УДК 544.57+535.379
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.3.8

АКТИВАЦИЯ ОДНОПУЗЫРЬКОВОЙ СОНОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БИПИРИДИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА РУТЕНИЯ МЕЛАТОНИНОМ

© Б. М. Гареев, Л. Р. Якшембетова, А. М. Абдрахманов*, Г. Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

Тел.: +7 (347) 231 27 50.
**Email: ink@anrb.ru*

Интенсивность однопузырьковой сонохемилюминесценции бипиридильного комплекса рутения(II) в водном растворе, возникающей в режиме движущегося пузырька, увеличивается до 4 раз в присутствии небольших количеств (~10^{-6} моль·л$^{-1}$) мелатонина, гормона эпифиза. Этот эффект объяснен генерацией мелатонином гидратированных электронов при сонолизе. Молекулы мелатонина, обладающие амфильными свойствами, накапливаются на границе раствор – кавитационный пузырек, где подвергаются ударной ионизации частицами с высокой кинетической энергией, образующимися при схлопывании кавитационного пузырька в низкотемпературной плазме. Возникающие при ионизации мелатонина свободные электроны гидратируются в растворе и участвуют в хемилюминесцентных реакциях с комплексными ионами рутения. Увеличение в растворе концентрации гидратированного электрона ведет к росту интенсивности данной сонохемилюминесценции. Эффект активации свечения рутения(II) при сонолизе мелатонином может быть использован для определения последнего в водных растворах.

Ключевые слова: *однопузырьковая сонохемилюминесценция, бипиридильный комплекс рутения(II), мелатонин, гидратированный электрон.*

Введение

Однопузырьковая сонолюминесценция (ОПСЛ) – это излучение света, сопровождающее коллапс захваченного в ультразвуковом поле единственного микроскопического (R ~ 50 мкм) газообразного пузырька. Захваченный пузырек может неподвижно находится в центре сферического или цилиндрического резонатора, совершая радиальные колебания. Такой режим называется стабильная ОПСЛ (*рис*. 1, фото 1). Возможен также режим, при котором пузырек движется по сложной траектории вокруг центра резонатора. Такой режим в литературе обозначают как ОПСЛ-РД, т.е. однопузырьковая сонолюминесценция в режиме движения пузырька (*рис*. 2, фото 2).

При однопузырьковом сонолизе наряду с сонолюминесценцией, т.е. излучением света самим пузырьком, в ряде случаев наблюдается сонохемилюминесценция (СХЛ) – свечение, возникающее в жидкофазных реакциях, инициируемых продуктами сонолиза, эффективно поступающими из пузырька в жидкость в режиме его движения [1]. При этом, в водных растворах такими первичными продуктами являются OH и H, а также e_{aq} [2]. Эти продукты инициируют СХЛ в водных растворах комплексов $Ru(bpy)_3^{2+}$ и $Ru(bpy)_3^{3+}$ [2–4].

Сонохимические реакции, ведущие к образованию электронно-возбужденных ионов $*Ru(bpy)_3^{2+}$ и излучению света в растворе $Ru(bpy)_3^{2+}$ при сонолизе в режиме движения пузырька, представлены на *схеме* 1 [2; 4].

Возбужденные ионы $Ru(bpy)_3^{2+}$ образуются в реакции диспропорционирования (3) и реакции восстановления (4) с выходами 100 и 40 % соответственно [5].

