

# Hematoporfirino fotovirsų spektroskopiniai tyrimai ir molekulinis modeliavimas

## Phototransformations of hematoporphyrin: spectroscopic study and molecular modelling

Saulius Bagdonas, Kęstutis Aidas, Arūnas Maršalka  
Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius  
[saulius.bagdonas@ff.vu.lt](mailto:saulius.bagdonas@ff.vu.lt)

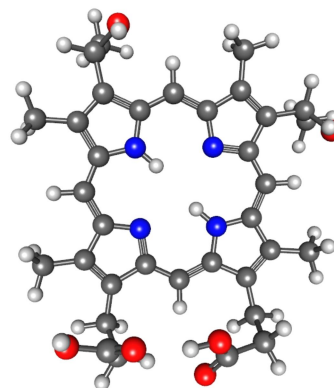
Hematoporfirinas (Hp) – vienas pirmųjų tetrapiroolinių junginių panaudotų vėžinių ląstelių fotosensibilizacijai ir fotoaktyvacijai sukelti. Jo dariniai tapo 1-osios kartos fotosensibilizatoriais, išbandytai vėžio gydymui klinikinėje praktikoje. Nors kaip klinikinis preparatas jis turi nemažų trūkumų (sudėtinga protokolinio sintezės proceso kontrolė, ilga sisteminės fotosensibilizacijos trukmė), iki šių dienų išlieka pasaulyje labiausiai pripažintu fotosensibilizatoriumi įvairių vėžio lokalizacijų gydymui [1]. Klasikinis fotosensibilizatoriaus veikimo mechanizmas aiškinamas sužadavimo energijos pernaša aplinkos deguoniui, kuris virste itin reaktyvia singulektine forma sukelia aplinkos molekulių oksidacines pažaidas. Šios reakcijos gali paveikti ir patį Hp, sukeldamos jo fotovirsus.

Iš daugelio fotosensibilizatorių hematoporfirinas išsiskiria tuo, kad šviesa sužadintos reakcijos sąlygoja ne tik molekules degradaciją, bet ir oksidacinius bei redukcinius procesus, kurių metu susidaro tetrapirolo žiedo struktūrą išlaikantys chlorino tipo fotoproduktai. Ši savybė įgalintų panaudoti hematoporfirino spektrinių savybių pokyčius kaip indikatorinį signalą, tiriant įvairių terpės bei aplinkos veiksnių poveikį fotosensibilizatorių sukeltų fotocheminių procesų, vykstančių modelinėse ir biologinėse terpėse, pobūdžiui bei intensyvumui. Tačiau daugialypis vienašališkų fotovirsų mechanizmas komplikuoja eksperimentinių spektroskopinių duomenų interpretaciją. Tam pasitarnautų labiausiai tikėtinių fotoreakcijų kryptį bei jų metu susidarantį fotoproduktų spektrinių savybių nustatymas.

Šiame darbe hematoporfirino ir jo darinių bei galimų fotoproduktų vertikaliosios elektroninio sužadavimo energijos ir jas atitinkantys osciliatoriaus stipriai buvo apskaičiuoti pasitelkus tankio funkcionalo teorijos metodus bei nestacionariosios trikdžių teorijos tiesinio atsako modelį. Visų molekulių darinių geometrijos buvo pilnai optimizuotos taikant hibridinį B3LYP funkcionalą bei vienelektronę 6-31G\* bazę. Visos geometrijos optimizacijos buvo atliktos Gaussian09 programa. Vertikaliosios elektroninio sužadavimo energijos ir osciliatoriaus stipriai buvo apskaičiuoti taikant CAM-B3LYP tankio funkcionalą bei vienelektronę 6-31+G\* bazę. Šis artinys yra adekvatus modeliuojant porfirinų šeimos junginių sužadintas elektronines būsenas [2]. Sužadavimo energijų skaičiavimai buvo atlikti Dalton elektroninės struktūros programa [3].

Atlikti skaičiavimų rezultatai buvo palyginti su sugerties spektroskopijos matavimų duomenimis, gautais apšvietus hematoporfirino darinio (diacetato) bei

chlorino e6 vandeninius tirpalus 1 cm storio kvarcinėse kiuvetėse 532 nm lazerio spinduliuote. Bandinių švitinimas buvo atliekamas, veikiant 1 cm<sup>2</sup> kiuvetės plotą keliais skirtingais intensyvumais, tirpalus pastoviai maišant magnetine maišykle. Sugerties spektrai buvo išmatuoti šviesolaidiniu spektrometru AvaSpec-2048 (Avantes). Dominuojančios fotoreakcijos tipas buvo keičiamas, keičiant tirpalų pH, bei pridodant į tirpalą baltymo (jaučio serumo albumino) ir askorbo rūgšties. Spektrinių sugerties juostų pokyčių, išmatuotų skirtingomis aplinkos sąlygomis, sąsaja su teoriniais duomenimis leido išskirti labiausiai tikėtinius hematoporfirino fotoproduktų ir juos formuojančių fotocheminių reakcijų tipus.



1 pav. Hematoporfirino struktūrinė formulė

**Padėka:** Autoriai dėkoja Vilniaus universiteto aukšto našumo skaičiavimo centrui “HPC Saulėtekis” už suteiktus skaičiavimo technikos resursus.

*Reikšminiai žodžiai:* hematoporfirinas, fotooksidacija, fotoproduktai, tankio funkcionalo teorija.

### Literatūra

- [1] A.B. Ormond, H.S. Freeman, *Materials*, **6**, 817 (2013).
- [2] P. Štěpanek, V. Andrushchenko, K. Ruud, and P. Bouř, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 778 (2012).
- [3] K. Aidas, C. Angeli, K.L. Bak, ir kt. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **4**, 269 (2014).