

УДК: 535.34;535.372;620.3
DOI: 10.26456/vtchem2026.2.5

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОДЕГРАДАЦИИ СВОБОДНОГО ХЛОРИНА Е6 И В СОСТАВЕ ГИБРИДНОЙ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩЕЙ НАНОСИСТЕМЫ

П.Ю. Морозова, С.В. Валуева

НИИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург

Методами УФ/видимой спектроскопии и люминесценции проведены сравнительные исследования фотодегradации свободного хлорина е6 и в составе гибридной селенсодержащей наносистемы на основе амфифильной молекулярной щетки. Установлено влияние длительности облучения на оптическую плотность и интенсивность люминесценции свободного и связанного хлорина е6. На основании спектральных данных для свободного и связанного хлорина е6 рассчитаны значения констант фотодегradации и времена полужизни. Для связанного хлорина Е6 до и после облучения определены значения ширины запрещенной зоны и диаметра наночастиц селена.

Ключевые слова: селенсодержащая наносистема, хлорин Е6, фотодегradация, наночастица, наноструктура, ширина запрещенной зоны.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) представляет собой перспективный и минимально инвазивный подход к лечению как доброкачественных, так и злокачественных опухолей. В отличие от радиотерапии и хирургии, ФДТ допускает многократное повторение процедуры на одном и том же участке, что является ее существенным преимуществом [1-3]. Механизм действия ФДТ основан на селективном накоплении фотосенсибилизатора (ФС) в опухолевой ткани после его введения [4]. При облучении ФС поглощает световую энергию, запуская образование активных форм кислорода, которые целенаправленно уничтожают раковые клетки [1-3]. В России для фотодинамической терапии (ФДТ) злокачественных опухолей (кожи, полости рта, гортани, желудка, бронхов, пищевода, вульвы и других) применяются фотосенсибилизаторы (ФС) второго поколения на основе хлорина Е6. Однако представители ФС хлоринового ряда, например, Радахлорин® (используемый в данной работе) страдают от низкой фотостабильности, деградируя под воздействием света [5]. Дегradация ФС под действием света в растворах приводит к ухудшению их оптических свойств, в частности, к уменьшению начального поглощения и интенсивности флуоресценции [6,7].

© Морозова П.Ю., Осипенко А.А.,
Краснопеева Е.Л., Валуева С.В.,
2026

Для решения этой проблемы и повышения эффективности ФДТ, в данной работе в качестве загружаемого агента использовались гидрофобные наночастицы (НЧ) селена (Se^0). НЧ селена обладают уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми, каталитическими и биомедицинскими свойствами, включая выраженную противоопухолевую активность [8]. В отличие от органических флуоресцентных соединений, нанокмозиты селена биосовместимы, биоразлагаемы и фотостабильны, что делает их перспективными для биомедицинских применений [9]. Для дальнейшего улучшения и стабилизации НЧ селена, а также для изучения их оптических свойств, особый интерес представляют амфифильные молекулярные щетки, наличие которых в наносистеме может улучшить ее оптические характеристики. В данной работе в качестве такой щетки использовалась биосовместимая амфифильная молекулярная щетка с целлюлозной основой и боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Эта щетка обладает амфифильными свойствами, способна инкорпорировать лекарственные препараты и может быть использована для создания оболочек нано- и микрокапсул для адресной доставки.

Настоящее исследование было направлено на изучение влияния структуры наносистемы на фотодеградацию хлорина Е6. Для этого было проведено сравнение спектральных характеристик свободного хлорина е6 ($\Phi_{\text{Своб}}$) и связанного (в составе трехкомпонентной селенсодержащей наносистемы) ($\Phi_{\text{Связ}}$). Фотодеградация оценивалась путем мониторинга изменений в спектрах поглощения и флуоресценции. Экспериментальная установка включала в себя специализированное осветительное устройство со светодиодом (СИД) (Рис. 1).

