

УДК 535.379 + 544.57

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-3-23-28

**УСИЛЕНИЕ МЕЛАТОНИНОМ ИНТЕНСИВНОСТИ СОНОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БИПИРИДИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА РУТЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

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

Интенсивность многопузырьковой сонохемилюминесценции бипиридилного комплекса рутения(II) в водном растворе значительно (до 10 раз) усиливается в присутствии небольших количеств ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>) мелатонина, гормона эпифиза. Этот эффект объяснен генерацией мелатонином гидратированных электронов при сонолизе. Мелатонин, будучи амфифильным веществом, накапливается на границе раствор – кавитационный пузырек. Молекулы мелатонина на границе раздела фаз подвергаются ударной ионизации частицами с высокой кинетической энергией, образуясь в низкотемпературной плазме при схлопывании кавитационного пузырька. Имеет место и фотоионизация при поглощении мелатонином фотонов, испускаемых плазмой пузырька. Возникающие при этом свободные электроны гидратируются в растворе. Гидратированные электроны участвуют затем в реакциях с комплексными ионами рутения, увеличивая интенсивность возникающей в этих реакциях хемилюминесценции. Этот эффект может быть использован для обнаружения мелатонина в растворах по эффективному усилению сонохемилюминесценции комплекса  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , с пределом обнаружения –  $2 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>.

Ключевые слова: сонохемилюминесценция, бипиридилный комплекс рутения(II), мелатонин, гидратированный электрон.

**Введение.** При ультразвуковой кавитации в жидкости наряду с излучением света из парогазовых пузырьков, называемым сонолюминесценцией (СЛ), в ряде случаев наблюдается сонохемилюминесценция (СХЛ) – свечение, возникающее в жидкофазных реакциях, инициируемых продуктами сонолиза, поступающими из пузырьков в жидкость. Например, СХЛ сопровождается сонолиз водных растворов люминола [1], комплексов  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  [2, 3].

В водных растворах основными первичными продуктами многопузырькового сонолиза  $\text{H}_2\text{O}$ , поступающими из пузырьков в раствор, являются ОН и Н. В случае люминола многопузырьковая СХЛ инициируется первичным окислением этих соединений ОН радикалом. Ранее было показано [4], что мелатонин (N-acetyl-5-methoxytryptamine, MLT) ингибирует СХЛ люминола, и предложено использовать данный эффект для определения мелатонина в раство-

рах. Механизм ингибирования связан с известным антиоксидантным действием мелатонина, в частности с его способностью к связыванию двух ОН радикалов с образованием относительно стабильного конечного продукта – циклического 3-гидроксимелатонина. Причем скорость реакции мелатонина с гидроксильными радикалами близка к диффузионной [5]. Знание концентрации мелатонина в различных органах и тканях очень важно, и в настоящее время существуют множество методов его определения, тем не менее исследования в этом направлении не прекращаются.

В настоящей работе с целью выявления предполагаемого нового эффекта ингибирующего действия мелатонина на СХЛ и возможной разработки на этой основе метода его определения нами рассмотрено влияние мелатонина на сонохемилюминесцентную систему, содержащую бипиридилный комплекс рутения в водном растворе.

АБДРАХМАНОВ Айрат Маратович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
e-mail: abdrakhmanov@rambler.ru

ЯКШЕМБЕТОВА Луиза Рузилевна, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
e-mail: 07-luiza@mail.ru

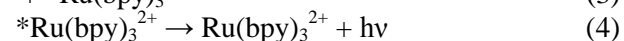
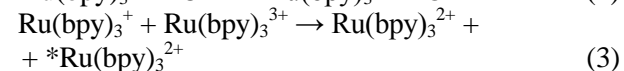
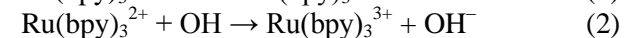
ГАРЕЕВ Булат Махмутович – к.ф.-м.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
e-mail: gareev-bulat@ya.ru

ШАРИПОВ Глюс Лябибович – д.х.н., Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
e-mail: glus@anrb.ru

