

УДК 53.097+544.032.6

## О ФОТООЧИСТКЕ ВОДНЫХ СРЕД ГЕТЕРОГЕННЫМИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРАМИ

Ю. А. Никитаев<sup>1,2,\*</sup>, И. Г. Ассовский<sup>1,3,\*\*</sup>, академик РАН А. А. Берлин<sup>1,2</sup>

Поступило 26.04.2019 г.

Предложен и апробирован новый композиционный материал, состоящий из микрочастиц диоксида титана, покрытых фотосенсибилизирующим органическим красителем для получения фотодинамического эффекта. Доказана эффективность применения такого материала для фотоочистки воды от органических загрязнений при облучении дневным светом.

*Ключевые слова:* диоксид титана, фотодинамический эффект, гетерогенные фотосенсибилизаторы, микрочастицы.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-56524882142-146>

### ВВЕДЕНИЕ

Целью работы является получение и демонстрация эффективности нового материала на основе диоксида титана и органических красителей для получения фотодинамического эффекта (ФДЭ), что открывает возможность их применения для решения задач экологии (фотоочистки водоёмов от загрязнений), а также медицины (очистка крови и дезинфекция). Работа продолжает исследования авторов в области применения высокодисперсных продуктов горения некоторых металлов, фотосенсиблированных органическими красителями, для повышения эффективности фотодинамического эффекта [1, 2].

### 1. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Явление, названное фотодинамическим эффектом, было впервые исследовано и описано в работах Оскара Рааба и профессора Херманна фон Таппайнера в 1900 г. [3, 4]. Суть явления заключается во влиянии световой волны через взаимодействие с определёнными веществами, на жизнедеятельность клеток. Многочисленные дальнейшие работы, например [5–7], показали, что в основе фотодинамического эффекта лежит поглощение красителями световой волны и в большинстве случаев окисление

компонентов клеток кислородом. В более поздних работах явление, заключающееся в индуцировании последовательности химических реакций при воздействии на молекулы света с длиной волны в области поглощения этих молекул, стали называть фотокатализом [8, 9]. В том случае, если область поглощения и спектральный состав излучения не пересекаются, то фотокаталитическая цепь реакций не запускается. Однако существует возможность изменить спектральную чувствительность вещества – поглотителя световой энергии путём введения дополнительных веществ, имеющих требуемую спектральную полосу поглощения и осуществляющих перенос энергии от световой волны. Такое явление получило название фотосенсибилизации, а соответствующие вещества (обычно – органические красители) – фотосенсибилизаторами (см., например, [1, 2, 10–14]). За последние годы опубликовано большое число статей, посвящённых различным фотосенсибилизаторам и способам их получения. Важной научно-технической задачей является поиск фотосенсибилизаторов оптимальных для конкретного приложения, а также формулировка требований к таким фотосенсибилизаторам. Особую актуальность представляет поиск фотосенсибилизаторов, эффективных в области дневного освещения, что позволяет их использовать для решения экологических задач.

Общими требованиями к фотосенсибилизаторам, используемым для получения ФДЭ, являются [1, 2]:

1) способность под действием светового облучения эффективно генерировать синглетный кислород и/или иные высокоактивные частицы (свободные радикалы),

2) устойчивость к разрушению при длительном и многократном воздействии светового облучения,

<sup>1</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской Академии наук, Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет),  
Долгопрудный Московской обл.

<sup>3</sup> Национальный исследовательский ядерный университет  
“МИФИ”

\* E-mail: [nikitaev08@gmail.com](mailto:nikitaev08@gmail.com)

\*\* E-mail: [assov@chph.ras.ru](mailto:assov@chph.ras.ru)

3) доступность получения и невысокая себестоимость.

Дополнительные требования к фотосенсибилизаторам зависят от их конкретного применения. Так, в случае применения фотосенсибилизаторов для медицинских целей добавляется требование их эффективности при облучении видимым и инфракрасным светом [1, 2].

