

Работа посвящена исследованиям гетерогенных систем фотосенсибилизированной фталоцианинами диссоциации воды солнечным светом, моделирующих фотосистему природного фотосинтеза. Оригинальные системы были предложены, реализованы и исследованы комплексом методов (масс-спектрометрия, спектроскопия поглощения и люминесценции, электронный парамагнитный резонанс, двойное лучепреломление и др.) при участии автора монографии. В дальнейшем эти системы были усовершенствованы в разных направлениях, в том числе с целью повышения квантового выхода.

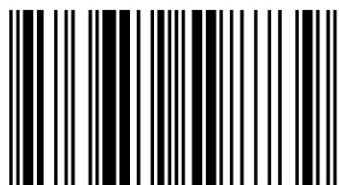


Александр Бармасов

**Александр Бармасов**

Александр Викторович Бармасов окончил физический факультет ЛГУ, учился в аспирантуре ЛГУ, работал на химическом факультете University of Toronto. В настоящее время – доцент физического факультета СПбГУ, а также РГГМУ и СПбГПМУ. Является автором свыше 130 научных работ, монографий и учебных пособий.

# **Фотохимические системы на основе фталоцианина, моделирующие фотосинтез**



978-3-659-59873-9

 **LAMBERT**  
Academic Publishing

## Содержание

Природный фотосинтез	2
Хлорофиллы	5
Фотодиссоциация воды, водородное топливо	9
Фотосенсибилизаторы диссоциации воды	11
Порфирины и фталоцианины	13
Гетерогенные модельные системы	20
Фотосенсибилизированная фталоцианином диссоциация воды на поверхности диоксида кремния	21
Масс-спектрометрическое исследование диссоциации воды, фотосенсибилизированной фталоцианинами	28
Спектральные характеристики модельной системы	29
Исследования спектров люминесценции модельной системы	32
Вычислительные исследования спектров	35
Исследование системы методом ЭПР	36
Модельные эксперименты для определения механизма фотосенсибилизированной фталоцианинами диссоциации воды	37
Механизм фотосенсибилизированной диссоциации воды в модельной системе фталоцианин–хинон	43
Применение катализаторов выделения водорода	46
Модельные системы на основе неводорастворимых порфиринов и водорастворимого полимера	47
Слои из хлорофиллов и фталоцианиновых красителей	48
Влияние внешнего магнитного поля на фотохимические реакции	55
Модельные системы на основе порфиринов и фталоцианинов, синтезированных внутри цеолитовых пор	57
Список литературы	59

*Памяти Михаила Евгеньевича Акопяна, Джеймса Гиллета (James E. Guillet), Алексея Елисеевича Грищенко, Валентина Ивановича Короткова, сэра Джорджа Портера (George Porter, Baron Porter of Luddenham) и Михаила Владимировича Сендюрёва, с которыми посчастливилось общаться и работать.*

## **Природный фотосинтез**

Практической целью фотохимического моделирования отдельных элементарных стадий природного фотосинтеза является аккумуляция солнечной энергии (энергии света) в простых химических соединениях, например, в молекулярном водороде, который может быть относительно дешёвым исходным сырьём в синтезе многих продуктов по известным технологическим схемам или просто топливом [71].

Природный фотосинтез, т. е. образование растениями, водорослями, бактериями сложных органических веществ из углекислого газа и воды за счёт лучистой энергии Солнца, является важнейшим биопроцессом, постоянно и в огромных масштабах происходящим на нашей планете [129]. Одним из продуктов фотосинтеза является кислород [42, 82]. Таким образом, фотосинтез обеспечивает возможность существования большинства видов жизни на Земле [55]. Животные существуют за счёт растений, которые преобразуют энергию Солнца в энергию химических соединений и кислород [15]. В результате фотосинтеза растительность земного шара ежегодно образует более 100 млрд. т органического веществ, усваивая при этом около 200 млрд. т  $\text{CO}_2$  и выделяя во внешнюю среду около 145 млрд. т свободного кислорода. Фотосинтез – единственный биологический процесс, который идёт с увеличением свободной энергии системы – почти все остальные биопроцессы осуществляются за счёт энергии, запасаемой в продуктах фотосинтеза. Количество энергии, ежегодно связываемой

фотосинтезирующими организмами океана и суши (около  $3 \cdot 10^{21}$  Дж), т. е. больше той энергии, которая используется человечеством. При этом энергия, получаемая сегодня человечеством при использовании всех видов ископаемого топлива, также когда-то была запасена в процессе фотосинтеза.