**Экспериментальная часть.** Мелатонин,  $K_3[Fe(CN)_6]_3$  и  $Ru(bpy)_3Cl_2$  (Sigma Aldrich) использовались без дополнительной подготовки. Все растворы были свежеприготовлены растворением реагентов в бидистиллированной воде. Схема экспериментальной установки описана ранее [3]. Для сонолиза использовался ультразвуковой диспергатор фирмы ACE GLASS INCORPORATED (Ultrasonic Processor, 100 W), работающий на частоте 20 кГц, снабженный титановым волноводом с диаметром излучающей поверхности 6 мм и встроенным измерителем мощности ультразвука. Эксперименты были проведены при мощности 20 Вт. Ультразвуковые колебания через волновод передавались в заполненную жидкостью металлическую кювету, снабженную рубашкой для термостатирования, трубкой для подачи аргона и торцевым кварцевым окном для регистрации свечения. Стандартный объем жидкости – 15 мл. Температура в кювете поддерживалась термостатом на уровне  $10 \pm 2^\circ C$  и контролировалась термопарой. Спектры СХЛ регистрировались со спектральным разрешением  $\Delta\lambda = 10$  нм в диапазоне от 200 до 700 нм с помощью спектрофлуориметра «Aminco Bowman J4-8202», детектор – фотомножитель «Hamamatsu R3698». Все растворы насыщались аргоном в течение 30 минут до начала и во время сонолиза с регистрацией спектров многопузырьковой СХЛ. Время записи спектра составляло 2 мин. Спектры фотолуминесценции (ФЛ) и спектры поглощения регистрировались на спектрофлуориметре «Fluorolog-3» со спектральным разрешением  $\Delta\lambda = 2$  нм и спектрофотометре Shimadzu UV-1800 соответственно.

**Результаты и их обсуждение.** Сонохимические реакции, ведущие при многопузырьковом сонолизе водных растворов  $Ru(bpy)_3^{2+}$  к образованию электронно-возбужденных ионов  $*Ru(bpy)_3^{2+}$  и излучению света, представлены на схеме 1 [2].

**Схема 1. Механизм сонохемилюминесценции  $Ru(bpy)_3^{2+}$ .**



Ионы  $*Ru(bpy)_3^{2+}$  образуются в реакции диспропорционирования (3) с выходом, близким к 100 % [6]. Обнаруженное тушение свечения

$Ru(bpy)_3^{2+}$  акцепторами ОН (Г, этанол) подтверждает участие этого радикала в схеме СХЛ [2].

Мы предполагали, что как и в случае с люминолом [4], добавка мелатонина, ингибирующего ОН, приведет к гашению СХЛ  $Ru(bpy)_3^{2+}$ . Однако, как видно из рис. 1, было обнаружено аномальное усиление интенсивности СХЛ  $Ru(bpy)_3^{2+}$  в присутствии мелатонина до 10 раз. Максимум свечения наблюдается при  $[MLT] \sim 3 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>, дальнейшее увеличение концентрации мелатонина приводит к снижению интенсивности СХЛ комплекса рутения(II). При этом положение максимума 613 нм полосы свечения  $*Ru(bpy)_3^{2+}$  и ее форма в спектре СХЛ не изменяется (рис. 2, спектры 1 и 2). Учитывая низкую концентрацию реагентов в растворе, их проникновение внутрь кавитационных пузырьков маловероятно. Как показано в работе [7], проникновение добавок в кавитационные пузырьки при многопузырьковой кавитации, сказывающееся на интенсивности СЛ, происходит при концентрациях, по крайней мере  $> 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. Процессы активации СХЛ, вероятно, происходят либо на границе раздела газ – жидкость, т.е. на поверхности пузырьков, либо в объеме раствора вблизи пузырьков. Спектры фотолуминесценции водных растворов бипиридилного комплекса рутения при возбуждении вне полосы поглощения мелатонина ( $\lambda_{max} = 280$  нм) не меняются в присутствии этого гормона. Следует отметить, СХЛ комплекса рутения(II) наблюдается только в предварительно насыщенных аргоном растворах (не менее 30 минут). Это необходимо для удаления из раствора растворенного кислорода, эффективно реагирующего с атомом водорода (константа скорости реакции  $k = 2.1 \cdot 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [8]), участвующего в образовании интермедиата СХЛ –  $Ru(bpy)_3^+$ . Кислород также является тушителем возбужденных состояний  $Ru(bpy)_3^{2+}$  [6].

