

УДК 535.371:544.522

ИНВЕРСИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ КОМПЛЕКСА ИОНА УРАНИЛА С D-ТРИПТОФАНОМ В ВОДНЫХ И МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. С. С. Остахов^{а, *}, Г. А. Масыгутова^а, С. Л. Хурсан^а

^аУфимский Институт химии УФИЦ РАН, просп. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

*E-mail: chemlum@anrb.ru

Поступила в редакцию 13.01.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Изучено тушение флюоресценции уранил-иона UO_2^{2+} и триптофана Trp при их селективном внутрикомплексном фотовозбуждении в водных и метанольных растворах. Определены константы Штерна–Фольмера для всех исследованных систем. Установлен статический механизм тушения ФЛ. Найдено, что в водных растворах наблюдается только внутрикомплексный фотоиндуцированный перенос электрона (ФПЭ) от Trp к UO_2^{2+} независимо от типа фотовозбуждения. При возбуждении UO_2^{2+} в комплексе $Trp \cdots UO_2^{2+}$ в среде CH_3OH наряду с ФПЭ наблюдается конкурирующий с ним межмолекулярный фотоиндуцированный перенос атома водорода от метанола на электронно-возбужденный ион уранила.

Ключевые слова: флюоресценция, уранил, триптофан, фотоиндуцированный перенос электрона, фотоиндуцированный перенос H-атома

DOI: 10.31857/S0023119321040094

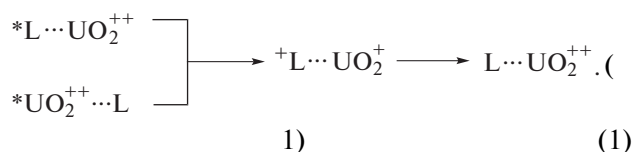
Спектроскопия и фотохимия соединений уранила, обладающего яркой люминесценцией и выраженной способностью к комплексообразованию с различными органическими лигандами, изучается уже более полутора веков [1, 2]. Для фотореакций $*UO_2^{2+}$ (* – наличие электронного возбуждения) доказано протекание процессов, определяющих двойственную природу электронно-возбужденного иона уранила [3]:

– внутримолекулярные реакции фотоиндуцированного переноса электрона (ФПЭ) от лиганда (L) на UO_2^{2+} ;

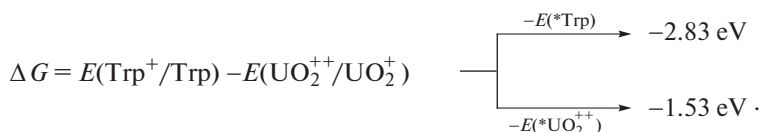
– межмолекулярные реакции фотоиндуцированного переноса атома водорода, которые, как правило, протекают по атомам кислорода уранил-иона и характерны, в частности, для реакций $*UO_2^{2+}$ со спиртами.

Если удастся селективно возбудить UO_2^{2+} и лиганд, которые люминесцируют в разных спектральных областях, то возможно исследование дезактивации возбужденных состояний за счет

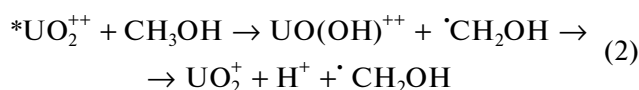
внутрикомплексного ФПЭ в сопряженных фотофизических процессах [4–8]:



Этому условию удовлетворяют прочные комплексы UO_2^{2+} с аминокислотами (константы устойчивости 10^6 – 10^9 M^{-1} [9]), в том числе с триптофаном (Trp) [10]. При селективном возбуждении компонентов комплекса $Trp \cdots UO_2^{2+}$ удачно сочетаются электронно-донорные свойства $*Trp$ с высокой окислительной способностью $*UO_2^{2+}$: стандартные окислительно-восстановительные потенциалы $E(Trp^+/Trp) = 1.13$ эВ [11], $E(UO_2^{2+}/UO_2^+) = 0.06$ эВ [12], $E(*UO_2^{2+}) = 2.6$ эВ [13], $E(*Trp) = 3.9$ эВ [14]. Легко увидеть, что при любом способе фотовозбуждения ФПЭ термодинамически вероятен (протекает с уменьшением энергии Гиббса):



С другой стороны, для фотохимических превращений $^*\text{UO}_2^{2+}$ характерны реакции радикального отрыва атома водорода от органических субстратов с пониженной прочностью С–Н связи. В частности, тушение возбужденного состояния $^*\text{UO}_2^{2+}$ алифатическими спиртами, в том числе метанолом, осуществляется в результате межмолекулярного отрыва Н-атома от молекулы спирта атомом кислорода уранил-иона [15]:



с последующим U(IV)/U(VI) диспропорционированием UO_2^+ .