Исследование фотосинтеза началось работами Джозефа Пристли (Joseph Priestley) в 1770-80-х гг., который обнаружил факт выделения кислорода растениями. Позднее Ян Ингенхауз (Jan Ingenhousz) показал, что речь идёт именно о фотопроцессе, а Роберт Майер (Robert von Mayer) применил начала термодинамики к этому фотопроцессу, показав, что энергия солнечного света преобразуется в химическую энергию. В 1877 г. Вильгельм Пфеффер (Pfeffer) впервые назвал этот процесс природным фотосинтезом. Во 2-й половине XIX в. Климент Аркадьевич Тимирязев показал, что энергия солнечного света попадает в цепь фотохимических превращений через хлорофиллы (ранее выделенные Пьером Жозефом Пеллетье (Pierre Joseph Pelletier) и Жозефом Бьенеме Кавенту (Joseph Bienaimé Caventou), и разделённые хроматографически создателем хроматографии Михаилом Семёновичем Цветом), показав, что спектр действия фотосинтеза соответствует спектру поглощения хлорофилла, а интенсивность фотосинтеза увеличивается с увеличением интенсивности света [87].

В 1905 г. Фредерик Блэкман (Frederick Blackman) обнаружил, что фотосинтез состоит из быстрой световой реакции и более медленной – темновой. Биохимическое доказательство существования световой и темновой фаз были получены Робинот Хиллом (Robin Hill) лишь в 1937 г. В дальнейшем исследования этого важнейшего природного фотопроцесса развивались и продолжают до сих пор, открывая всё новые детали этого сложнейшего биопроцесса. С середины XX в. изучению фотосинтеза способствовало создание новых методов исследования (газовый анализ, изотопные методы, спектроскопия, электронная микроскопия, электронный парамагнитный резонанс и т.д.). Эти

методы позволили разработать представления о тонких механизмах участия хлорофилла в фотосинтезе, об окислительно-восстановительных реакциях фотосинтеза и о существовании двух фотохимических реакций фотосинтеза, о фотосинтетическом фосфорилировании, о путях превращения углерода, о механизме разложения воды [87, 123, 129].

Именно фотодиссоциация воды в процессе фотосинтеза с выделением кислорода и водорода и вызвала ещё один всплеск интереса не только к исследованию, но и к моделированию отдельных стадий фотосинтеза в конце XX в., т. к. позволила надеяться на получение достаточно дешёвого и экологически чистого источника энергии без значительного выброса вредных продуктов в окружающее пространство и без дополнительного нагрева Земли – водородного топлива, получаемого из воды под действием солнечного света [21, 87, 102]. Учитывая, что в год на излучение расходуется менее  $10^{-13}$  доли массы Солнца [129], его энергию можно считать практически неисчерпаемой. Солнечное излучение, падающее на Землю в течение года, эквивалентно 178000 ТВт, что в тысячи раз больше того количества энергии, которое ежегодно потребляется всем населением Земли [87]. Из этого объёма 30 % отражается обратно в космическое пространство, 50 % поглощается, превращаясь в тепло, и переизлучается. Оставшиеся 20 % расходуются на создание ветра, поддержание круговорота воды в природе и на фотосинтез, причём на последний приходится лишь 0,06 %.

