

УДК 541.14+543.42

## ВЛИЯНИЕ КУКУРБИТ[7]УРИЛА НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ ТИОНИНА В ВОДЕ

© 2019 г. Г. В. Захарова<sup>а</sup>, \*, Л. С. Атабекян<sup>а</sup>, В. Н. Гутров<sup>а</sup>, А. К. Чибисов<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Центр фотохимии РАН, Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, 119421 Москва, Россия

\*E-mail: gvzakharova@gmail.com

\*\*E-mail: alexander.chibisov@gmail.com

Поступила в редакцию 23.04.2019 г.

После доработки 23.04.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

Приведены данные о влиянии кукурбит[7]урила (КБ7) на окислительно-восстановительные реакции тионина ( $\text{ThN}^+$ ) в триплетном состоянии в отсутствие и в присутствии донора ( $\text{FeSO}_4$ ) и акцептора (*n*-нитроацетофенон) электрона. Образование комплекса включения тионина с КБ7 состава 1 : 1 приводит к увеличению времени жизни триплетного состояния тионина. В отсутствие экзогенных донора и акцептора электрона триплетные молекулы тионина в комплексе включения вступают в реакции дисмутации и концентрационного тушения с образованием полуокисленной и полувосстановленной форм тионина. Выход и время жизни полуокисленной и полувосстановленной форм тионина превышают выход и время жизни полуокисленной и полувосстановленной форм свободного тионина. Комплексообразование тионина с КБ7 приводит к уменьшению эффективности фотовосстановления тионина ионами  $\text{Fe}^{2+}$  в 5 раз и эффективности восстановления ионами  $\text{Fe}^{2+}$  полуокисленной формы в 2.5 раза.

**Ключевые слова:** тионин, кукурбит[7]урил, сульфат двухвалентного железа, *n*-нитроацетофенон, триплетное состояние, перенос электрона, лазерный импульсный фотолиз

**DOI:** 10.1134/S0023119319050152

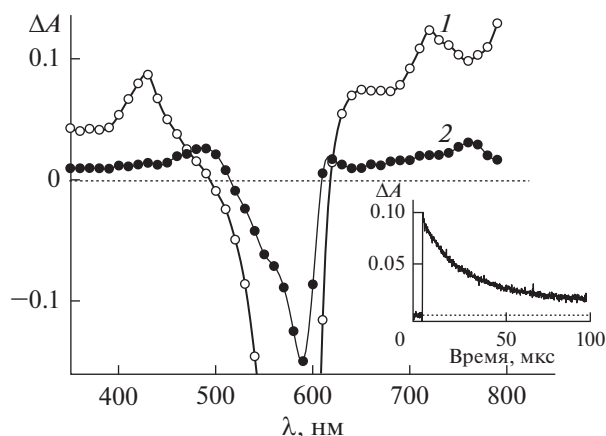
Тионин применяется в медицине как бактерицидное средство, как индикатор оксидиметрии, в качестве биосенсора, входит в состав элементов солнечных батарей, а также широко используется в композиционных материалах на основе графена [1–5]. При фотовозбуждении молекулы тионина обнаруживают способность к интеркомбинационному переходу в триплетное состояние с квантовым выходом 0.55 при pH 7.2. Сведения о фотофизических процессах и свойствах молекулы тионина в возбужденном состоянии представлены в работах [6–11].

Кукурбитурилы выступают в роли молекул-хозяев, образуя комплексы включения с молекулами гостей, что сопровождается изменением их спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств. Исследованию спектрально-люминесцентных свойств тионина в присутствии кавитандов посвящен ряд работ [12–16]. В этих работах отсутствуют данные по влиянию кавитандов на кинетику фотохимических реакций тионина. Ранее нами было установлено влияние кукурбит [7, 8]урилов на свойства промежуточных короткоживущих продуктов фотореакций тионина в водных растворах [17]. В настоящей работе приве-

дены результаты по влиянию кукурбит[7]урила на окислительно-восстановительные реакции тионина в воде в присутствии донора и акцептора электрона.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали тионин и кукурбит[7]урил фирмы Aldrich. Измерения спектров поглощения и кинетики превращения промежуточных продуктов лазерного возбуждения тионина проводили на установке наносекундного лазерного фотолиза [18, 19]. Спектры поглощения тионина в основном состоянии регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453, спектры флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. В качестве растворителей использовали воду, очищенную с помощью системы Direct–Q3 Millipore. Отдельные измерения выполняли в фосфатном буфере (pH 6.86). Все измерения проводили с обескислороженными растворами при комнатной температуре. Удаление кислорода воздуха осуществляли путем продувки раствора аргоном. В качестве донора электрона использовали сульфат двухвалентного железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), а в ка-