Применяемые в настоящее время фотосенсибилизаторы пока не удовлетворяют всем перечисленным требованиям. Поэтому актуальной задачей является поиск новых стабильных молекулярных структур, максимально подходящих по своим параметрам к вышеперечисленным требованиям. В качестве таких структур нами предлагается использовать микро- и нанодисперсные частицы диоксида титана, фотосенсибилизированные органическими красителями. Возможность применения каждого из указанных компонент в отдельности для получения ФДЭ имеет известные недостатки (см., например, [1, 2]). Так, требуемое для активации керамик облучение обычно смещено в ультрафиолетовую область. В противоположность этому, органические красители наиболее активны в инфракрасной области. Их главным недостатком является относительно быстрая фотодеструкция, что исключает их многократное применение. Перспективным направлением для преодоления указанных недостатков является создание композиций из керамик и органических красителей [1, 2, 13]. Примером этого направления является фотосенсибилизация частиц диоксида титана молекулами органических красителей, что позволяет получать гетерогенные композиты, обладающие фотодинамической активностью в области дневного освещения, а также необходимой фотостабильностью. Принципиальная возможность такого подхода с использованием порфиринов и фталоцианинов, а также преимущества диоксида титана в качестве эффективного генератора синглетного кислорода была ранее показана в работах [9–11, 13–15]. В данной работе перспективность такой технологии демонстрируется на примере фотосенсибилизации диоксида титана безметалльными фталоцианиновыми красителями.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ОКСИДОВ

Экспериментальная часть работы состояла из трёх этапов. В ходе первого этапа были получены наночастицы диоксида титана. Второй этап: фотосенсибилизация оксида титана (получение гетерогенного соединения оксид–краситель). В качестве метода

фотосенсибилизации применили гидролиз жидких алколюлятов титана в растворах–предшественниках (смесях спиртов с растворителями красителя (бензолом, толуолом и др.) и технологическими добавками) с последующим выпариванием растворителей. В результате образовывалась плёнка, которая далее растиралась до микро- и нанодисперсных частиц. В данной работе такой подход использовался для получения микрочастиц двуокиси титана фотосенсибилизированных безметалльным фталоцианином.

## 3. ТЕСТИРОВАНИЕ ФОТОДИНАМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

На заключительном этапе осуществлялось тестирование полученных гетерогенных структур оксид–краситель на фотодинамическую активность при очистке водного раствора триптофана (моделирующего загрязнение воды органикой). С этой целью в водный раствор триптофана (в концентрации около  $1,5 \cdot 10^{-5}$  г/мл) вводилась вода с добавлением капли исследуемого гетерогенного вещества в концентрации  $2 \cdot 10^{-5}$  г/мл. Затем с помощью галогеновой лампы проводилось облучение полученной жидкости в течение 15 мин. Далее жидкость выдерживалась в течение 24 ч в темноте, а затем фильтровалась с помощью медицинского фильтра, который задерживал частицы диоксида титана с красителем.

После этого проводилось измерение оптической плотности раствора на длине волны поглощения триптофана 280 нм спектрофотометрическим методом при различных начальных концентрациях раствора. Данная процедура повторялась 5 раз (первая точка на графике – темновой эксперимент, следующие пять – с засветкой) с периодом в 24 ч. Результаты экспериментов иллюстрируют рис. 2 и 3.

На рисунке 1 показаны кривые оптической плотности, снятые для различных циклов освещения.

На рисунке 2 продемонстрирована зависимость относительной оптической плотности раствора триптофана на длине волны 880 нм – вторая полоса поглощения триптофана.