Аналогичный эффект увеличения интенсивности наблюдался в случае электрохемилюминесценции (ЭХЛ)  $Ru(bpy)_3^{2+}$ , а именно, присутствие микро- и миллимолярных концентраций мелатонина приводило к усилению ЭХЛ до 2.5 раз [9]. Авторы пришли к выводу, что причина этого эффекта состоит в поглощении молекул  $O_2$  продуктами окисления мелатонина в растворе, что предотвращает тушение  $*Ru(bpy)_3^{2+}$  растворенным кислородом. По-видимому, эти процессы и в нашем случае могут способствовать некоторому усилению СХЛ.

Однако они не могут объяснить увеличение интенсивности в 10 раз, тем более что в нашем случае перед сонолизом из растворов удалялись растворенные газы продуванием аргона.

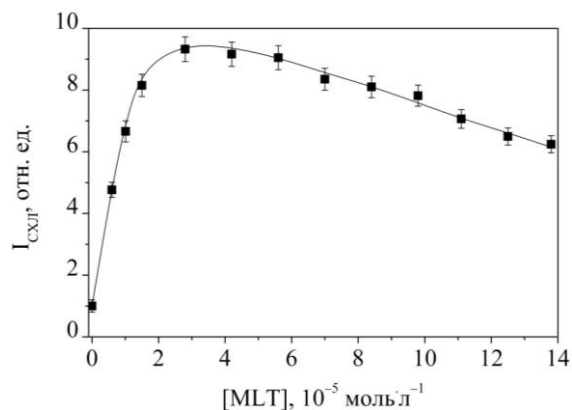
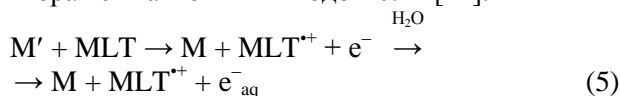


Рис. 1. Зависимость интенсивности СХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  при 613 нм (за вычетом фона сонолюминесценции воды) от концентрации мелатонина.  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>

Более вероятной причиной обнаруженного нами аномального эффекта усиления СХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  малыми ( $\sim 0.2\text{--}3$  мкмоль·л<sup>-1</sup>) добавками мелатонина является генерация гидратированных электронов при ударной ионизации молекул мелатонина частицами с высокой кинетической энергией, возникающими на стадии схлопывания кавитационного пузырька (реакция 5). Благодаря существованию липофильных и гидрофильных [10] молекулярных фрагментов, мелатонин проявляет свойства амфифильных соединений [11] и способен накапливаться на границе раздела фаз, т.е. на интерфейсе (поверхности) кавитационных пузырьков. Именно на интерфейсе пузырьков и происходит ударная ионизация молекул мелатонина «горячими» частицами ( $M'$ ), образующимися в пузырьковой низкотемпературной плазме. Ионы рутения(II), находящиеся преимущественно в объеме раствора, не препятствуют этому процессу. Образующиеся свободные электроны в растворе быстро гидратируются и участвуют затем в эффективных хемилюминесцентных реакциях с ионами рутения. Это и ведет к увеличению интенсивности СХЛ комплекса рутения(II). Известно также, что ионизация молекул мелатонина с образованием гидратированных электронов происходит и при фотолизе ( $\lambda = 248$  нм) в нейтральных растворах с квантовым выходом 0.22 [12].



Накопление молекул мелатонина на поверхностях кавитационных пузырьков, излучающих свет, подтверждается его заметной сонолюминесценцией, обнаруженной в работе [4] при рассмотрении влияния мелатонина на интенсивность и спектр МПСЛ воды. В присутствии мелатонина происходит смещение начала спектра СЛ в длинноволновую область из-за поглощения им УФ части спектра до 300–310 нм, и наблюдается характеристическое свечение MLT на участке 300–420 нм, которое налагается на континуум свечения воды. При этом поглощенная и излученная мелатонином части спектра примерно равны, несмотря на относительно невысокий квантовый выход люминесценции мелатонина 0.24. В случае обычного переизлучения, или сонофотолуминесценции (СФЛ), площадь излученной части должна была быть, по крайней мере, в четыре раза меньше площади поглощенной части спектра. Например, в спектрах СФЛ водных растворов хлорида церия, обладающего квантовым выходом люминесценции, равным единице, поглощенная и излученная ионом  $\text{Ce}(\text{III})$  части спектра равны [7]. По-видимому, накопление молекул мелатонина на поверхностях, излучающих свет кавитационных пузырьков, приводит к более эффективному их возбуждению и ионизации, как вследствие поглощения коротковолновой части спектра люминесценции пузырьков, так и при столкновениях с «горячими» частицами на границе пузырьков.