Схема 1

Механизм сонохемилюминесценции $Ru(bpy)_3^{2+}$

$Ru(bpy)_3^{2+} + H \rightarrow Ru(bpy)_3^{+} + H^{+}$ *(1)*

$Ru(bpy)_3^{2+} + e_{aq} \rightarrow Ru(bpy)_3^{+}$ *(1a)*

$Ru(bpy)_3^{2+} + OH \rightarrow Ru(bpy)_3^{3+} + OH^{-}$ *(2)*

$Ru(bpy)_3^{+} + Ru(bpy)_3^{3+} \rightarrow Ru(bpy)_3^{2+} + *Ru(bpy)_3^{2+}$ *(3)*

$Ru(bpy)_3^{3+} + e_{aq} \rightarrow *Ru(bpy)_3^{2+}$ *(4)*

$Ru(bpy)_3^{2+}* \rightarrow Ru(bpy)_3^{2+} + h\nu$ *(5)*

Хемилюминесцентные реакции, в т.ч. инициируемые сонолизом, широко используется для анализа различных фармацевтических препаратов [6]. Например, введение в раствор реагентов, являющихся акцепторами радикалов, приводит к снижению интенсивности СХЛ. Одним из таких акцепторов является гормон эпифиза, мелатонин (N-ацетил-5-метокситриптамин, Mel), реагирующий с гидроксильными радикалами с высокой (квазидиффузионной) скоростью с образованием относительно стабильного конечного продукта – циклического 3-гидроксимелатонина [7–10]. Известно, что мелатонин является регулятором биологических ритмов всех живых организмов, о чем свидетельствует факт его присутствия и циркадианный ритм его продукции у всех животных, начиная от одноклеточных [11], а также у растений [12]. Знание концентрации мелатонина в различных органах и тканях очень важно и в настоящее время разработка методов его определения не прекращается и является актуальной задачей. Ранее было показа-

но [13], что мелатонин, подавляющий хемилюминесцентную реакцию люминола с радикалом OH, тушит СХЛ люминола, и предложено использовать данный эффект для определения мелатонина в растворах. Настоящая статья посвящена анализу влияния гормон эпифиза на сонохемилюминесценцию в водном растворе $Ru(bpy)_3^{2+}$ и установления возможности применения данной СХЛ для определения мелатонина.

Результаты и их обсуждение

Мы предполагали, что по аналогии с люминолом добавка мелатонина приведет к тушению СХЛ $Ru(bpy)_3^{2+}$ вследствие подавления реакции (2), в которой образуется ключевой интермедиат хемилюминесценции – $Ru(bpy)_3^{3+}$. Однако вместо тушения нами было обнаружено усиление интенсивности СХЛ $Ru(bpy)_3^{2+}$ в 4 раза в присутствии мелатонина ([Mel] ~ 10^{-6} моль·л$^{-1}$). При этом положение максимума 613 нм полосы свечения $*Ru(bpy)_3^{2+}$ и ее форма в спектре СХЛ не изменяются (*рис*. 1, спектры 1 и 2).