**Рис. 1.** Разностные спектры поглощения обескислороженного раствора тионина ( $1.2 \times 10^{-5}$  моль/л) в присутствии КБ7 ( $1 \times 10^{-4}$  моль/л) в фосфатном буфере (рН 6.86), измеренные через 1.2 мкс (1) и 90 мкс (2) после лазерного импульса. На вставке кинетика дезактивации триплетного состояния тионина в присутствии КБ7 ( $\lambda = 700$  нм).

честве акцептора – *n*-нитроацетофенон (*n*-НАФ) (Aldrich).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении лазерным импульсом обескислороженного раствора тионина имеют место кратковременные обратимые изменения в спектре поглощения красителя, обусловленные интеркомбинационным переходом в триплетное состояние и последующими реакциями тионина в триплетном состоянии [18]. Молекулы тионина в триплетном состоянии в отсутствие экзогенных доноров и акцепторов электрона вступают в окислительно-восстановительные реакции, продуктами которых являются одноэлектронно окисленная и одноэлектронно восстановленная формы тионина. В результате переноса электрона между двумя триплетными молекулами  ${}^3\text{ThH}^+$  (реакция 1) и/или между триплетной и невозбужденной молекулами  ${}^1\text{ThH}^+$  (реакция 2) образуются нейтральный радикал  ${}^2\text{ThH}^\bullet$  (одноэлектронно восстановленная форма) и дикатион радикал  ${}^2\text{ThH}^{2+}$  тионина (одноэлектронно окисленная форма). Нейтральный радикал при рН 3–7 присоединяет протон [20] с образованием катион радикала  ${}^2\text{ThH}_2^{+}$  (реакция 3)



На первом этапе работы исследовали влияние кукурбит[7]урилы на реакцию образования радикалов тионина в результате реакций дисмутации (1) и концентрационного тушения (2) молекул красителя в триплетном состоянии в отсутствие экзогенных доноров и акцепторов электрона. Исследования проводили в фосфатном буфере (рН 6.86), т.к. добавление кукурбит[7]урилы в раствор приводит к уменьшению значения рН раствора. Известно, что тионин образует с КБ7 комплекс внедрения состава 1 : 1 ( $\text{ThH}^+ @ \text{KB7}$ ) [16] (реакция 4)



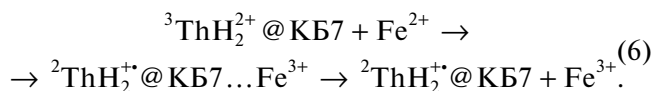
Комплексообразование приводит к изменению спектрально-кинетических свойств красителя. На рис. 1 (кривая 1) приведены разностные спектры триплет-триплетного (Т-Т) поглощения тионина в фосфатном буфере в присутствии КБ7, измеренные к различным моментам времени после лазерного возбуждения. Разностный спектр, измеренный через 1.2 мкс (кривая 1), относится к спектру триплет-триплетного поглощения тионина в комплексе  $\text{ThH}^+ @ \text{KB7}$  [18]. Разностный спектр поглощения, измеренный через 90 мкс (рис. 1, кривая 2) относится к поглощению полуокисленной ( $\lambda_{\text{макс}} = 490$  нм [20]) и полувосстановленной ( $\lambda_{\text{макс}} = 770$  нм [21]) форм тионина.

