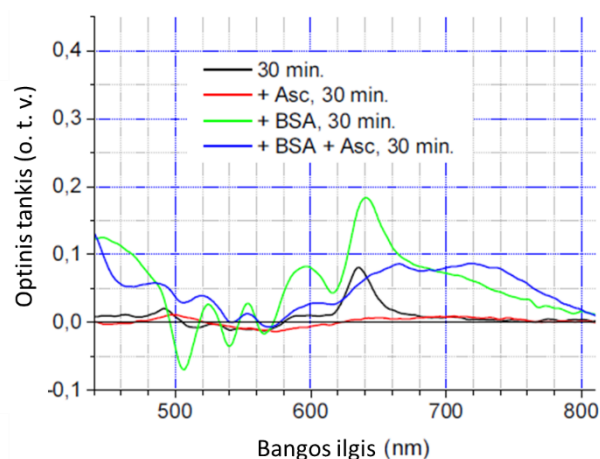
²Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Cheminės fizikos institutas, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius
saulius.bagdonas@ff.vu.lt

Tetrapirooliniai junginiai yra vieni svarbiausių organizmuose vykstančių gyvybinių procesų dalyvių, o dėl intensyvios regimosios spinduliuotės sugerties ir parankių sužadintos energinės būsenos virsmų jų fotosensibilizacinės savybės plačiai pritaikomos biomedicinos tikslais, pvz., fotosensibilizuotoje vėžio terapijoje (FDT). Šios metodikos efektyvumą siekiama padidinti derinant su ją kitais terapiniais metodais, ar modifikuojant vėžinio audinio aplinką ir mažinant jo atsparumą oksidaciniam stresui, pvz., tam pasitelkus askorbo rūgštį (AscA) [1].

Šiame darbe fotosensibilizatorių (FS) hematoporfirino darinio HpIXd [2], mezo-tetrasulfofenilporfino (TPPS₄) ir aliuminio ftalocianino tetrasulfonato fotovirsimų tyrimai vandeniniuose skirtingo pH tirpaluose atlikti nuostoviosios sugerties ir fluorescencinės spektroskopijos metodais siekiant atskleisti AscA poveikį oksidaciniams-redukciniams procesams skirtingų joninių atmainų atveju, bei įvertinti šių procesų pokyčius jaučio serumo albumino (BSA) aplinkoje. Papildomi duomenys apie L-askorbo rūgšties radikalų vaidmenį fotoreakcijose, taip pat ir I tipo, bei sąveiką su BSA buvo gauti registruojant elektroninio paramagnetinio rezonanso (EPR) spektrus. Bandiniai kapiliaruose buvo patalpinami spektrometro Elexsys-E580 (Bruker) rezonatoriuje, o spektrų registravimas kambario temperatūroje atliekamas tamsoje ir šviesolaidžiu apšviečiant kapiliarus skirtingo bangos ilgio bei intensyvumo lazerine spinduliuote.

Palyginamieji fotovirsimų tyrimai pademonstravo tetrapirolo molekulinės struktūros ypatumų, lemiančių galimus porfino žiedo fototransformacijų tipus, ir skirtingo AscA poveikio šioms transformacijoms sąsajas. Fotolabilus HpIXd atveju neutraliose ir silpnai šarminėse terpėse AscA slopino fotooksidacines reakcijas, o rūgštinėse terpėse sąlygojo nestabilių, raudonojoje spektrinėje srityje sugerties juostas turinčių fotoproduktų susidarymą. BSA buvimas terpėje suaktyvino ir fotooksidacinius, ir fotoredukacinius virsmus, o AscA, priklausomai nuo pH, skatino pastaruosius, ypač – rūgštinėse terpėse. Santykinai fotostabilių vandeninėse terpėse FS bandinių atveju AscA paskatino jų sugerties spektrų fotoblukimą, kurio intensyvumas taip pat išaugo rūgštesnėse terpėse. Bandinių tyrimai EPR spektrometru atskleidė ryškų besiformuojančio AscA radikalo vaidmenį fotoreakcijos eigai ir jos intensyvumui, priklausomai nuo pasirinkto

švitinimo intensyvumo bei trukmės, o taip pat tetrapirolo radikalų susidarymo fotoreakcijų metu dėsningumus, sąlygotus jų struktūrinių skirtumų ir terpės pH. Galimos sąveikos tarp AscA ir skirtingų TPPS₄ joninių atmainų modeliavimas buvo atliktas pritaikius kompiuterinės struktūrinės analizės metodus.



1 pav. HpIXd bandinių skirtingumiai sugerties spektrai buferinėse (pH 6,9) vandeninėse terpėse su albuminu ir/ar AscA užregistruoti po švitinimo 532 nm lazerine spinduliuote.

Reikšminiai žodžiai: fotosensibilizatoriai, askobato radikalas, pH, albuminas, fotooksidacija.

Literatūra

- [1] P. Chen, J. Yu, B. Chalmers, ir kt., *Anticancer Drugs*, **23**(4), 437 (2012).
- [2] A. Maršalka, A. Kalnaitytė, T. Biekša ir S. Bagdonas, *Lithuanian J. Phys.*, **62**(1), 274 (2016).