Фотосинтез у разных организмов может протекать с использованием различных доноров, акцепторов электронов и водорода. В реакциях фотосинтеза у высших зелёных растений и водорослей донором водорода и источником выделяемого кислорода служит вода, а основным акцептором атомов водорода и источником углерода – углекислый газ. Ни углекислый газ, ни вода непосредственно не могут поглощать солнечный свет, доходящий до поверхности Земли, т. к. полоса поглощения воды лежит в области 195 нм, а земная атмосфера

задерживает весь свет с длиной волны короче 300 нм, т. е. с энергией выше 95 ккал/Эйнштейн [16]. Посредником во взаимодействии этих соединений с квантами служит хлорофилл. Для фотосинтеза было бы достаточно поглощения энергии 3 фотонов красной области спектра на молекулу  $\text{CO}_2$  (или на выделение молекулы  $\text{O}_2$ ). Однако в окислительно-восстановительной реакции от воды к  $\text{CO}_2$  должны быть перенесены 4 электрона (причём перенос каждого из них осуществляется в ходе двух последовательных фотореакций). Поэтому квантовый расход при оптимальных условиях составляет 8-12 фотонов на молекулу  $\text{O}_2$  (в экспериментах установлено, что квантовый выход природного фотосинтеза колеблется в пределах  $0,08 \div 0,11$  [2, 79, 87, 88, 90, 102, 114, 119, 122, 129]), а максимальная эффективность преобразования энергии красного света – около 30 %. В реальных условиях вследствие неполного поглощения света, энергетических затрат на дыхание и других потерь, а также ограниченности вегетационного периода эффективность усвоения солнечной энергии растениями в умеренных широтах обычно не выше 0,5-1,3 %.

## Хлорофиллы

В природных системах фотосинтеза хлорофилл, являющийся одним из основных пигментов зелёных листьев высших растений, поглощает световую энергию в видимой области спектра и начинает цепь преобразования энергии света в энергию химических связей [87, 90, 102, 120]. Хлорофиллы – производные ароматического порфирина, пиррольные пентакольца в котором образуют плоскую макроциклическую структуру, а азоты пиррольных колец координационно связаны с ионом  $\text{Mg}^{2+}$ .

Порфирины – широко распространённые в живой природе пигменты, в основе молекулы которых лежит порфин – структура из четырёх колец пиррола (Рис. 1).

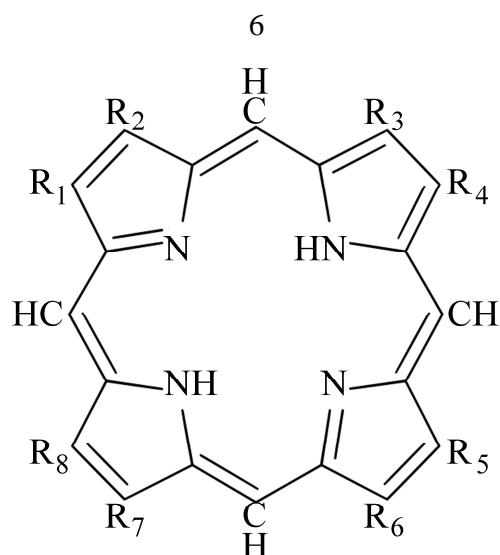


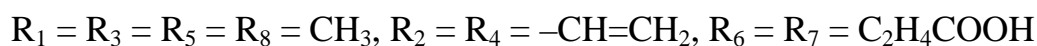
Рис. 1. Структурная формула порфина

Природные порфирины различаются заместителями (R), среди которых наиболее распространены метильная ( $\text{CH}_3$ ), этильная ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ), винильная ( $\text{CH}=\text{CH}$ ) группы, остатки уксусной ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ) и пропионовой ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$ ) кислот.

Порфирин:



Протопорфирин (PP):



Уропорфирин:



Наиболее важны биологически комплексы порфиринов с металлами Fe и Mg. Так, переносящие кислород красные пигменты крови и мышц – гемоглобин и миоглобин – содержат Fe-порфириновый комплекс – гем.