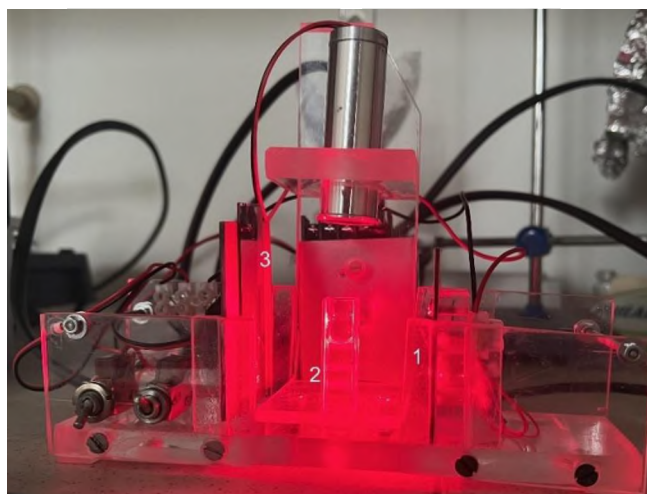


Рис. 1. Фотография СИД для облучения растворов: 1 — светодиодная матрица, составленная из 3 светодиодов марки BL-L522URC (длина волны 660 нм и общей мощностью 1.5 Вт), 2 — кварцевая кювета с раствором, 3 — алюминиевое зеркало

Материалы и методы

Синтез селенсодержащей наносистемы ($\Phi C_{\text{связ}}$) проходил в две стадии.

Стадия 1: В реакционную колбу поместили 5 мл раствора полимерного стабилизатора (ПС) (0.2 масс.%), 3 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора селенистой кислоты (1.64 мг/мл). После 10 мин перемешивания добавили 1 мл раствора аскорбиновой кислоты (4.47 мг/мл). Общий объем составил 10 мл. Концентрации: $\text{Se}^0 = 0.01$ масс.%, $\text{ПС} = 0.1$ масс.%, т.е. $v = c_{\text{Se}}/c_{\text{ПС}} = 0.1$.

Стадия 2: Через сутки в полученный раствор добавили раствор Радахлорина[®] (0.35%) в соотношении 2.0 мкл на 2.0 мл системы. Выдерживали еще сутки. Конечная концентрация Радахлорина[®] составила 3.5×10^{-3} мг/мл.

Спектральные характеристики образцов

Для изучения оптической плотности $\Phi C_{\text{связ}}$ и $\Phi C_{\text{своб}}$ во времени, проводились измерения спектров поглощения. Оптическая плотность (D) регистрировалась в диапазоне 220-800 нм при комнатной температуре в кварцевых кюветах размерами 1×1 см с использованием спектрофотометра Macylab UV-1800 CSPC (Китай). Погрешность измерений не превышала 2%.

Дополнительно исследовались люминесцентные свойства образцов. Спектры люминесценции получали на спектрофлуориметре Shimadzu RF 6000 (Япония) в диапазоне 200-900 нм, с шириной щели 3×3 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре в стандартных кварцевых кюветах 1×1 см.

Исследование фотодеградаций

Фотокаталитическая активность синтезированной наносистемы исследовалась под воздействием ультрафиолетового излучения. Образцы объемом 3 мл последовательно подвергались облучению на специальном устройстве (см. Рис. 1) при длине волны 660 нм в течение заданных временных интервалов. После каждого интервала облученный раствор заменялся свежим для продолжения эксперимента. Изменения в образцах анализировались с помощью УФ-спектроскопии и люминесценции.

Результаты и обсуждения

На рисунке 2 представлены зависимости величины оптической плотности от длины волны для $\Phi C_{\text{своб}}$ (a, b) и $\Phi C_{\text{связ}}$ (b, z) при облучении растворов на длине волны $\lambda_{\text{возб}} = 660$ нм (1.5 Вт) на разных временах воздействия. Отмечается значительное изменение величины оптической плотности и формы кривой в области полосы Core ($\lambda = 350-430$ нм), что

связано со встраиванием НЧ селена в случае $\Phi C_{\text{связ}}$ [10]. В спектрах $\Phi C_{\text{своб}}$ зафиксировано существенное уменьшение амплитуды полосы Соре. Аналогичная тенденция к снижению амплитуды в области полосы Соре прослеживается также и для $\Phi C_{\text{связ}}$.