Наблюдать конкуренцию двух каналов дезактивации в фотореакциях $^*\text{UO}_2^{2+}$ удается не часто [3]. Условия для этого можно создать при фотолюминесценции комплекса уранил-иона с триптофаном в среде органического растворителя. Таким образом, для изучения дуализма природы электронно-возбужденного иона уранила в настоящей работе исследовано тушение флюоресценции (ФЛ) $^*\text{UO}_2^{2+}$ и $^*\text{Трр}$ при их селективном внутрикомплексном фотовозбуждении в кислых водных и метанольных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40". Скорректированные спектры ФЛ записывали на спектрофлюориметре СМ-2203. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки ч. д. а. был использован без предварительной очистки. Интенсивности (I) люминесценции $^*\text{Трр}$ и $^*\text{UO}_2^{2+}$ измеряли на длинах волн эмиссии $\lambda_{\text{фл}} = 350$ и 510 нм соответственно. Время жизни τ ФЛ $^*\text{UO}_2^{2+}$ измеряли на импульсном лазерном флюориметре LIF-200. D-Триптофан марки ч.д.а. перекристаллизовывали из бидистиллированной воды и сушили под вакуумом. Для устранения гидролиза UO_2^{2+} растворы готовили в 0.01 М HClO_4 . Концентрированную хлорную кислоту (73.6%) перегоняли под вакуумом, чистоту проверяли спектрофотометрически ($A = 1$ при 220 нм, $l = 5$ см).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры поглощения и люминесценции Трр (рис. 1) и UO_2^{2+} (рис. 2) не перекрываются, что позволяет провести их селективное фотовозбуждение ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ и 415 нм соответственно) и исследовать процессы внутрикомплексной дезактивации $^*\text{UO}_2^{2+}$ и $^*\text{Трр}$ (1).

Уменьшение интенсивности (I_0/I) в максимумах ФЛ при селективном фотовозбуждении Трр (рис. 3) или UO_2^{2+} (рис. 4) в водных и метанольных растворах от концентрации тушителя [Q] (UO_2^{2+} или Трр соответственно) описывается уравнением Штерна–Фольмера: $I_0/I - 1 = K [Q]$, где K – константа тушения.

Известно, что устойчивость координационных соединений уменьшается с ростом диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителей, поскольку равновесие определяется конкуренцией процессов сольватации и комплексообразования. Можно ожидать, что следствием перехода от H_2O ($\epsilon = 78.3$ [12]) к менее полярному метанолу ($\epsilon = 32.63$ [12]) будет увеличение констант внутрикомплексного тушения ФЛ как $^*\text{UO}_2^{2+}$ триптофаном, так и $^*\text{Трр}$ уранил-нитратом. Однако как можно видеть из зависимостей на рис. 3 и рис. 4, а также значений констант Штерна–Фольмера, приведенных в табл. 1, ожидаемый эффект наблюдается только для тушения ФЛ $^*\text{Трр}$ уранил-ионом. Влияние растворителя на тушение ФЛ $^*\text{UO}_2^{2+}$ в CH_3OH (зависимость 1) и H_2O (зависимость 2) противоположно наблюдаемому для $^*\text{Трр}$.

Константа тушения флюоресценции $^*\text{Трр}$ уранил-ионом в 2.3 раза выше в CH_3OH , чем в H_2O , что естественно объяснить влиянием полярности растворителя на устойчивость комплексов $[\text{UO}_2^{2+} \dots \text{Трр}]$. Следует отметить, что спектры ФЛ $^*\text{Трр}$ (рис. 1) и оптического поглощения UO_2^{2+} (рис. 2) перекрываются, однако сенсibilизированное свечение последнего при тушении ФЛ $^*\text{Трр}$ уранил-ионом не наблюдается. Этот факт указывает на то, что дезактивация возбужденного состояния триптофана осуществляется не по механизму безызлучательного переноса энергии, а в результате внутрикомплексного переноса электрона (реакция (1)).