Параллельно для демонстрации малости эффекта адсорбции триптофана на частицах диоксида титана продемонстрированы также эксперименты по измерению оптической плотности части раствора триптофана с добавлением исследуемого гетерогенного соединения, не подвергавшейся циклической засветке, но выдерживавшийся в темноте идентичное время. Видно, что за всё время эксперимента относительная плотность триптофана снизилась не более чем на 7%. Наличие снижения объясняется, помимо эффекта адсорбции, тем, что вещество не удавалось

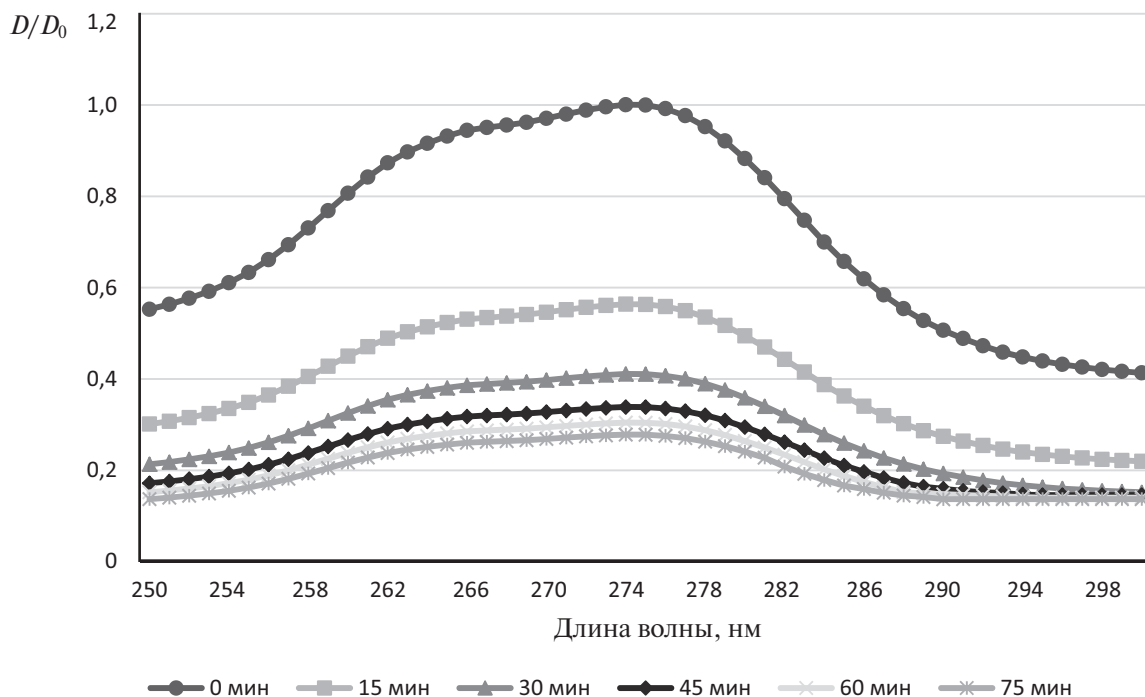


Рис. 1. Зависимость относительной оптической плотности водного раствора триптофана от длины волны просвечивания для различного времени облучения раствора.