Снижение интенсивности СХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  с увеличением концентрации мелатонина свыше  $4 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup> (см. рис. 1) объясняется (все же имеющим место) ингибированием мелатонином радикалов  $\text{OH}$ , а также расходом гидратированного электрона в реакции  $\text{MLT} + e^-_{\text{aq}}$  с константой скорости  $4.2 \cdot 10^8$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [13].

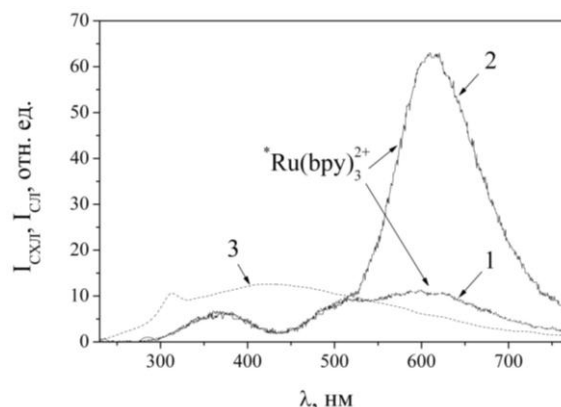
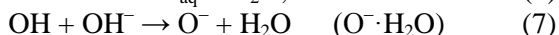
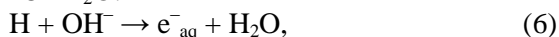


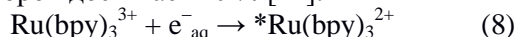
Рис. 2. Спектры СХЛ водных, насыщенных аргоном растворов  $10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  без мелатонина – (1) и в присутствии  $3 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup> мелатонина – (2). Спектр СЛ воды – (3)

Как показано в работе [3], участие гидратированного электрона в сонохимических реакциях приводит к значительному росту выхода возбужденных ионов  $*Ru(bpy)_3^{2+}$  и соответственно свечения при сонолизе водных растворов бипиридилного комплекса рутения(II). В цитируемой работе сонолиз указанных растворов проводили в щелочной среде ( $pH > 12$ ). В этих условиях первичные продукты многопузырькового сонолиза воды Н и ОН подвергаются конверсии (реакции 6 и 7) с образованием вторичных гидратированных продуктов  $e_{aq}^-$  и  $O^{\cdot-} \cdot H_2O$ :



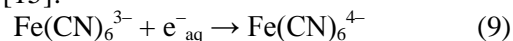
Эти продукты восстанавливают и окисляют ионы  $Ru(bpy)_3^{2+}$  до промежуточных  $Ru(bpy)_3^+$  и  $Ru(bpy)_3^{3+}$  соответственно, причем в случае  $e_{aq}^-$  восстановление происходит со скоростью в  $10^7$  раз большей, чем в нейтральных растворах, где наблюдается умеренное восстановление  $Ru(bpy)_3^{2+}$  только атомом Н (по реакции 1) [3]. Это приводит к значительному росту квазистационарной концентрации интермедиата  $Ru(bpy)_3^+$ . В случае  $O^{\cdot-} \cdot H_2O$  эффективность восстановления  $Ru(bpy)_3^{2+}$  мало изменяется по сравнению с аналогичным окислением радикалом ОН в нейтральных растворах (по реакции 2). В щелочных растворах наличие гидратированного электрона и увеличение концентрации интермедиата СХЛ  $Ru(bpy)_3^+$  ведет к увеличению скорости реакции диспропорционирования (4). Это обеспечивает пятикратное увеличение интенсивности СХЛ по сравнению с нейтральными растворами [3].