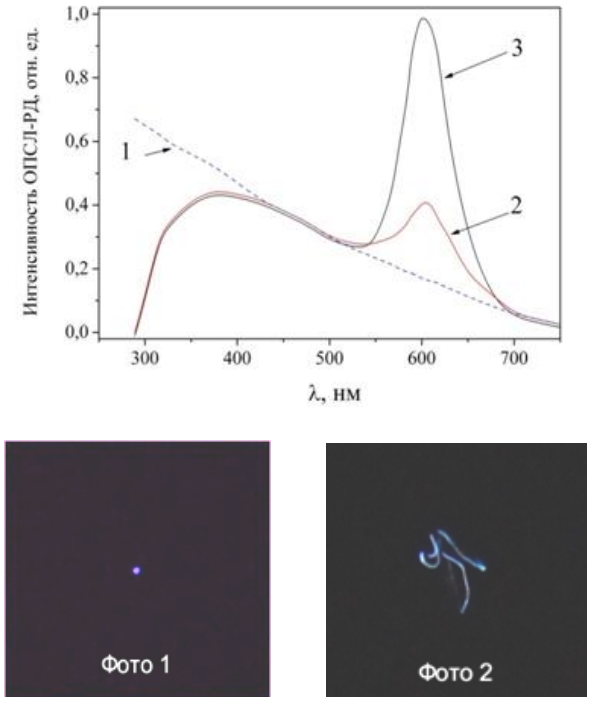

Рис. 1. Спектры ОПСЛ-РД: 1 – воды, 2 – водного раствора 10^{-6} моль·л$^{-1}$ $Ru(bpy)_3Cl_2$, 3 – водного раствора 10^{-6} моль·л$^{-1}$ $Ru(bpy)_3Cl_2$ и 10^{-6} моль·л$^{-1}$ мелатонина. Фото 1 – стабильный люминесцирующий пузырек в воде (ОПСЛ), фото 2 – движущийся люминесцирующий пузырек в воде (ОПСЛ-РД). Экспозиция фотографий 0.1 с, акустическое давление 1.2 и 1.32 бар для ОПСЛ и ОПСЛ-РД соответственно.

Из-за низкой концентрации реагентов в растворе, их проникновение внутрь кавитационных пузырьков маловероятно. Процессы активации СХЛ, вероятно, происходят либо на границе раздела «газ–жидкость», т.е. на поверхности пузырьков, либо в объеме раствора вблизи пузырьков. Аналогичный эффект увеличения до 2 раз интенсивности электрохемилюминесценции $Ru(bpy)_3^{2+}$ в присутствии микромольных концентраций мелатонина был обнаружен в работе Рихтера с соавт. [14–15], в которой этот эффект объяснили поглощением молекул O_2 продуктами окисления мелатонина в растворе. Этот процесс предотвращает тушение $*Ru(bpy)_3^{2+}$ растворенным кислородом. Однако удалением растворенного кислорода объяснить увеличение интенсивности СХЛ $Ru(bpy)_3^{2+}$ в нашем случае нельзя, т.к. для наблюдения ОПСЛ-РД растворы предварительно насыщались аргоном, а затем для удаления из них растворенных газов подвергались вакуумированию.

Причина аномального усиления СХЛ $Ru(bpy)_3^{2+}$ малыми (~0.2–5 мкмоль·л$^{-1}$) добавками мелатонина, по нашему мнению, связана с амфифильными свойствами мелатонина [16], обусловленными существованием липофильных и гидрофильных [17] молекулярных фрагментов в молекуле. Благодаря этим свойствам мелатонин способен накапливаться на границе раздела фаз, т.е. на интерфейсе (поверхности) кавитационных пузырьков. Радиус кавитационного пузырька R~ 50 мкм. Радиус пятна занимаемого молекулой мелатонина r ~ 0.25 нм. На поверхности пузырька можно разместить N_{Mel} молекул мелатонина: $N_{Mel} = S/s = 4\pi R^2/\pi r^2 = 3.14\cdot10^{-8} / 1.96\cdot10^{-19} = 1.6\cdot10^{11}$ молекул ($2.66\cdot10^{-13}$ моль), где S – площадь поверхности кавитационного пузырька, s – площадь пятна, занимаемого молекулой Mel. Всего в объеме 100 мл 10^{-6} моль·л$^{-1}$ раствора Mel содержится 10^{-7} моль мелатонина (или ~$6\cdot10^{16}$ молекул Mel). Таким образом, в наших условиях вполне реализуемо даже образование сплошного мономолекулярного слоя мелатонина на всей поверхности кавитационного пузырька. При этом слой Mel постоянно обновляется при пульсациях пузырька и может поглощать фотоны, излучаемые низкотемпературной внутрипузырьковой плазмой. Следствием этого будет фотоионизация мелатонина с генерацией гидратированного электрона, которая, как известно [18], происходит с квантовым выходом 0.22:

$$\mathrm{Mel} + h\nu \rightarrow \mathrm{Mel}^{\bullet+} + e^- \xrightarrow{H_2O} \mathrm{Mel}^{\bullet+} + e^-_{aq} \qquad (6)$$

Другим источником e^-_{aq} должна быть ударная ионизация молекул мелатонина на поверхности пузырька частицами с высокой кинетической энергией, возникающими на стадии схлопывания кавитационного пузырька:

$$\mathrm{Mel} + \mathrm{M}' \rightarrow \mathrm{M} + \mathrm{Mel}^{\bullet+} + e^- \xrightarrow{H_2O} \mathrm{M} + \mathrm{Mel}^{\bullet+} + e^-_{aq} \qquad (7)$$