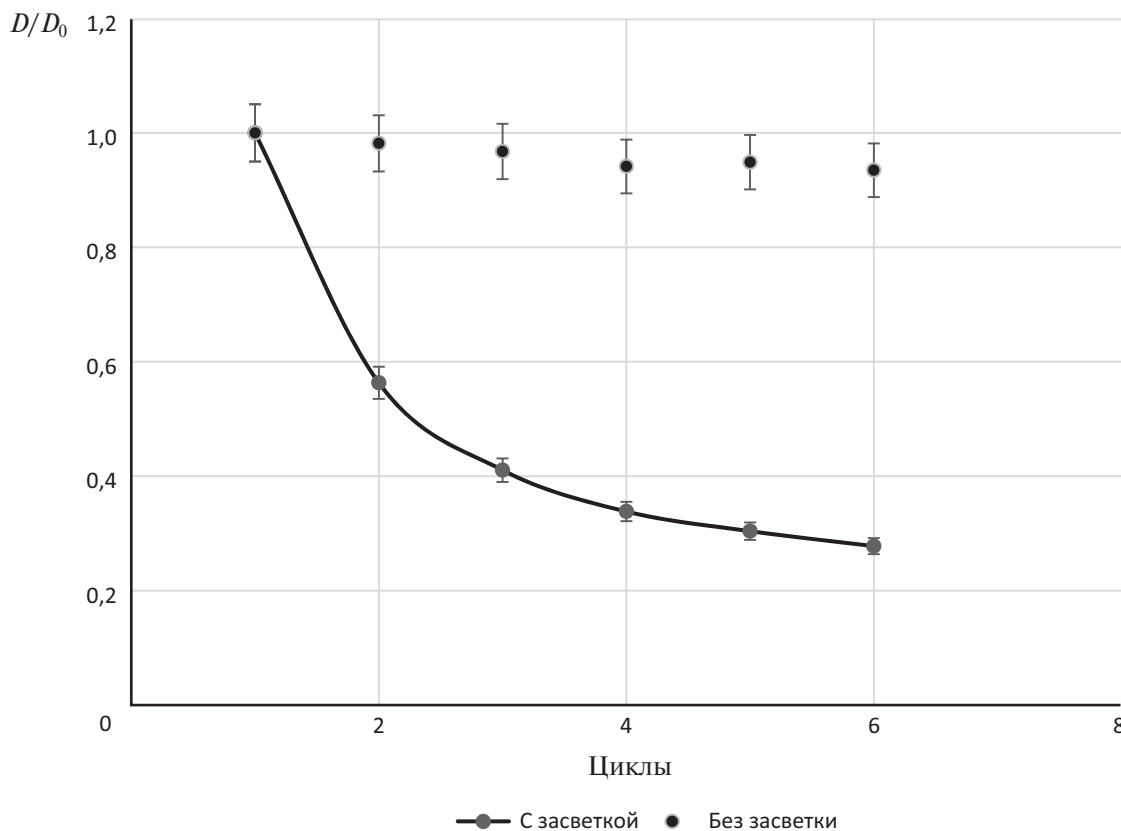


Рис. 2. Зависимость относительной оптической плотности водного раствора триптофана от количества циклов, оранжевым цветом даны циклы без засветки, синим – с засветкой.

выдерживать в полной темноте, соответственно, раствор получал некоторую малую дозу облучения дневным светом.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Как видно из экспериментального графика, оптическая плотность исследуемого раствора на длине волны поглощения триптофана падает более чем в 4 раза в результате разрушительного действия ионов, в том числе синглетного кислорода на триптофан после пяти последовательных циклов фото-возбуждения гетерогенного фотосенсибилизатора.

Таким образом, результаты экспериментов однозначно свидетельствуют о наличии фотодинамического действия у сенсibilизированных фталоцианином микрочастиц двуокиси титана. Представляется целесообразным продолжить исследования в данной области, а именно – экспериментально исследовать возможность фотоочистки воды от ряда других органических загрязнителей с помощью полученного гетерогенного фотосенсибилизатора оксид–краситель, а также испробовать данный метод для создания новых гетерогенных фотосенсибилизаторов на основе других полупроводниковых керамик.

**Благодарности.** Авторы посвящают работу нашему коллеге В.Г. Баленко, внёсшему большой вклад в развитие физикохимии органических красителей и практическому применению фотодинамического эффекта.