Генерация  $e_{aq}^-$  в системе  $Ru(bpy)_3^{2+} + MLT$  также приводит к усилению СХЛ в результате роста концентрации интермедиата  $Ru(bpy)_3^+$  и увеличения скорости ключевой для СХЛ реакции (4). Наряду с реакцией (4) дополнительный вклад в свечение, возможно, дает реакция восстановления (8), выход возбужденного продукта в которой достигает 40 % [14]:



Образование гидратированного электрона в водных растворах мелатонина при многопузырьковом сонолизе наглядно демонстрирует восстановление красной кровяной соли. В отсутствие мелатонина при сонолизе насыщенных аргоном водных растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$  изменение концентрации  $Fe(CN)_6^{3-}$  почти не происходит, что согласуется с данными работы [15]. При сонолизе растворов, со-

держащих  $3 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup> мелатонина, наблюдается снижение концентрации  $Fe(CN)_6^{3-}$ , как и в щелочных растворах в результате появления гидратированного электрона и реакции (9) [15]:



По данным рис. 3 (линия 2), в наших условиях скорость генерации гидратированного электрона при сонолизе составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-8}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Это значение в 5 раз ниже, чем полученное при сонолизе щелочных ( $0.3$  моль·л<sup>-1</sup> КОН) растворов кровяной соли, в которых  $e_{aq}^-$  генерируется в результате реакции (6). Более высокий выход свечения в присутствии мелатонина при этом можно объяснить следующим. При ударной ионизации адсорбированных на поверхности кавитационных пузырьков молекул мелатонина генерируются непосредственно электроны, быстро подвергающиеся сольватации и участвующие в быстрых редокс-реакциях (константы скорости порядка  $10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [3]) с ионами рутения в растворе. В случае щелочных растворов первичные продукты многопузырькового сонолиза (Н, ОН) поступают в раствор из кавитационных пузырьков. Гидратированные электроны образуются в растворе при конверсии Н в  $e_{aq}^-$  как вторичный продукт, скорость этого процесса относительно невелика  $k_6 = 1.8 \cdot 10^7$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [8, 15]. В результате, в первом случае локальная концентрация  $e_{aq}^-$  вблизи пузырьков, обеспечивающая интенсивную хемиллюминесценцию, оказывается выше, чем во втором случае, несмотря на меньшее количество генерируемых электронов. Механизм конверсии предопределяет более широкое пространственное распределение генерируемых электронов в окрестностях пузырьков и меньшую их локальную концентрацию.

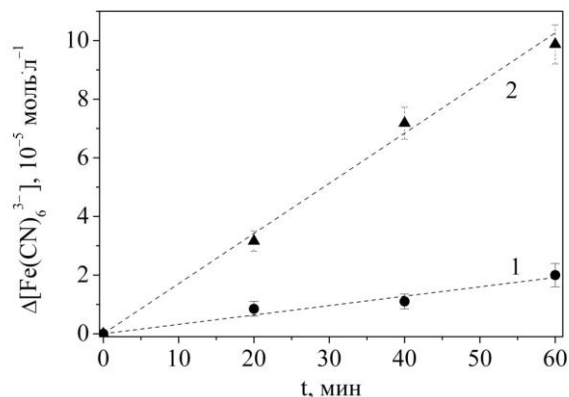


Рис. 3. Убыль  $Fe(CN)_6^{3-}$  при сонолизе насыщенного аргоном водного раствора  $2 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>  $K_3Fe(CN)_6$  – (1) и того же раствора в присутствии  $3 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup> мелатонина – (2)

Дополнительным аргументом в пользу появления и участия  $e^-_{aq}$  в реакциях в сонохемилюминесцентной системе  $Ru(bpy)_3^{2+} + MLT$  является влияние на интенсивность СХЛ селективных акцепторов гидратированного электрона, а именно – ионов  $Cd^{2+}$  и  $NO_3^-$ . Из-за отсутствия  $e^-_{aq}$  в продуктах сонолиза водных растворов  $Ru(bpy)_3^{2+}$  без добавок мелатонина эти акцепторы не влияют на интенсивность СХЛ, обусловленную только реакциями (1–3) (рис. 4, зависимости 1 и 2). В то же время ионы  $Cd^{2+}$  и  $NO_3^-$  значительно подавляют увеличение интенсивности СХЛ, наблюдаемое в присутствии добавок MLT (рис. 4, кривые 3 и 4).