На рис. 2 приведены кинетические кривые дезактивации триплетного состояния тионина (короткоживущий компонент) и образования его полувосстановленной формы (долгоживущий компонент, “ступенька”) (а), а также кинетические кривые образования и гибели полуокисленной формы тионина (б) при различных концентрациях КБ7. Из рис. 2 следует, что с ростом концентрации КБ7 происходит, во-первых, изменение времени жизни молекул тионина в триплетном состоянии (а) и, во-вторых, увеличение выхода полувосстановленной (а) и полуокисленной (б) форм тионина. Следует отметить, что при концентрации КБ7 выше  $1 \times 10^{-4}$  моль/л кавитанд не оказывает влияния ни на время жизни молекул тионина в триплетном состоянии, ни на выход полуокисленной и полувосстановленной форм. Последнее свидетельствует о достижении максимальной концентрации комплексов  $\text{ThH}^+ @ \text{KB7}$  в результате смещения равновесия (4) в сторону  $\text{ThH}^+ @ \text{KB7}$ . Время жизни молекул свободного тионина в триплетном состоянии составляет 5 мкс и увеличивается до 20 мкс в комплексе  $\text{ThH}^+ @ \text{KB7}$ . При этом выходы полуокисленной  $\Delta A_{\text{окисл}}$  и полувосстановленной  $\Delta A_{\text{восст}}$  форм тионина в комплексе составляют 0.06 и 0.03 соответственно.

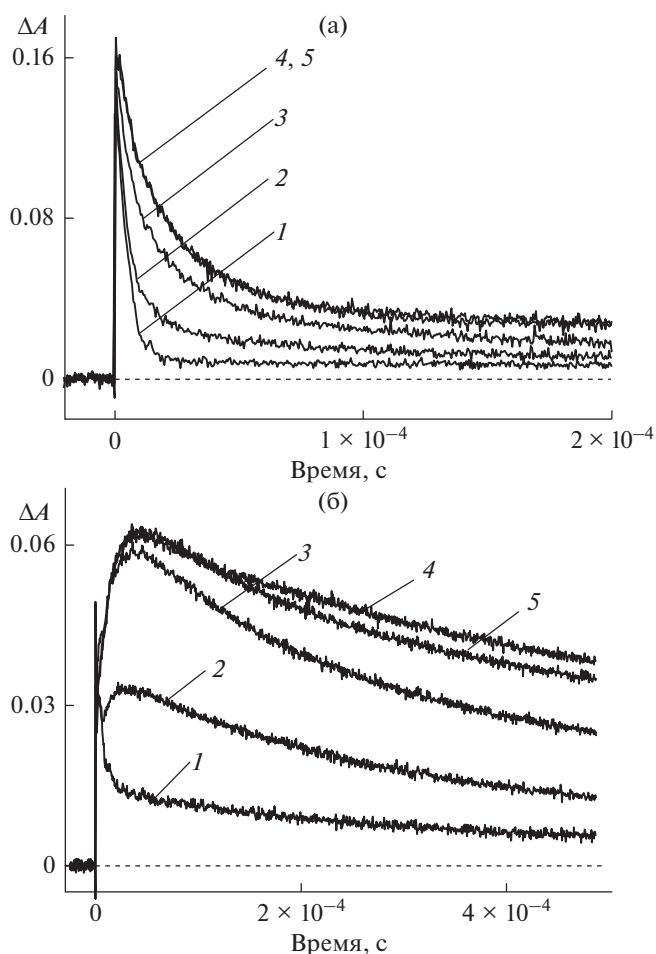
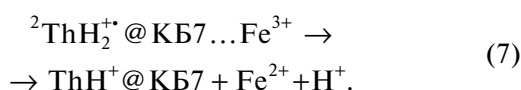
Таким образом, молекулы тионина в комплексе  $\text{ThH}^+ @ \text{KB7}$  в триплетном состоянии способны вступать в реакции (1) и (2) с образо-

ванием полуокисленной и полувосстановленной форм тионина.

На втором этапе работы исследовали влияние КБ7 на реакцию фотовосстановления тионина в триплетном состоянии ионами  $\text{Fe}^{2+}$  (реакция 5). Добавление КБ7 в водный раствор тионина приводит к снижению значения рН и протонированию триплетных молекул тионина (рК 6.3 [20]). Тионин в триплетном состоянии в протонированной форме ( ${}^3\text{ThH}_2^{2+}$ ) в комплексе с КБ7 вступает в реакцию восстановления (6)