**Источники финансирования.** Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Минобрнауки России для ИХФ РАН 49.23: тема 0082-2018-0004, номер госрегистрации темы АААА\_А18-118031590088-8.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ассовский И.Г., Баленко В.Г., Горенберг А.Я., Калия О.Л., Колесников-Свинарев В.И., Кузнецов Г.П., Никитаев Ю.А. Гетерогенные наноструктурные фотосенсибилизаторы для фотодинамического эффекта / В сб.: *Фундаментальные науки – медицине*. М.: РАН, Слово, 2010. С. 228–230.
2. Ассовский И.Г., Баленко В.Г., Горенберг А.Я., Калия О.Л., Колесников-Свинарев В.И., Кузнецов Г.П., Никитаев Ю.А. Нанокерамические материалы, фотосенсибилизированные органическими красителями для фотодинамической терапии / В сб.: *Фундаментальные науки – медицине*. М.: РАН, Слово, 2009. С. 208–209.
3. Raab O. // *Z. Biol. (Muenich)*. 1900. В. 39. Р. 524–546.
4. Tappeiner H. // *Muench. Med. Wochenschr.* 1900. В. 47. Р. 5–7.
5. Straub W. // *Arch. Exptl. Pathol. Pharmacol.* 1904. V. 51. Р. 383–390.
6. Blum H.F. *Photodynamic action and diseases caused by light*. N.Y.: Hafner Publishing Company, 1964.
7. Spikes J.D. Historical review. Photodynamic action: from Paramecium to photochemotherapy // *Photochem. Photobiol.* 1997. V. 65. Р. 142–147.
8. Пармон В.Н. Фотокатализ: вопросы терминологии. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Под ред. К.И. Замараева, В.Н. Пармона. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7–17.
9. Балашов К.П. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии // *СОЖ*. 1998. № 8. С. 58–64.
10. Bonnett R. // *Metal Complexes for Photodynamic Therapy*. In “Comprehensive Coordination Chemistry II”. Eds. McCleverty, Meyer Th.J. Elsevier, 2003. V. 9. Р. 945–1003.
11. Ассовский И.Г., Баленко В.Г., Колесников-Свинарев В.И., Кузнецов Г.П., Никитаев Ю.А. Фотосенсибилизация оксидов металлов для фотодинамического эффекта / В сб. *Дисперсные системы*. Одесса: ОНУ им. И.И. Мечникова, 2010. С. 35–37.
12. Мешалкин Ю.П., Богатова Н.П. Перспективы и проблемы использования неорганических наночастиц в онкологии (обзор) // *J. Sib. Fed. Univ. Biology*. 2008. V. 3. № 1. С. 248–268.
13. Nikitaev Yu.A., Assovskiy I.G., Balenko V.G., Kolesnikov-Svinarev V.I., Kuznetsov G.P. Heterogeneous Fotosensitizers Based on Metals’ Oxides and Organic Dyes for Photodynamic Treatment of Air and Water” / *Novel Materials, Technologies, and Devices for Space Development*. М.: Chernogolovka, ICP RAS. 2015. Р. 97–98.
14. Ассовский И.Г., Баленко В.Г., Горенберг А.Я., Калия О.Л., Колесников-Свинарев В.И., Кузнецов Г.П., Никитаев Ю.А. Органические красители как фотосенсибилизаторы оксидов металлов // В сб. *Полимеры-2010*. М.: ИХФРАН, 2010. С. 172–174.
15. Kuznetsova N.A., Yuzhakova O.A., Strakhovskaya M.G., Shumarina A.O., Kozlov A.S., Krasnovsky A.A., Kaliya O.L. // *J. Porphyrins and Phthalocyanines*. 2011. №15. Р. 718–726.

## PHOTOPURIFICATION OF AQUEOUS MEDIA USING HETEROGENEOUS PHOTSENSITIZERS

**Yu. A. Nikitaev<sup>1,2</sup>, I. G. Assovskiy<sup>1,3</sup>, Academician of the RAS A. A. Berlin<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Semenov Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>2</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow Region, Russian Federation*

<sup>3</sup> *National Research Nuclear University "Moscow Engineering Physics Institute", Moscow, Russian Federation*

Received April 26, 2019

A new material consisted of titanium dioxide microparticles photosensitized by organic dyes to generate photodynamic effect is suggested and tested. The effectivity of using such material for water photopurification from organic pollution using daylight is proven.

*Keywords:* titanium dioxide, photodynamic effect, heterogeneous photosensitizer, microparticles.