Интенсивность сонолюминесценции воды ~10^{11} фотон·с$^{-1}$ (в диапазоне 200–300 нм). Если предположить, что все фотоны в диапазоне 200–300 нм поглощаются мономолекулярным слоем молекул

мелатонина, то, учитывая выход фотоионизации, выход гидратированного электрона должен составить $2.2\cdot10^{10}$ электрон·с$^{-1}$ ($3.65\cdot10^{-14}$ моль·с$^{-1}$). Это на несколько порядков меньше, чем необходимо для увеличения СХЛ в 4 раза [4]. Поэтому ударная ионизация молекул мелатонина должна вносить основной вклад в генерацию гидратированного электрона, дополнительную к генерации e^-_{aq} при сонолизе в отсутствии мелатонина в растворе.

Ионы рутения(II), находящиеся преимущественно в объеме раствора, не препятствуют ионизации мелатонина на поверхности пузырька и генерации e^-_{aq}. Образующиеся гидратированные электроны затем участвуют в эффективных хемилюминесцентных реакциях с ионами рутения. Дополнительная генерация e^-_{aq} в системе $Ru(bpy)_3^{2+}$ + Mel приводит к усилению СХЛ в результате роста концентрации интермедиата $Ru(bpy)_3^{+}$ (по реакции 1а) и увеличения скорости ключевой для СХЛ реакции (3). Наряду с реакцией (3) дополнительный вклад в свечение, возможно, дает реакция восстановления (4), выход возбужденного продукта в которой достигает 40 % [19–20].