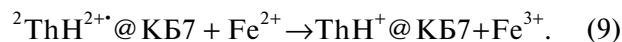


Исследования проводили при концентрации кукурбитурила, соответствующей условию максимального образования комплексов  $\text{ThH}^+ @ \text{КБ7}$ . Найденное значение константы скорости тушения триплетного состояния тионина ионами  $\text{Fe}^{2+}$  в отсутствие КБ7 составляет  $1.3 \times 10^8$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$  и уменьшается до  $2.7 \times 10^7$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$  в присутствии КБ7. На рис. 3 приведены кинетические кривые дезактивации триплетного состояния ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и образования полувосстановленной формы тионина в отсутствие и в присутствии КБ7. Из рис. 3 следует, что выход полувосстановленной формы красителя в комплексе с КБ7 заметно меньше по сравнению с выходом полувосстановленной формы свободного красителя. Наблюдаемые отличия могут быть обусловлены, во-первых, экранированием кукурбитурилом граничных орбиталей тионина, участвующих в переносе электрона, во-вторых, изменением величины окислительно-восстановительного потенциала при образовании комплексов включения, как это было установлено для комплексов производных ферроцена и метилвиологена с кукурбит[7]урилом [22–24]. Кроме того, уменьшение значения рН при добавлении КБ7 в водный раствор приводит к протонированию молекул тионина в триплетном состоянии и увеличению положительного заряда комплекса тионина с КБ7, что в свою очередь ослабляет электростатическое взаимодействие между комплексами и ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Уменьшение выхода полувосстановленной формы красителя может быть связано с преобладанием процесса геминальной рекомбинации в ион-радикальной паре  ${}^2\text{ThH}_2^{+} @ \text{КБ7} \dots \text{Fe}^{3+}$ , образующейся в реакции (6), над процессом ее диссоциации на исходные реагенты  $\text{ThH}^+ @ \text{КБ7}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (реакция 7)

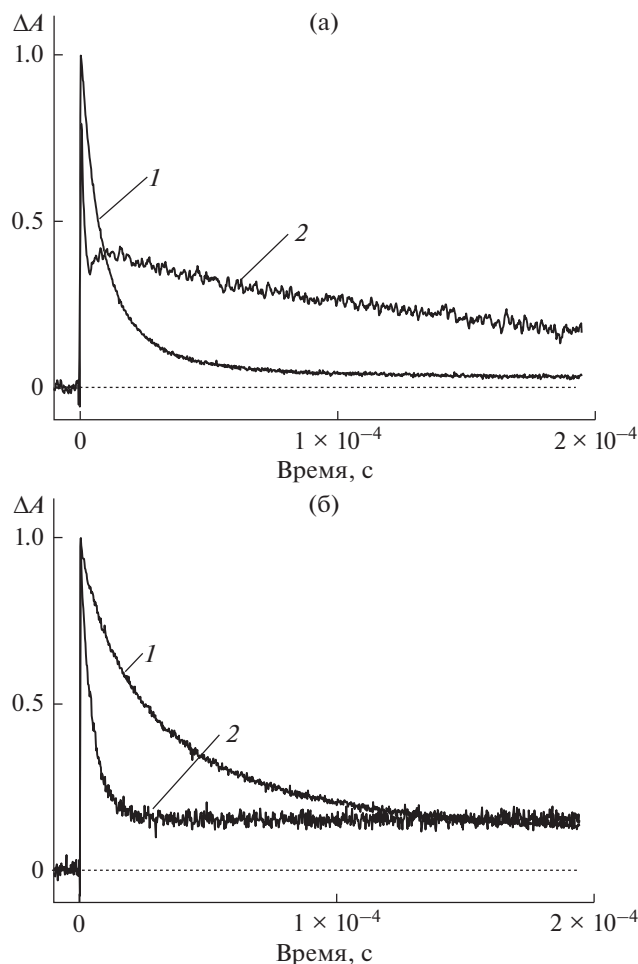


**Рис. 2.** Кинетические кривые дезактивации триплетного состояния и образования полувосстановленной формы ( $\lambda = 700$  нм) тионина ( $2 \times 10^{-5}$  моль/л) (а) и образования и гибели полуокисленной формы ( $\lambda = 480$  нм) тионина (б) при рН 6.86 в отсутствие (1) и в присутствии КБ7 в концентрации  $1 \times 10^{-5}$  (2),  $3 \times 10^{-3}$  (3),  $1 \times 10^{-4}$  (4),  $2.5 \times 10^{-4}$  моль/л (5).