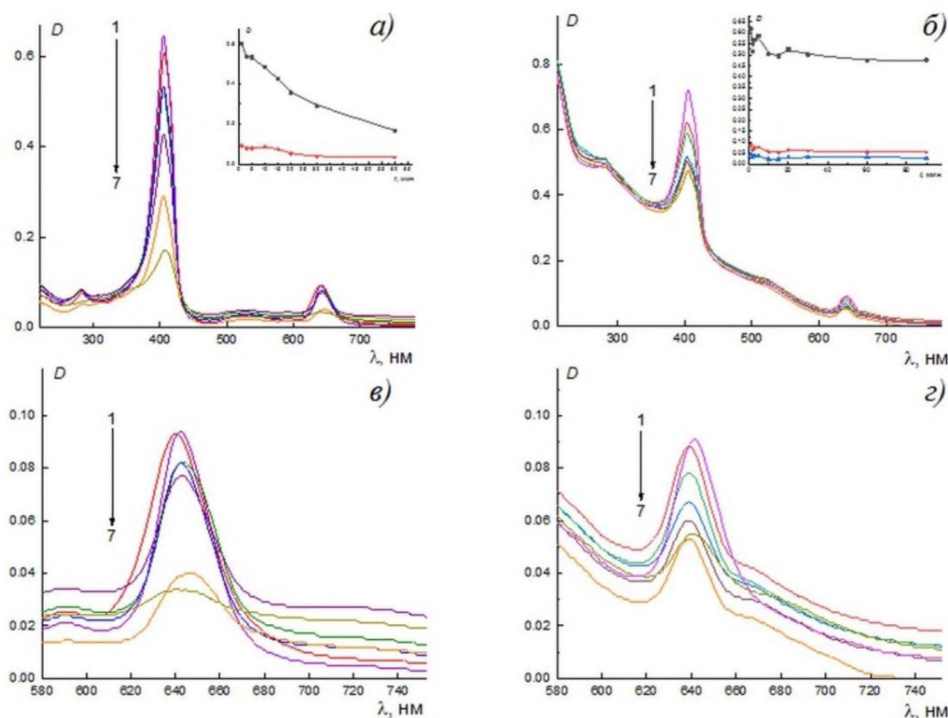


Рис.2. Фотодеградация (зависимость величины оптической плотности от длины волны) $\Phi C_{\text{своб}}$ (а, в) и $\Phi C_{\text{связ}}$ (б, 2) при облучении растворов на длине волны $\lambda_{\text{возб}} = 660$ нм (мощность 1,5 Вт). Время возбуждения линии: сиреневая (1) – 0 сек., красная (2) – 1 мин., зеленая (3) – 3 мин., синяя (4) – 5 мин., пурпурная (5) – 15 мин., оранжевая (6) – 30 мин., салаточая (7) – 60 мин. Вставка: зависимость величины оптической плотности при $\lambda = 405$ (черная кривая 1), 640 (красная кривая 2), 668 (синяя кривая 3) нм от времени облучения на длине волны $\lambda_{\text{возб}} = 660$ нм (мощность 1.5 Вт) для $\Phi C_{\text{своб}}$ (а) и $\Phi C_{\text{связ}}$ (б)

Спектральный анализ в Q-области (620-700 нм) выявил значительные различия в поведении $\Phi C_{\text{своб}}$ (в) и $\Phi C_{\text{связ}}$ (2) при облучении. В то время как оптическая плотность $\Phi C_{\text{своб}}$ непрерывно уменьшается с увеличением времени воздействия, $\Phi C_{\text{связ}}$ демонстрирует более сложную картину: для $\Phi C_{\text{связ}}$ резкое снижение оптической плотности после 15 минут облучения сопровождается формированием «площадки» с «красным» сдвигом в диапазоне 660-670 нм. На вставках на рисунке 2 а

и б проиллюстрирована динамика изменения оптической плотности (D) в зависимости от времени облучения для образцов $\Phi C_{\text{своб}}$ и $\Phi C_{\text{связ}}$. При длине волны $\lambda = 350\text{--}430$ нм, для $\Phi C_{\text{своб}}$ зафиксировано снижение значений D почти в три раза, тогда как для $\Phi C_{\text{связ}}$ существенных изменений величины D не отмечено. В отличие от $\Phi C_{\text{своб}}$, $\Phi C_{\text{связ}}$ не демонстрирует полной фотодегradации в течение всего экспериментального периода. Данное различие может быть объяснено стабилизирующим эффектом НЧ селена порфиринового кольца Радахлорина®.