В электронном спектре *Chl a* проявляются полосы поглощения с максимумами (в скобках указаны значения молярного коэффициента поглощения  $\epsilon$ ): 410 нм ( $7,6 \cdot 10^{-4}$ ), 430 нм ( $11,8 \cdot 10^{-4}$ ), 516 нм ( $1,5 \cdot 10^{-4}$ ), 534 нм ( $0,4 \cdot 10^{-4}$ ), 578 нм ( $0,8 \cdot 10^{-4}$ ) и 662 нм ( $9,0 \cdot 10^{-4}$ ). Так, в растворах *Chl a* в эфире максимумы основных полос электронного поглощения расположены при 430 нм (полоса *Sore*) и 662 нм ( $\pi$ - $\pi^*$ -переход). Кроме того, имеются менее интенсивные полосы, максимумы которых находятся при 410 и 578 нм. В электронном спектре *Chl b* присутствуют полосы поглощения: 430 нм ( $5,7 \cdot 10^{-4}$ ), 455 нм ( $15,9 \cdot 10^{-4}$ ), 549 нм ( $0,6 \cdot 10^{-4}$ ), 595 нм ( $1,2 \cdot 10^{-4}$ ), 644 нм ( $5,6 \cdot 10^{-4}$ ) [82] (Рис. 3).

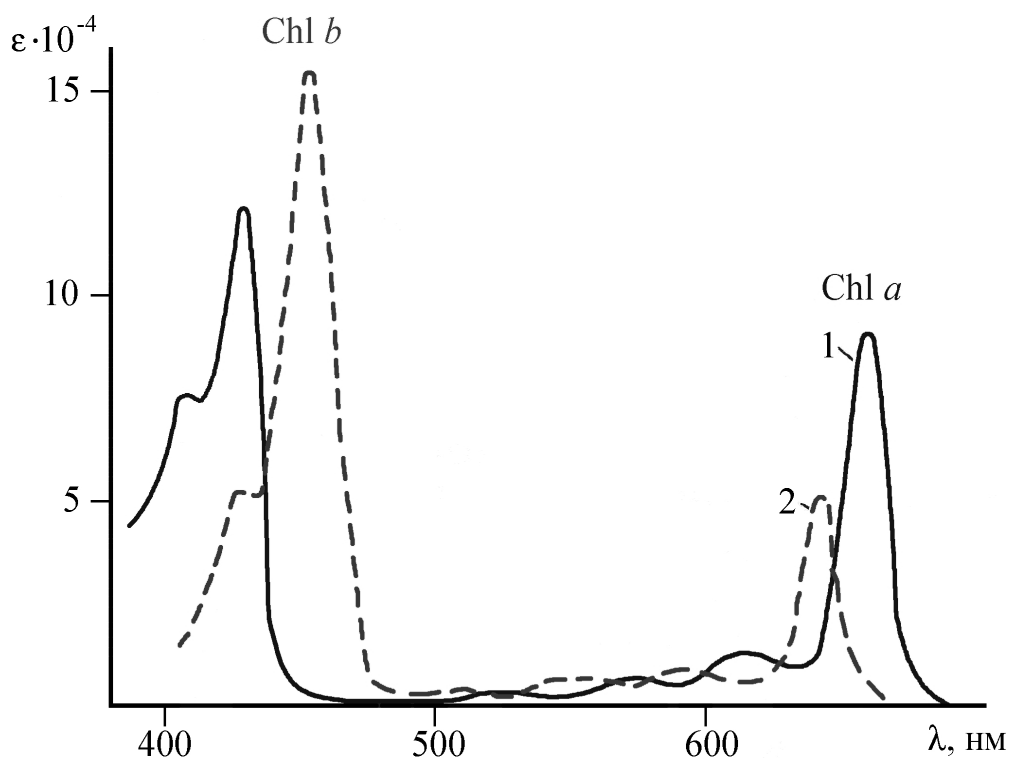


Рис. 3. Электронные спектры поглощения *Chl a* (1) и *Chl b* (2) [75, 90]

Опубликованы данные, указывающие, что самые коротковолновые формы с максимумами около 660-670 нм – это агрегаты малой величины – димеры, тримеры. Величина агрегатов и плотность упаковки молекулы в них должна

возрастать по мере сдвига в длинноволновую сторону. Самые длинноволновые формы (поглощающие за 700-720 нм) являются, по-видимому, полимерными или квазикристаллическими [75].