В работе также исследовали влияние КБ7 на восстановление полуокисленной формы тионина ионами  $\text{Fe}^{2+}$  (реакции 8, 9)



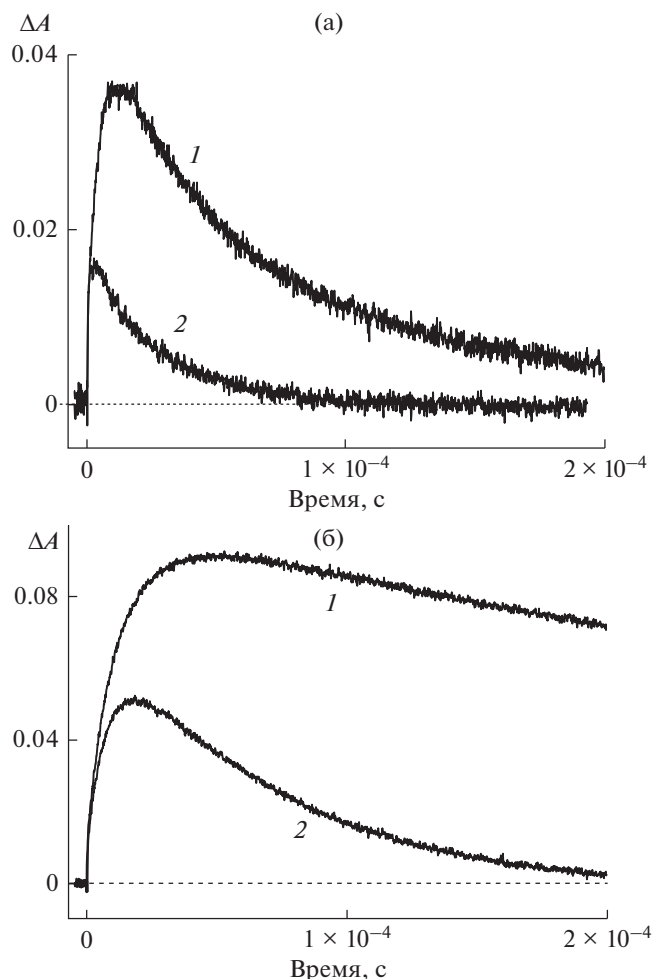
На рис. 4 приведены кинетические кривые образования и гибели полуокисленной формы тионина, измеренные в отсутствие и в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$ , а также в отсутствие и в присутствии КБ7. По данным кинетики гибели полуокисленной формы, измеренной в отсутствие и в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$ , были оценены константы скорости восстановления полуокисленной формы тионина ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Значения констант скоростей составляют  $2.5 \times 10^7$  и  $1 \times 10^7$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$  в отсутствие и в присутствии КБ7 соответственно. Обращает внима-



**Рис. 3.** Нормированные кинетические кривые дезактивации триплетного состояния тионина ( $3 \times 10^{-5}$  моль/л) и образования и гибели полувосстановленной формы тионина в отсутствие (1) и в присутствии (2)  $\text{FeSO}_4$  ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л). (а) – В отсутствие КБ7, (б) – в присутствии КБ7 ( $4 \times 10^{-4}$  моль/л).  $\lambda = 770$  нм.

ние, что время жизни полуокисленной формы в комплексе заметно больше по сравнению с временем жизни полуокисленной формы свободного тионина.

На третьем этапе работы исследовали влияние КБ7 на реакцию фотоокисления тионина *n*-нитроацетофеноном (*n*-НАФ). В работе не было обнаружено динамическое тушение триплетного состояния тионина *n*-нитроацетофеноном в концентрации меньше  $1 \times 10^{-3}$  моль/л как в отсутствие, так и в присутствии КБ7, что указывает на то, что реакция фотоокисления тионина *n*-нитроацетофеноном не имеет места. Однако было найдено, что *n*-НАФ ускоряет процесс гибели полувосстановленной формы тионина, протекающий с константой скорости  $1.7 \times 10^7$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$



**Рис. 4.** Кинетические кривые образования и гибели полуокисленной формы тионина в отсутствие (1) и в присутствии (2)  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ . (а) – В отсутствие КБ7, (б) – в присутствии КБ7. Концентрация тионина –  $5 \times 10^{-5}$ ,  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  –  $1 \times 10^{-3}$ , КБ7 –  $5 \times 10^{-4}$  моль/л.  $\lambda = 480$  нм.