На основе спектрофотометрических данных, полученных для $\Phi C_{\text{связ}}$, была вычислена ширина запрещенной зоны (E_g). E_g – это критическая энергия, необходимая для перемещения электрона из валентной зоны в зону проводимости в полупроводниковых материалах. Расчет проводился в области края полосы поглощения с использованием формулы $Dh\nu = (h\nu - E_g)^n$, где D – оптическая плотность, h – постоянная Планка, ν – частота фотонов, а n – параметр, характеризующий тип электронного перехода ($n = 1/2$) [11]. На основании полученных зависимостей и уравнения $E_g = E_0 + \frac{2\pi h^2}{\mu d^2} = \text{const}/d^2$ были рассчитаны значения E_g и диаметра НЧ (d) селена, приведенные в таблице 1, для $\Phi C_{\text{связ}}$ до и после облучения.

Таблица 1.

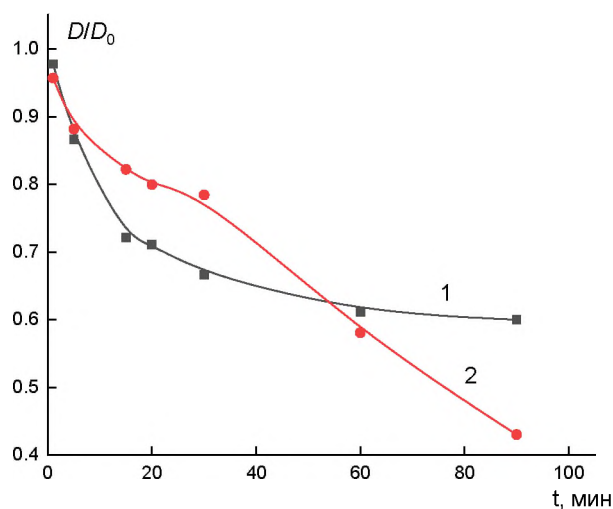
Расчетные значения параметров $\Phi C_{\text{связ}}$

$\Phi C_{\text{связ}}$	E_g , эВ	d , нм
до облучения	4.96 ± 0.25	5.49
при облучении от 1-60 мин	4.97 ± 0.25	5.48

Примечание. Представлены усредненные значения параметров.

Анализ представленных в таблице значений показывает, что параметры E_g и d остаются неизменными вне зависимости от продолжительности облучения. Это наблюдение позволяет предположить эффективную экранировку селенового ядра полимерным стабилизатором, что указывает на отсутствие влияния фотодегradации на внутреннюю структуру $\Phi C_{\text{связ}}$.

Результаты исследований полученных образцов на фотокаталитическую активность представлены на рисунке (Рис. 3) в виде соответствующих кинетических кривых.

Рис.3. Кинетическая кривая фотодегradации $\Phi C_{\text{своб}}$ (1) и $\Phi C_{\text{связ}}$ (2)

На основе анализа рисунка 3 определено, что фотодегradация $\Phi C_{\text{своб}}$ в течение всего эксперимента удовлетворительно описывается уравнением псевдопервого порядка ($R^2 > 0.99$): кинетика фотокаталитического процесса может быть аппроксимирована уравнением $\ln(D/D_0) = -kt$, где D_0 – величина начальной оптической плотности, D – величина оптической плотности наносистемы в момент времени t , k – константа скорости реакции. В соответствии с этим, значение $t_{1/2}$, характеризующее время полужизни, рассчитывается по формуле $t_{1/2} = \ln(2)/k$ [12]. Анализ зависимости $\ln(D/D_0)$ от времени для $\Phi C_{\text{связ}}$ выявил нелинейный характер дегradации. Первоначальный быстрый спад оптической плотности (15-20 минут) сменяется плато, не достигающим нулевого значения. Ввиду этого, для расчета кинетических параметров (k и $t_{1/2}$) $\Phi C_{\text{связ}}$ использовался только начальный линейный участок (0-15 минут), соответствующий кинетике первого порядка.

Расчетные значения константы скорости реакции и времени полужизни для $\Phi C_{\text{своб}}$ и $\Phi C_{\text{связ}}$, представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Расчетные значения константы скорости фотодегradации (k) и времени полужизни ($t_{1/2}$)

Название	$k_{\text{deg}}, \text{с}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{мин}$
$\Phi C_{\text{своб}}$	$(0.45 \pm 0.02) \times 10^{-3}$	26
$\Phi C_{\text{связ}}$	$(0.65 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	18

Примечание. Представлены усредненные значения параметров.