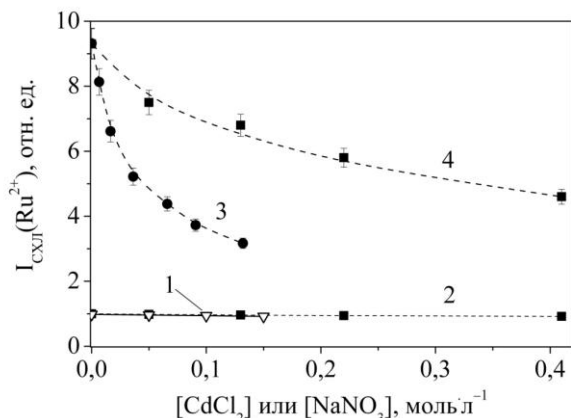


Рис. 4. Действие  $Cd^{2+}$  (1, 3) и  $NO_3^-$  (2, 4) на СХЛ водных, насыщенных аргоном растворов  $Ru(bpy)_3^{2+}$  без мелатонина (1, 2) и в присутствии  $3 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup> мелатонина (3, 4) соответственно.  $[Ru(bpy)_3^{2+}] = 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup> для всех растворов

**Заключение.** Интенсивность сонохемилюминесценции бипиридилного комплекса рутения(II) в насыщенных аргоном водных растворах значительно увеличивается (до 10 раз) при добавлении микромольных ( $\sim 0,2 \div 3 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>) концентраций гормона мелатонина. Рост интенсивности СХЛ в этой системе связан с накоплением амфифильных молекул MLT на поверхности кавитационных пузырьков и ударной ионизацией этих молекул частицами внутрипузырьковой низкотемпературной плазмы. Имеет место также фотоионизация мелатонина при поглощении фотонов, излучаемых пузырьковой плазмой. Генерируемые при этом гидратированные электроны участвуют в окислительно-восстановительных реакциях с участием  $Ru(bpy)_3^{2+}$ , что приводит к дополнительной генерации  $Ru(bpy)_3^+$  и росту скорости реакции диспропорционирования (4), в которой происходит генерация возбужденных комплексных ионов

$*Ru(bpy)_3^{2+}$ . Факт усиления СХЛ комплекса рутения(II) мелатонином может быть использован для его аналитического определения в растворах с концентрацией от  $2 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>.

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

## Литература

1. Wang J., Lai Y., Chen M., Jiang Z., Chen G. Kinetics of luminol sonochemiluminescence quenched by purines // *Luminescence*. 2013. V. 28. P. 102–107.
2. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R. Mechanism of multibubble sonochemiluminescence of  $Ru(bpy)_3^{2+}$  in neutral aqueous solutions // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 51. P. 395–398.
3. 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. P. 55–58.
4. Шарипов Г.Л., Хоролжав Р., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М., Тухатуллин А.А. Тушение мелатонином сонохемилюминесценции люминола в водном растворе // *Известия Уфимского научного центра РАН*. 2015. № 4. С. 44–47.
5. Horstman J. A., Wrona M. Z., Dryhurst G. Further insights into the reaction of melatonin with hydroxyl radical // *Biol. Chem.* 2002. V. 30. P. 71–382.
6. Kalyanasundaram K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues // *Coordination Chemistry Reviews*. 1982. V. 46. P. 159–244.
7. Шарипов Г.Л., Гайнетдинов Р.Х., Абдрахманов А.М. Сонолюминесценция водных растворов солей лантанидов // *Известия РАН. Сер. хим.* 2003. Т. 52. С. 1866–1871.
8. Madden K.P., Mezyk S.P. Critical review of aqueous solution reaction rate constants for hydrogen atoms // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2011. V.40. P. 023103–023103.
9. Roughton S., Richter M.M. Enhanced Electrogenerated Chemiluminescence of ruthenium and iridium coordination compounds using melatonin // *Inorg. Chim. Acta*. 2017. V. 454. P. 58–61.
10. Shida C.S., Castrucci A.M.L., Lamy-Freund M.T. High melatonin solubility in aqueous medium // *J. Pineal. Res.* 1994. V. 16. P. 198–201.
11. Блинов Л.М. Лэнгмюровские пленки // *УФН*. 1988. Т. 155. С. 443–480.

12. 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. P. 1568–1574.

13. Roberts J.E., Hu D.-N., Wishart J.F. Pulse radiolysis studies of melatonin and chloromelatonin // *J. Photochem. and Photobiol. B: Biol.* 1998. V. 42. P. 125–132.

14. 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. P. 9238–9240.

15. Dharmarathne L., Ashokkumar M., Grieser F. On the Generation of the Hydrated Electron during the Sonolysis of Aqueous Solutions // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. 2409–2414.