Выводы

При однопузырьковом сонолизе в режиме движения пузырька водных растворов мелатонина происходит дополнительная генерация гидратированного электрона. Увеличение выхода e^-_{aq} в растворах $Ru(bpy)_3^{2+}$ приводит к росту интенсивности СХЛ этого иона. Факт усиления СХЛ комплекса рутения(II) мелатонином может быть использован для его аналитического определения в растворах с концентрацией от 0.2 мкмоль·л$^{-1}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№АААА-А19-119022290005-5). Спектрофото- и спектрофлуорометрические исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Уфимского федерального научного центра РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шарипов Г. Л., Гареев Б. М., Абдрахманов А. М. Однопузырьковая сонохемилюминесценция люминола в диметилсульфоксиде // Вестн. БашГУ. 2015. Т. 20. №4. С. 1178–1180.
2. Sharipov G. L., Yakshembetova L. R., Abdrakhmanov A. M., Gareev B. M. Sonochemiluminescence of $Ru(bpy)_3^{3+}$ in aqueous solutions. Evidence of the formation of hydrated electrons during the single-bubble sonolysis in a neutral aqueous medium // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 58. P. 104674.
3. Gareev B. M., Yakshembetova L. R., Abdrahmanov A. M., Sharipov G. L. Mechanism of the $Ru(bpy)_3^{2+}$ single-bubble sonochemiluminescence in neutral and alkaline aqueous solutions // J. Lumin. 2019. V. 208. Pp. 99–103.
4. Sharipov G. L., Abdrakhmanov A. M., Yakshembetova L. R. Activation of $Ru(bpy)_3^{2+}$ multibubble sonochemiluminescence in alkaline aqueous solutions by a hydrated electron // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 53. Pp. 55–58.
5. Kalyanasundaram K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues // Coord. Chem. Rev. 1982. V. 46. Pp. 159–244.
6. Gerardi R. D., Barnett N. W., Lewis S. W. Analytical applications of tris(2,20-bipyridyl)ruthenium(III) as a chemiluminescent reagent // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 378. Pp. 1–41.
7. Horstman J. A., Wrona M. Z., Dryhurst G. Further insights into the reaction of melatonin with hydroxyl radical // Biol. Chem. 2002. V. 30. Pp. 71–382.
8. Tan D. X., Manchester L. C., Reiter R. J., Qi W. B., Karbownik M., Calvo V. R. Significance of melatonin in antioxidative defense system: reactions and products // Biol. Signals Receptors. 2000. V. 9. Pp. 137–159.
9. Matuszak K., Reszka K. J., Chignell C. F. Reaction of melatonin and related indoles with hydroxyl radicals: EPR and spin trapping investigation // Free Radical Biology and Medicine. 1997. V. 23. Pp. 367–372.
10. Poeggeler B., Thuermann S., Dore A., Schoenke M., Burkhardt S., Hardeland R. Melatonin's unique scavenging properties – roles of its functional substituents as revealed by a comparison with its structural analogues // Journal of Pineal Research. 2002. V. 33. Pp. 20–30.
11. Poeggeler B., Balzer I., Harderland R., Lerchl A. Pineal hormone melatonin oscillates also in the dinoflagellate Gonyaulax polyedra // Naturwissenschaften.1991. V. 78. Pp. 268–269.
12. Balzer I., Hardeland R. Melatonin in algae and higher plants - possible new roles as a phytohormone and antioxidant // Botanica Acta. 1996. V. 109. Pp. 180–183.
13. Шарипов Г. Л., Хоролжав Р., Абдрахманов А. М., Гареев Б. М., Тухбатуллин А. А. Тушение мелатонином сонохемилюминесценции люминола в водном растворе // Известия УНЦ РАН. 2015. №4. С. 44–47.
14. Roughton S., Richter M. M. Enhanced electrogenerated chemiluminescence of ruthenium and iridium coordination compounds using melatonin // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 454. Pp. 58–61.
15. Witt M. D., Roughton S., Isakson T. J., Richter M. M. Enhanced electrogenerated chemiluminescence of $Ru(bpy)_3^{2+}$/TPrA (bpy=2,2'-bipyridine; TPrA=tri-n-propylamine) via oxygen quenching using melatonin // J. Lumin. 2016. V. 171. Pp. 118–123.
16. Блинов Л. М. Лэнгмюровские пленки // УФН. 1988. Т. 155. С. 443–480.
17. Shida C. S., Castrucci A. M., Lamy-Freund M. T. High melatonin solubility in aqueous medium // J. Pineal. Res. 1994. V. 16. Pp. 198–201.
18. He H., Lin M., Han Z., Muroya Y., Kudo H. and Katsumura Y. The formation and properties of the melatonin radical: a photolysis study of melatonin with 248 nm laser light // Org. Biomol. Chem. 2005. V. 3. Pp. 1568–1574.
19. Martin J. E., Hart E. J., Adamson A. W., Gafney H., Halpern J. Chemiluminescence from the reaction of the hydrated electron with tris(bipyridyl)ruthenium(III) // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. Pp. 9238–9240.
20. Thompson D. W., Ito A., Meyer T. J. $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ and other remarkable metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. Pp. 1257–1305.

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.
После доработки – 07.09.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.3.8

ACTIVATION OF SINGLE-BUBBLE SONOCHEMILUMINESCENCE OF THE RUTHENIUM BIPIRIDYL COMPLEX BY MELATONIN

© B. M. Gareev, L. R. Yakshembetova, A. M. Abdrakhmanov*, G. L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Recearch Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 231 27 50.
**Email: ink@anrb.ru*