Тушение ФЛ $^*\text{UO}_2^{2+}$ триптофаном может протекать, как по динамическому межмолекулярно-

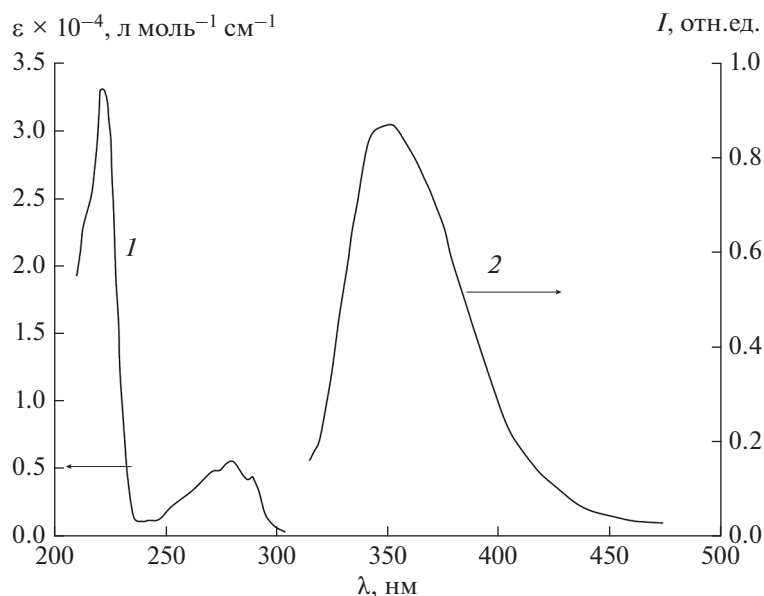


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и ФЛ (2) триптофана ($[Trp] = 10^{-4}$ моль/л, $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм, 0.01 М $HClO_4$, 298 К).

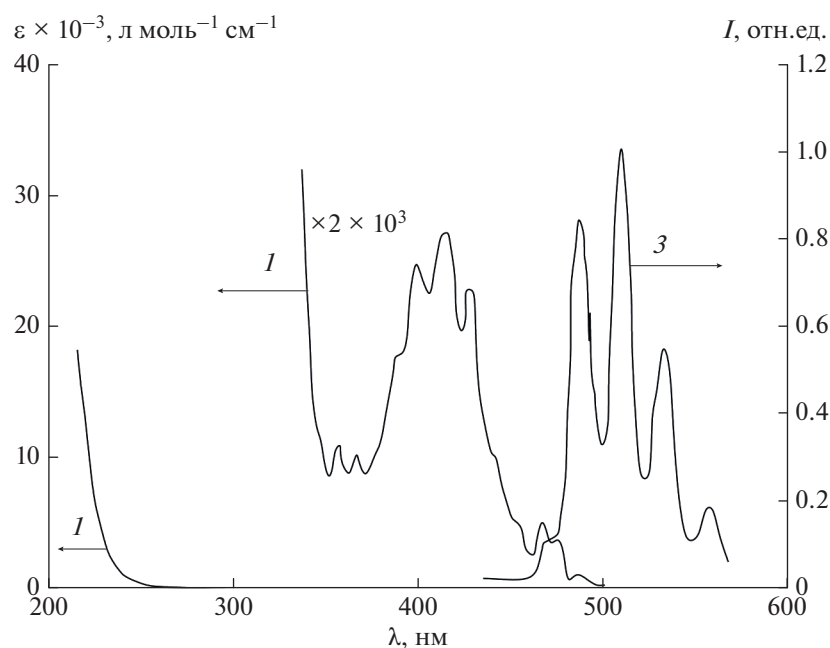


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и ФЛ (2) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($[UO_2^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л, $\lambda_{\text{возб}} = 415$ нм, 0.01 М $HClO_4$, 298 К).