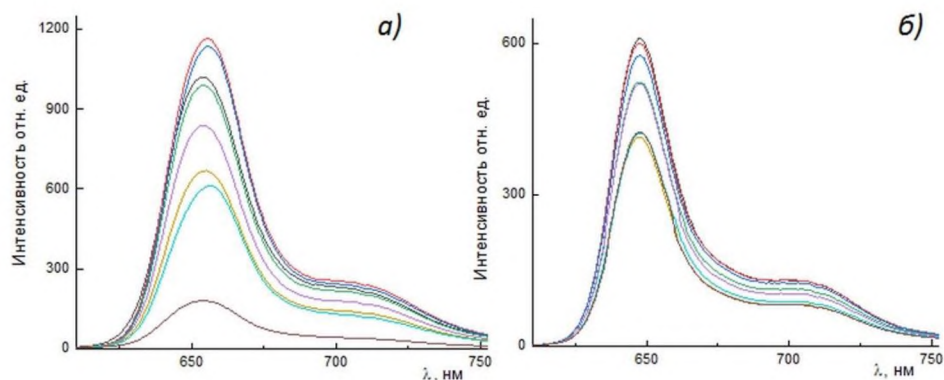


Рис.4. Спектры люминесценции $\Phi C_{\text{своб}}$ (а) и $\Phi C_{\text{связ}}$ (б) после облучения растворов на длине волны $\lambda = 660$ нм (мощность 1.5 Вт). Время облучения линии: черная (1) – 0 сек., красная (2) – 1 мин., синяя (3) – 3 мин., зеленая (4) – 10 мин., пурпурная (5) – 15 мин., салатная (6) – 20 мин., голубая (7) – 30 мин, коричневая (8) – 60 мин

Сравнение спектров люминесценции образцов $\Phi C_{\text{своб}}$ и $\Phi C_{\text{связ}}$ (рисунок 4), измеренных при возбуждении 405 нм, показало: оба образца демонстрируют хорошо выраженные полосы люминесценции, которые сохраняют свою форму независимо от времени облучения. Однако, интенсивность эмиссии $\Phi C_{\text{связ}}$ заметно ниже, чем у $\Phi C_{\text{своб}}$ на протяжении всего времени эксперимента. Также было отмечено смещение максимума полосы люминесценции $\Phi C_{\text{связ}}$ по сравнению с $\Phi C_{\text{своб}}$ в сторону более коротких длин волн (с 655 нм до 647 нм).

Заключение

Сравнительные исследования фотодегradации свободного и связанного Радахлорина[®] (последний входил в состав тройной селенсодержащей наносистемы), проведенные методами УФ/видимой спектроскопии и люминесценции, показали влияние длительности облучения (длина волны – 660 нм) на оптическую плотность и интенсивность люминесценции свободного и связанного Радахлорина[®], а также на темпы изменения этих величин в зависимости от природы фотосенсибилизатора. Анализ данных УФ/видимой спектроскопии $\Phi C_{\text{связ}}$ (до и после облучения) позволил определить значения энергии запрещенной зоны и диаметра наночастиц селена. Рассчитанные значения демонстрируют отсутствие статистически значимых изменений этих параметров после облучения, что может свидетельствовать об

эффективной защитной функции полимерного стабилизатора, экранирующего селеновое ядро.