6. Kalyanasundaram K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues. *Coordination Chemistry Reviews*, 1982, vol. 46, pp. 159–244.

7. Sharipov G.L., Gaynetdinov R.Kh., Abdrakhmanov A.M. Sonoluminescence of aqueous solutions of lanthanide salts. *Rus. Chem. Bull.*, 2003, vol. 52, pp. 1969–1973.

8. Madden K.P., Mezyk S.P. Critical review of aqueous solution reaction rate constants for hydrogen atoms. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2011, vol. 40, pp. 023103–023103.

9. Roughton S., Richter M.M. Enhanced electrogenerated chemiluminescence of ruthenium and iridium coordination compounds using melatonin. *Inorg. Chim. Acta*, 2017, vol. 454, pp. 58–61.

10. Shida C.S., Castrucci A.M.L., Lamy-Freund M.T. High melatonin solubility in aqueous medium. *J. Pineal. Res.*, 1994, vol. 16, pp. 198–201.

11. Blinov L.M. Langmuir films. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1988, vol. 31, pp. 623–644.

12. He H., Lin M., Han Z., Muroya Y., Kudo H., Katsumura Y. The formation and properties of the melatonin radical: A photolysis study of melatonin with 248 nm laser light. *Org. Biomol. Chem.*, 2005, vol. 3, pp. 1568–1574.

13. Roberts J.E., Hu D.-N., Wishart J.F. Pulse radiolysis studies of melatonin and chloromelatonin. *J. Photochem. and Photobiol. B: Biol.*, 1998, vol. 42, pp. 125–132.

14. 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, vol. 94, pp. 9238–9240.

15. Dharmarathne L., Ashokkumar M., Grieser F. On the generation of the hydrated electron during the sonolysis of aqueous solutions. *J. Phys. Chem. A*, 2013, vol. 117, pp. 2409–2414.

### References

1. Wang J., Lai Y., Chen M., Jiang Z., Chen G. Kinetics of luminol sonochemiluminescence quenched by purines. *Luminescence*, 2013, vol. 28, pp. 102–107.

2. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R. Mechanism of multibubble sonochemiluminescence of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  in neutral aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.*, 2019, vol. 51, pp. 395–398.

3. Sharipov G.L., Abdrakhmanov A.M., Yakshembetova L.R. Activation of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  multibubble sonochemiluminescence in alkaline aqueous solutions by a hydrated electron. *Ultrason. Sonochem.*, 2019, vol. 53, pp. 55–58.

4. Sharipov G.L., Khoroljav R., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M., Tukhbatullin A.A. Single-bubble sonochemiluminescence in aqueous solution of bivalent ruthenium complex. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2015, no. 4, pp. 44–47. Available at: [http://sciencerb.ru/vyp/4\\_2015/44-47.pdf](http://sciencerb.ru/vyp/4_2015/44-47.pdf)

5. Horstman J.A., Wrona M.Z., Dryhurst G. Further insights into the reaction of melatonin with hydroxyl radical. *Biol. Chem.*, 2002, vol. 30, pp. 71–382.

## THE SONOLUMINESCENCE INTENSITY INCREASE OF Ru(II) BIPYRIDYL COMPLEX IN AQUEOUS SOLUTION BY MELATONIN

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

Institute Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
141, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

The intensity of tris-bipyridyl complex Ru(II) multibubble sonochemiluminescence in an aqueous solution is significantly increased (up to 10 times) in the presence of small amounts ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  M) of melatonin, the hormone of pineal gland. This effect is explained by the generation of hydrated electrons by melatonin during sonolysis. Melatonin, being an amphiphilic substance, accumulates at the interface between the solution and the cavitation bubble. Melatonin molecules at the phase boundary undergo shock ionization by particles with high kinetic energy, which are formed in a low-temperature plasma upon the collapse of a cavitation bubble. Photoionization also occurs when melatonin absorbs photons emitted by bubble plasma. The resulting free electrons are hydrated in solution. Hydrated electrons then participate in reactions with complexes of ruthenium ions, increasing the intensity of chemiluminescence arising in these reactions. The discovered effect can be used to detect melatonin in solutions by effectively enhancing the sonochemiluminescence of the  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  complex, with a detection limit of  $2 \cdot 10^{-6}$  M.

Key words: sonochemiluminescence, tris-bipyridyl complex Ru(II), melatonin, hydrated electron.