му, так и по статическому внутрикомплексному механизму переноса электрона. На статический характер тушения ФЛ $*UO_2^{2+}$ указывает неизменность времени жизни $*UO_2^{2+}$ ($\tau = 21$ мкс, 0.01 М $HClO_4$, 298 К) в широком интервале концентраций

аминокислоты (10^{-4} – 10^{-3} М). Таким образом, константа тушения Штерна–Фольмера представляет собой эффективную величину, которая включает в себя константу устойчивости $K_{\text{уст}}$ комплекса $[UO_2^{2+} \dots Trp]$ и долю тушения по механизму ФПЭ (α) в общей совокупности процессов дезактива-

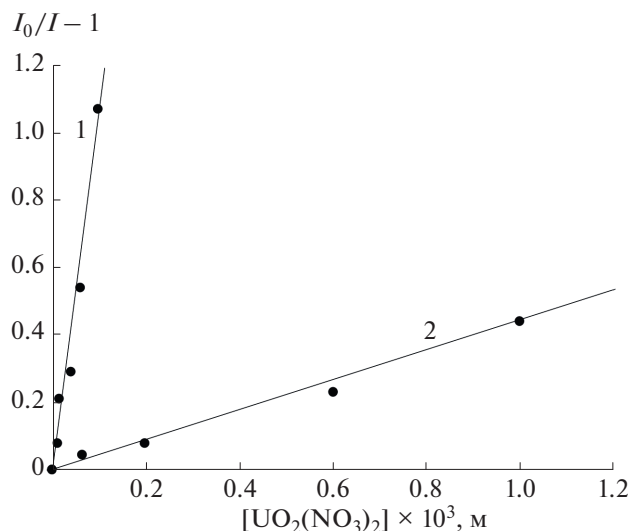


Рис. 3. Тушение ФЛ *Трп уранилом в растворах: 1 – CH₃OH, 2 – 0.01 М HClO₄ ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм, [Трп] = 10^{-4} моль/л, 298 К).

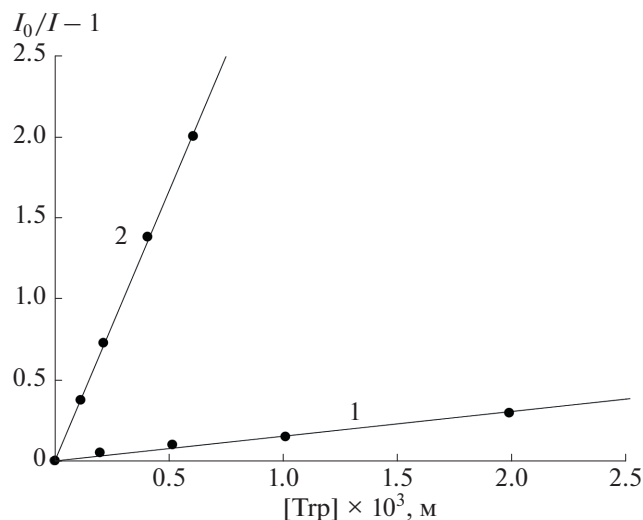


Рис. 4. Тушение ФЛ *UO₂²⁺ триптофаном в растворах: 1 – CH₃OH, 2 – 0.01 М HClO₄ ($\lambda_{\text{возб}} = 415$ нм, [UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O] = 10^{-2} моль/л, 298 К).

ции возбужденных состояний уранила $K \sim \alpha K_{\text{уст}}$ [16, 17].

Как следует из результатов эксперимента, тушение ФЛ *UO₂²⁺ триптофаном протекает с существенно большей эффективностью в воде, нежели в метаноле ($K(\text{H}_2\text{O})/K(\text{CH}_3\text{OH}) = 23$). В свете вышеизложенного, трудно представить, что этот эффект обусловлен значительным снижением константы устойчивости комплекса. По всей видимости, в метанольных растворах происходит значительное уменьшение величины α . Таким образом, наблюдаемая инверсия эффективности дезактивации возбужденного состояния комплекса [*UO₂²⁺...Трп] по сравнению с [UO₂²⁺...Трп] в водных и метанольных растворах может быть непротиворечиво интерпретирована с точки зрения двойственной природы электронно-возбужденного иона уранила. В водных растворах в обоих случа-