Список литературы

1. Brown S. B., Brown E. A., Walker I. The present and future role of photodynamic therapy in cancer treatment // *The Lancet Oncology*. 2004. Vol. 5. No. 8. P. 497–508.
2. Correia J. H., Rodrigues J. A., Pimenta S., Dong T., Yang Zh. Photodynamic therapy review: Principles, photosensitizers, applications, and future directions // *Pharmaceutics*. 2021. Vol. 13. No. 9. P. 1332.
3. Jiang W., Liang M., Lei Q., Li G., Wu S. The current status of photodynamic therapy in cancer treatment // *Cancers (Basel)*. 2023. Vol. 15. No. 3. P. 585.
4. Aebischer D., Czech S., Dynarowicz K., Misiolek M., Komosińska-Vashev K., Kawczyk-Krupka A., Bartusik-Aebischer D. Photodynamic therapy: Past, current, and future // *International Journal of Molecular Sciences*. 2024. Vol. 25. No. 20. P. 11325.
5. Dadeko A. V., Lilge L., Kaspler P., Murav'eva T. D., Starodubtcev A. M., Kiselev V. M., Zarubaev V. V., Ponomarev G. V. Photophysical properties and *in vitro* photocytotoxicity of disodium salt 2.4-di(alpha-methoxyethyl)-deuteroporphyrin-IX (Dimegine) // *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 2019. Vol. 25. P. 35–42.
6. Shojaeian Sh., Asnaashari M., Heidari A., Sadeghi M., Mechrabinia P. Effect of photodynamic therapy with two different photosensitizers on the viability of human dental pulp stem cells // *Journal of Lasers in Medical Sciences*. 2024. Vol. 15. P. e70.
7. Phasupan P., Le T. D., Nguyen L. Th. Assessing the photodynamic efficacy of different photosensitizer-light treatments against foodborne bacteria based on the number of absorbed photons // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2021. Vol. 221. P. 112249.
8. Sukhanova T. E., Valueva S. V., Vylegzhanina M. E., Kutin A. A., Derylo-Marczewska A. Morphology, Toxicity and Bioactivity of Selenium-containing Nanostructures based on Physiologically Active Polymer and Proteins // *Selenium: Dietary Sources, Properties and Role in Human Health* / ed. W. Morrison. New York : Nova Science Publishers, 2015. Ch. 6. ISBN 978-1-63483-690-6.
9. Валуева С. В., Боровикова Е. И., Краснопеева Е. Л., Меленевская Е. Ю., Якиманский А. В. Спектральные характеристики селенсодержащих гибридных нанокомплексов на основе фотодитазина и целлюлозного полимерного носителя // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2024. Т. 91. № 4. С. 519–525.

10. Valueva S. V., Borovikova L. N., Vylegzhanina M. E. Effect of a Polymer Stabilizer's Structure on the Spectral and Morphological Characteristics of Radachlorine in Selenium-Containing Nanosystems // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2025. Vol. 99. No. 8. P. 1866–1875. DOI: 10.1134/S0036024425701274.
11. Valueva S. V., Borovikova L. N., Volkov A. Ya., Krasnopeeve E. L., Ivanov I. V., Yakimansky A. V. Synthesis and study of binary and ternary selenium-containing nanodispersions based on amphiphilic molecular brushes and Photoditazine // Russian Chemical Bulletin. 2025. Vol. 74. No. 8. P. 2449–2458. DOI: 10.1007/s11172-025-4725-0.
12. Sharoyko V. V., Mikolaichuk O. V., Shemchuk O. S. et al. Novel non-covalent conjugate based on graphene oxide and alkylating agent from 1,3,5-triazine class // Journal of Molecular Liquids. 2023. Vol. 372. P. 121203. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121203.

Об авторах:

МОРОЗОВА Полина Юрьевна – научный сотрудник, Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИВС (199004, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр. 31, Россия). e-mail: Morozova_PYu@pnpi.nrcki.ru, ORCID: 0000-0003-3068-7838, SPIN-код: 4718-1531, РИНЦ AuthorID: 620570.

ВАЛУЕВА Светлана Валерьевна – кандидат физико-математических наук, руководитель лаборатории №13, старший научный сотрудник, Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИВС (199004, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр. 31, Россия). e-mail: svalu67@mai.ru, ORCID: 0000-0001-9446-4233, SPIN-код: 2515-4840, РИНЦ AuthorID: 56067.

A COMPARATIVE STUDY OF PHOTODEGRADATION OF FREE CHLORIN E6 AND AS A COMPOSITION OF A HYBRID SELENIUM-CONTAINING NANOSYSTEM

P.Yu. Morozova, S.V. Valueva

Branch of the National Research Centre “Kurchatov Institute” – Petersburg Nuclear Physics Institute – Institute of Macromolecular Compounds, St. Petersburg

Comparative studies of the photodegradation of free chlorin E6 and chlorin E6 as part of a hybrid selenium-containing nanosystem based on an amphiphilic molecular brush were conducted using UV/visible spectroscopy and luminescence. The effect of irradiation duration on the optical density and

luminescence intensity of free and bound chlorin e6 was determined. Based on spectral data for free and bound chlorin E6, the photodegradation constants and half-lives were calculated. The band gap energy and the diameter of selenium nanoparticles were determined for bound chlorin E6 before and after irradiation.

Keywords: *selenium-containing nanosystem, chlorin E6, photodegradation, nanoparticle, nanostructure, band gap energy*

Дата поступления в редакцию: 02.02.2026.

Дата принятия в печать: 09.02.2026.