В данной работе не ставится задача рассмотреть процесс природного фотосинтеза в деталях – этому посвящены многочисленные классические работы по фотосинтезу [39, 87, 122, 123, 125, 129 и др.]. Важно лишь подчеркнуть, что при поглощении света молекулы светособирающей антенны (*Chl b*) переходят в возбуждённое состояние, которое путём миграции энергии передаётся на молекулу *Chl a*, находящуюся в реакционном центре. Эффективность передачи энергии обусловлена близким расположением молекул, а также наличием нескольких агрегированных форм *Chl a*, участвующих в формировании реакционных центров и образующих нисходящую лестницу энергетических уровней. В реакционном центре происходит основной акт фотосинтеза – разделение зарядов с последующим образованием первичного окислителя и первичного восстановителя. Существуют два типа центров, один из которых включён в пигментную фотосистему I (PS I), а другой – в фотосистему II (PS II). В фотореакции, связанной с разложением воды, участвует PS II: пигментом её центра служит *Chl a* с максимумом поглощения 680 нм, гипотетическим первичным восстановителем (вероятно, цитохром), а первичным окислителем – сложный комплекс Z. Возбуждение пигментной молекулы центра P680 сопровождается разделением зарядов и образованием окисленного  $Z^+$ , который участвует в окислении воды и выделении  $O_2$ .

### **Фотодиссоциация воды, водородное топливо**

Итак, среди альтернативных источников энергии использование солнечной энергии через фотолиз воды с выработкой водородного топлива, экологическая

чистота которого несомненна [13, 133] (единственными загрязняющими веществами при сгорании водорода в атмосфере являются оксиды азота, содержание которых может быть уменьшено до очень малых величин), занимает особое место [43, 87, 120, 129].

Водород как энергоноситель имеет существенные преимущества перед электричеством: его можно накапливать и выгоднее транспортировать (передача водорода на расстояние 100 км на 20 % дешевле передачи электричества, при расстоянии 1600 км – уже в 2 раза дешевле, а при распределении потребителям – в 5 раз). При этом газопроводы требуют гораздо меньше отчуждения полезных земель по сравнению с ЛЭП. Благодаря относительно невысокой вязкости водорода возможно трёхкратное увеличение объёмов его передачи в единицу времени по сравнению с природным газом в уже существующих (или аналогичных) газопроводах; его можно хранить в наземных и подземных ёмкостях, причём в качестве подземных ёмкостей могут применяться выработанные месторождения или пустоты соляных куполов [102, 115]. Более того, так как транспортирование водорода по трубопроводам дешевле передачи электроэнергии по проводам (особенно с учётом стоимости системы и срока её службы), то водородные производства можно располагать в наиболее удобных местах, например в пустынях, так как потребности в воде при этом малы – они эквивалентны 2-3 см осадков в год.

Количество научных работ по этой теме непрерывно растёт, однако до сих пор крайне незначительно количество работ, содержащих достоверные данные о создании фотокаталитических систем полного цикла разложения воды под действием солнечного света. Известны системы, осуществляющие одноэлектронное окисление (восстановление) воды. Их недостатком является коротковолновая «красная» граница действующего света. Системы, работающие в более длинноволновой области, должны образовывать в первичном

фотохимическом акте достаточно сильные одноэлектронные окислители и восстановители. Большинство таких систем включают в себя расходуемые компоненты, что существенно ухудшает экономичность и технологичность таких процессов. Необходимыми компонентами таких систем являются специальные катализаторы выделения водорода. Важно отметить, что подавляющее большинство систем представляют собой гомогенные системы или сложноорганизованные гетерогенные системы (типа везикул).

Диссоциация молекулы воды, как диссоциация любого устойчивого соединения, является эндотермическим процессом. Теоретически температура разложения воды должна быть очень велика ( $\sim 4000\div 5000$  К) [115]. Из других расчётов [44, 94] следует, что диссоциация воды начинается уже при 3500 К, а полная диссоциация наступает при температуре  $\sim 4000$  К.

С электрохимической точки зрения диссоциация воды на  $H_2$  и  $O_2$  представляет собой четырёхэлектронный процесс с разностью электродных потенциалов 1,23 В и свободной энергией 113,4 ккал/моль при 25 °С.