The intensity of single-bubble sonochemiluminescence of the ruthenium(II) bipyridyl complex in aqueous solution, arising in the mode of a moving bubble, increases up to 4 times in the presence of small amounts (~10^{-6} M) of melatonin (hormone of the pineal gland). This effect is explained by the generation of hydrated electrons by melatonin during sonolysis. Melatonin molecules, which have amphiphilic properties, accumulate at the boundary between the solution and the cavitation bubble, where they undergo impact ionization by particles with high kinetic energy, which are formed in low-temperature plasma when the cavitation bubble collapses. The free electrons arising during the ionization of melatonin are hydrated in solution and participate in chemiluminescent reactions with complexes ruthenium ions. An increase in the concentration of a hydrated electron in a solution leads to an increase in the intensity of this sonochemiluminescence. The effect of activation of the ruthenium(II) luminescence by melatonin during sonolysis can be used to determine the latter in aqueous solutions. This effect is opposite to the effect of melatonin on the luminol sonochemiluminescence, the intensity of which decreases in the presence of melatonin, since the latter effectively accepts OH radicals. In the case of the bipyridyl complex of ruthenium (II), a decrease in the intensity of sonochemiluminescence is observed only when the concentration of melatonin exceeds $5\cdot10^{-5}$ M.

Keywords: single-bubble sonochemiluminescence, tris-bipyridyl ruthenium(II) complex, melatonin, hydrated electron.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Sharipov G. L., Gareev B. M., Abdrakhmanov A. M. Vestn. BashGU. 2015. Vol. 20. No. 4. Pp. 1178–1180.
2. Sharipov G. L., Yakshembetova L. R., Abdrakhmanov A. M., Gareev B. M. Ultrason. Sonochem. 2019. Vol. 58. Pp. 104674.
3. Gareev B. M., Yakshembetova L. R., Abdrahmanov A. M., Sharipov G. L. J. Lumin. 2019. Vol. 208. Pp. 99–103.
4. Sharipov G. L., Abdrakhmanov A. M., Yakshembetova L. R. Ultrason. Sonochem. 2019. Vol. 53. Pp. 55–58.
5. Kalyanasundaram K. Coord. Chem. Rev. 1982. Vol. 46. Pp. 159–244.
6. Gerardi R. D., Barnett N. W., Lewis S. W. Anal. Chim. Acta. 1999. Vol. 378. Pp. 1–41.
7. Horstman J. A., Wrona M. Z., Dryhurst G. Biol. Chem. 2002. Vol. 30. Pp. 71–382.
8. Tan D. X., Manchester L. C., Reiter R. J., Qi W. B., Karbownik M., Calvo V. R. Biol. Signals Receptors. 2000. Vol. 9. Pp. 137–159.
9. Matuszak K., Reszka K. J., Chignell C. F. Free Radical Biology and Medicine. 1997. Vol. 23. Pp. 367–372.
10. Poeggeler B., Thuermann S., Dore A., Schoenke M., Burkhardt S., Hardeland R. Journal of Pineal Research. 2002. Vol. 33. Pp. 20–30.
11. Poeggeler B., Balzer I., Harderland R., Lerchl A. Naturwissenschaften.1991. Vol. 78. Pp. 268–269.
12. Balzer I., Hardeland R. Botanica Acta. 1996. Vol. 109. Pp. 180–183.
13. Sharipov G. L., Khorolzhav R., Abdrakhmanov A. M., Gareev B. M., Tukhbatullin A. A. Izvestiya UNTs RAN. 2015. No. 4. Pp. 44–47.
14. Roughton S., Richter M. M. Inorg. Chim. Acta. 2017. Vol. 454. Pp. 58–61.
15. Witt M. D., Roughton S., Isakson T. J., Richter M. M. J. Lumin. 2016. Vol. 171. Pp. 118–123.
16. Blinov L. M. UFN. 1988. Vol. 155. Pp. 443–480.
17. Shida C. S., Castrucci A. M., Lamy-Freund M. T. J. Pineal. Res. 1994. Vol. 16. Pp. 198–201.
18. He H., Lin M., Han Z., Muroya Y., Kudo H. and Katsumura Y. Org. Biomol. Chem. 2005. Vol. 3. Pp. 1568–1574.
19. Martin J. E., Hart E. J., Adamson A. W., Gafney H., Hal-pern J. J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. Pp. 9238–9240.
20. Thompson D. W., Ito A., Meyer T. J. Pure Appl. Chem. 2013. Vol. 85. Pp. 1257–1305.

Received 06.08.2020.
Revised 07.09.2020.