## ВЫВОДЫ

1. Молекулы тионина в комплексе с кукурбит [7]урилом ( $\text{ThH}^+@\text{КБ7}$ ) в триплетном состоянии способны вступать в реакцию переноса электрона в отсутствие экзогенных донора и акцептора электрона с образованием полуокисленной и полувосстановленной форм тионина. Выход полуокисленной и полувосстановленной форм тионина в комплексе  $\text{ThH}^+@\text{КБ7}$  превышает выход полуокисленной и полувосстановленной форм свободного тионина.

2. Комплексообразование с кукурбит[7]урилом приводит к снижению константы скорости тушения триплетного состояния ионами  $\text{Fe}^{2+}$  в 5 раз и уменьшению выхода полувосстановленной формы красителя по сравнению со свободным красителем.

3. Кукурбит[7]урил уменьшает в 2.5 раза константу скорости восстановления полуокисленной формы тионина ионами  $Fe^{2+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части исследования фотопереноса электрона в присутствии экзогенных донора и акцептора электрона и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00183) в части исследования реакций дисмутации и концентрационного тушения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Passos M., Saraiva M., Lima J.* // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 668. № 1. P. 41.
2. *Mackay R.A., Lai W.Ch.* // *Colloids Surf. A.* 2005. V. 254. № 1–3. P. 115.
3. *Dong H., Zou F., Li H., Zhu H., Koh K., Yin Y., Chen H.* // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 267. P. 206.
4. *Lai G., Yin C., Tan X., Zhang H., Yu A.* // *Anal. Methods.* 2014. V. 6. № 7. P. 2080.
5. *Zhu L., Luo L., Wang Z.* // *Biosens. Bioelectron.* 2012. V. 35. № 1. P. 507.
6. *Коробов В.Е., Чибисов А.К.* // *Успехи химии.* 1983. Т. 52. Вып. 1. С. 43.
7. *Nicotra V.E., Mora M.F., Iglesias R.A., Baruzzi A.M.* // *Dyes Pigm.* 2008. V. 76. № 2. P. 315.
8. *Uddin F.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2000. V. 7. № 7. P. 1345.
9. *Bhowmik B.B., Mukhopadhyay M.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 1994. V. 78. № 2. P. 173.
10. *Lai W.C., Dixit N.S., Mackay R.A.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. № 22. P. 5364.
11. *Kramer H.E.A.* // *Photosensibilisierte Sauerstoffubertagung nach einem Redoxmechanismus: Das System Thionin, 18Allylthioharnstoff und Sauerstoff, Doctor Dissertation.* Stuttgart, 1970. 137 p.
12. *Hamai S.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000. V. 73. № 4. P. 861.
13. *Tong X.Q., Lo J.Q., Juan S., Gong Z.H.* // *Spectrosc. Spectral Anal.* 2007. V. 27. № 12. P. 2538.
14. *Sueishi Y., Mori H., Inazumi N.* // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2013. V. 75. № 1–2. P. 235.
15. *Xi Y.Y., Tang Q., Huang Y., Tao Z., Xue S.F., Zhu Q.J.* // *Spectrosc. Spectral Anal.* 2016. V. 36. № 6. P. 1809.
16. *Montes-Navajas P., Corma A., Garcia H.* // *Chem. Phys. Chem.* 2008. V. 9. P. 713.
17. *Атабекян Л.С., Авакян В.Г., Захарова Г.В., Чибисов А.К.* // *Химия высоких энергий.* 2018. Т. 52. № 2. С. 103
18. *Атабекян Л.С., Чибисов А.К., Алфимов М.В.* // *Химия высоких энергий.* 1997. Т. 31. № 5. С. 381.
19. *Захарова Г.В., Авакян В.Г., Маркелов В.П., Святославский Н.Л., Святославская Т.А., Чибисов А.К.* // *Химия высоких энергий.* 2015. Т. 49. № 6. С. 451.
20. *Kishore K., Guna S.N., Moorthy P.N.* / *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem Sci.).* 1987. V. 99. № 5–6. P. 351.
21. *Guna S.N., Moorthy P.N., Kishore K., Naik D.B., Rao K.N.* // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem Sci.).* 1987. V. 99. № 4. P. 261.
22. *Wang R., Yuan L., Macartney D.H.* // *Organometallics.* 2006. V. 25. P. 1820.
23. *Qiu Y., Kaifer A.E.* // *Isr. J. Chem.* 2011. V. 51. P. 830.
24. *Li W., Kaifer A.E.* // *Langmuir.* 2012. V. 28. № 42. P. 15075.