### **Фотосенсибилизаторы диссоциации воды**

Очевидно, что обязательным элементом любой системы для фотохимического разложения воды под действием длинноволнового УФ- или видимого света должен быть фотосенсибилизатор или фотокатализатор [58]. Фотосенсибилизатор – вещество, смещающее спектральную область светочувствительности химических соединений (обычно в более длинноволновую область). Фотокатализатор – вещество, индуцирующее при поглощении света химические превращения участников реакции, многократно вступая с ними в химические взаимодействия и регенерируя свой состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий [101].

Анализ многочисленных экспериментальных данных показывает, что в подавляющем большинстве случаев одни и те же вещества при подходе с физической точки зрения могут быть названы фотосенсибилизаторами, а с химической – фотокатализаторами [107], поэтому в дальнейшем в данной работе фотокаталитические и фотосенсибилизированные процессы разделяться не будут.

Детальный анализ молекулярных фотокаталитических систем, основанных на воспроизведении схемы природного фотосинтеза, приведён в многочисленных обзорах.

Фотосенсибилизаторы и фотокатализаторы, участвующие в процессе разложения воды с выделением молекулярного водорода должны отвечать ряду требований: иметь интенсивное поглощение в солнечном диапазоне длин волн; обладать способностью к обратимым окислительно-восстановительным превращениям с достаточным редокс-потенциалом; быть термо- и фотостойкими [1].

Под влиянием фундаментальных работ Александра Николаевича Теренина (см., например, [124]) было показано, что первичный процесс трансформации энергии света при фотосинтезе не специфичен только для хлорофилла, он свойствен многим красителям. Заметный квантовый выход окислительно-восстановительных реакций природного фотосинтеза наблюдается при возбуждении красителя в полосах переноса заряда, при этом следует учитывать соотношение редокс-потенциалов донора, акцептора и сенсибилизатора, поэтому для фотодиссоциации воды подходят те фотосенсибилизаторы, формальный редокс-потенциал которых в возбуждённом состоянии достаточен для образования молекул водорода или кислорода из воды.

Тетрапиррольные пигменты уникальны благодаря целому комплексу физико-химических, спектральных и полупроводниковых свойств, что делает их

крайне перспективными для практического применения во многих направлениях. Оптические спектры растворов, твёрдых плёнок и монокристаллов тетрапиррольных пигментов определяются состоянием агрегации молекул пигмента [58, 90, 124]. При этом возможность существования различных агрегатов тетрапиррольных пигментов [124], обладающих специфическими физическими свойствами, усложняет разработку устройств, использующих уникальные свойства таких пигментов [82].

### **Порфирины и фталоцианины**

Наиболее перспективными в качестве фотокатализаторов (фотосенсибилизаторов) представляются порфирины, фталоцианины (Pc) и их металлокомплексы [14, 38], являющиеся синтетическими аналогами природных хлорофиллов [25].

Среди порфиринов особый интерес представляют безметалльные порфирины и порфирины переходных металлов (Zn, Mg, Al, Cd) [14, 37, 90, 92]. Синглетно-возбуждённые молекулы порфиринов имеют очень маленькие времена жизни (1-10 нс и ~1 нс для порфиринов переходных и безметалльных металлов соответственно), поэтому для их участия в реакциях с донором или акцептором электрона необходимы весьма высокие концентрации последних. Это ограничивает возможность использования синглетно-возбуждённых молекул порфиринов в качестве эффективных фотосенсибилизаторов (если только не пытаться структурно организовать процесс, создав подобие реакционного центра природного фотосинтеза). Окислительно-восстановительные свойства многих порфиринов и фталоцианинов (и их металлокомплексов), а также их электронно-возбуждённых состояний в ряде случаев вполне удовлетворительны для их использования в реакциях разложения воды [14, 37, 111, 117].