ях доминирует внутрикомплексный ФПЭ от Трп к UO₂²⁺ (реакция (1)). Этот же канал дезактивации сохраняется для [UO₂²⁺...Трп] и в среде метанола, в то время как для возбужденного состояния *UO₂²⁺ в CH₃OH имеет место конкуренция внутрикомплексный ФПЭ от Трп к UO₂²⁺ (реакция (1)). Этот же канал дезактивации сохраняется для [UO₂²⁺...Трп] и в среде метанола, в то время как для возбужденного состояния *UO₂²⁺ в CH₃OH имеет место конкуренция внутрикомплексного ФПЭ и межмолекулярного отрыва атома водорода от растворителя атомом кислорода уранил-иона (реакция (2)). Эффективность последнего процесса, по-видимому, выше, что обуславливает существенное снижение константы Штерна–Фольмера в CH₃OH по сравнению с водным раствором.

Несмотря на то, что константа тушения Штерна–Фольмера ФЛ водных растворов *UO₂²⁺ метанолом невысока, $K = 12 \text{ M}^{-1}$ [15], фотовосстановление *UO₂²⁺ в CH₃OH (реакция 2) протекает с высоким квантовым выходом (0.15 [15]). Сочетание этих факторов позволяет зарегистрировать конкуренцию ФПЭ и фотоиндуцированного отрыва Н-атома в метанольных растворах UO₂²⁺ и Трп, иллюстрирующую дуализм в реакционной способности электронно-возбужденного *UO₂²⁺.

Таблица 1. Константы тушения ФЛ *UO₂²⁺ ($\lambda_{\text{возб}} = 415$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 350$ нм) и *Трп ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 510$ нм) в водных и метанольных растворах

Тушение ФЛ	K, M^{-1}	
	H ₂ O	CH ₃ OH
[UO ₂ ²⁺ ...Трп]	430	1000
[*UO ₂ ²⁺ ...Трп]	3400	150

Погрешность определения константы тушения не превышает 10%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектрально-люминесцентные измерения выполнены на оборудовании ЦКП "Химия" УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП "Агидель" УФИЦ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН АААА-А20-120012090030-6 (номер 0246-2018-0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович Е., Белфорд Р. // Спектроскопия и фотохимия соединений уранила. М.: Атомиздат. 1968. С. 342.
2. Burrows H.D., Kemp T.J. // Chemical Society Reviews. 1974. V. 3. № 2. P. 139.
3. Бучаченко А.Л., Худяков И. В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 6. С. 1105.
4. Казаков В.П., Остахов С.С., Осина И.О., Алябьев А.С., Гайнетдинова С.Г., Ахмадеева Г.Х. // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 5. С. 399.
5. Казаков В.П., Остахов С.С., Осина И.О., Алябьев А.С., Гайнетдинова С.Г., Ахмадеева Г.Х. // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 5. С. 403.
6. Казаков В.П., Остахов С.С., Осина И.О., Алябьев А.С., Гайнетдинова С.Г., Ахмадеева Г.Х. // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 5. С. 406.
7. Ostakhov S.S., Kazakov V.P., Osina I.O. // Mendeleev Communication. 2009. V. 19. № 2. P. 113.
8. Казаков В.П., Остахов С.С., Осина И.О., Султанбаев М.В. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 4. С. 326.
9. Сергеев Г.М., Коршунов И.А. // Радиохимия. 1973. Т. 15. № 4. С. 621.
10. Patil S.S., Thakur G.A., Shaikh M.M. // International Scholarly Research Notices. 2011. V. 2011(Article ID 168539).
11. Meers P. // Biochemistry. 1990. V. 29. № 13. P. 3325.
12. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition / Edited by Lide D R. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000.
13. Balzani V., Bolletta F., Gandolfi M.T., Maestri M. // Bimolecular electron transfer reactions of the excited states of transition metal complexes. In: Organic Chemistry and Theory. Topics in Current Chemistry / Berlin, Heidelberg: Springer, 1978. V. 75.
14. Horrocks W.D., Bolender J.P., Smith W.D., Supkowski R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 25. P. 5972.
15. Matsushima R., Sakuraba S. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 21. P. 5421.
16. Барлтон Дж., Койл Дж. // Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир. 1978. С. 446
17. Паркер С. // Фотолуминесценция растворов / Под ред. Васильев Р.Ф.: М.: Мир, 1972. С. 510.