Ион-радикальная пара порфирин–хинон была применена в системе, преобразующей солнечную энергию в электрическую и до некоторой степени моделирующей природный процесс фотосинтеза [101]. В органической фазе (дихлорэтан) были растворены помимо солей, создающих электропроводность, протопорфирин (PP) и бензохинон (Q). Поглощая фотон, молекула PP обретала дополнительную способность отдать электрон хинону. Образовывалась пара противоположно заряженных ион-радикалов. Вблизи границы раздела жидкостей часть анион-радикалов  $Q^{\bullet-}$ , хорошо растворимых в воде, успевала перейти в неё. Катион-радикалы  $PP^{\bullet+}$  оставались в органическом слое. В результате через границу тёк фототок, появлялась фотоЭДС (до 250 мВ), сравнимая по величине с ЭДС полупроводниковых фотоэлементов.

В начале 1980-х гг. Энтони Харриман (Anthony Harriman) и Джордж Портер (George Porter, Baron Porter of Luddenham) предложили для моделирования PS II природного фотосинтеза гомогенную систему, состоящую из порфирина марганца, хинона и воды [14, 23, 24]. Квантовый выход такой системы был невысок, в том числе и из-за аннигиляции фотонов – не все фотоны, которые улавливает фотохимическая система, могут быть преобразованы в энергию требуемого типа – часть фотонов начинает активировать цепочки фотохимических превращений, которые в итоге приводят к разрушению модельной системы. В природном фотосинтезе эта проблема решается за счёт сбора света с помощью особых «антенн», представляющих сложную структуру с участием молекул *Chl b*), поглощающих фотоны и направляющих их энергию к реакционному центру. Моделирование таких природных антенн с помощью фотосенсибилизаторов является непростой задачей из-за сложной структуры молекул-моделей. В данной работе не ставится задача проанализировать создание искусственных светособирающих антенн, но две попытки стоит отметить.

Моделированию «антенного эффекта» природного фотосинтеза полимерными молекулами посвящён цикл работ, выполненных под руководством Джеймса Гиллета (James E. Guillet) в Университете Торонто (см. например [32-35, 45, 48]). Синтезированный в данной группе полимер poly (sodium styrenesulfonate-co-2-vinylnaphthalene) (PSSS-VN) имеет определённые уникальные свойства, связанные с его поведением в водных растворах.

Исследователи из групп Э. Харримана из Университета Ньюкасла и Рэймонда Цисселя (Raymond Ziessel) из Университета Страсбурга разработали синтетическую светособирающую систему, используя пиреновые и борсодержащие (Bodipy) красители, которые быстро конвертируют ультрафиолетовое излучение в красный свет, не давая образоваться реакционноспособным интермедиатам в высокоэнергетическом состоянии, которые обычно участвуют в фотолитической деградации системы [52].

Фталоцианины (Pc) имеют некоторые преимущества перед порфиринами в модельных системах – в первую очередь из-за комплекса уникальных свойств, как правило, отсутствующих у других красителей [28, 124]: чрезвычайно высокие термо-, фото- и химическую стойкости [103], способность подобно неорганическим соединениям быть сублимированными без разложения. Кроме того, фталоцианиновые красители являются органическими полупроводниками с высокой светочувствительностью.

Фталоцианиновые красители – тетраазобензопорфирины, родственные порфиринам, – производные тетрабензотетраазопорфирина (29H, 31H-фталоцианина  $C_{32}H_{18}N_8$  – Рис. 4) и его комплексные соединения с металлами.



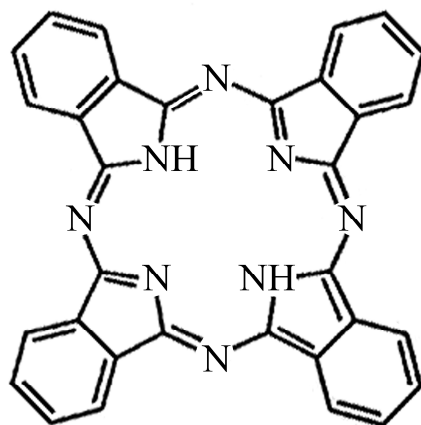


Рис. 4. «Безметалльный» или «свободный» 29*H*, 31*H*-фталоцианин H<sub>2</sub>Pc

Центральные фрагменты фталоцианиновых красителей и биологических пигментов – гемоглобина и хлорофилла имеют сходное строение [36, 131]. Фталоцианины отличаются наличием характерных спектров поглощения и флуоресценции в красной области спектра, способностью к обратимым окислительно-восстановительным реакциям (фталоцианин может быть как акцептором, так и донором электрона в зависимости от свойств окружающих молекул). Сродство к электрону Pс ~1,3 эВ, потенциал ионизации ~4,9÷5,1 эВ [110].

Вместе с тем, слабая растворимость фталоцианинов в большинстве растворителей препятствует их использованию в определённых областях. Так, из-за того, что фталоцианины сложно вводить в полимеры для получения однородных прозрачных сред, они практически не используются для окраски полимеров.

Оптические спектры растворов, твёрдых плёнок и монокристаллов фталоцианиновых красителей определяются состоянием агрегации молекул красителя. При этом возможность существования различных агрегатов фталоцианинов, обладающих специфическими физическими свойствами,

усложняет разработку устройств, использующих уникальные свойства таких пигментов.

Безметалльный фталоцианин ( $H_2Pc$ ) и его металлокомплексы ( $MePc$ ) интенсивно исследуются с 1930 г. [29]. В настоящее время известно свыше 70 различных по центральному атому  $MePc$ . Замена иона металла, находящегося в центре обширной делокализованной  $\pi$ -электронной системы фталоцианинового кольца, оказывает значительное влияние на физико-химические свойства  $MePc$ , а замещение по бензольным кольцам ещё более увеличивает разнообразие фталоцианинов.

Александр Абрамович Красновский ещё в 1947 г. обнаружил возможность и определил условия обратимого фотохимического окисления  $Chl$  и  $MgPc$  кислородом с регенерацией исходного пигмента под действием восстановителей, показал, что  $MgPc$  может выступать как фотосенсибилизатор окислительно-восстановительных реакций [108]. Тогда же им были опубликованы спектры поглощения различных  $Pc$  в органическом растворителе и в серной кислоте [98]. ИК-спектры  $Pc$  достаточно подробно описаны в серии работ под руководством А.Н. Теренина, опубликованных в 1960-х гг. [121].

В 1970 г. были исследованы спектры поглощения (в области 200-800 нм) разных  $Pc$ :  $H_2Pc$ ,  $MgPc$ ,  $TiOPc$ ,  $VOpc$ ,  $CrPc$ ,  $FePc$ ,  $CoPc$ ,  $NiPc$ ,  $CuPc$ ,  $ZnPc$ ,  $SnCl_2Pc$ ,  $PbPc$  [16]. Также в 1970 г. в ИК-спектрах  $SiPc$  и  $GePc$  были обнаружены характерные полосы  $916\text{ см}^{-1}$  и  $905\text{ см}^{-1}$  [112], в электронных спектрах растворов  $SiPc$  и  $GePc$  в  $\alpha$ -хлорнафталине – 682 и 696 нм. Позднее достаточно подробно были изучены спектры  $Pc$  не только в растворах, но и на поверхности (в частности, в агрегатах) [106].

В 1966 г. была исследована флуоресценция и поглощение растворов  $Pc$  в  $\alpha$ -хлорнафталине и хинолине,  $CuPc$  в  $\alpha$ -хлорнафталине и  $VOpc$  в толане при

облучении светом рубинового лазера ( $\sim 700$  нм) [27]. Детальное исследование насыщения флуоресценции и поглощения при последовательном увеличении мощности импульса лазера позволило определить времена жизни для радиационного и безызлучательного переходов из первого возбуждённого синглетного состояния в основное ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), а также соответствующие константы для интеркомбинационных переходов  $S_1 \rightarrow T_1$ , и  $T_1 \rightarrow S_0$ . Переход между основным и первым возбуждённым синглетными состояниями у Рс, CuРс, VOРс насыщается при плотности излучения лазера от 0,1 до 0,15 мВт·см<sup>-3</sup>. Для Рс время релаксации триплетного состояния по отношению к основному составляет примерно 1,0 мкс при 300 и 150 мкс при 77 К. Время жизни первого возбуждённого синглетного состояния у Рс, CuРс, VOРс составляет  $\sim 2$  нс. У Рс времена жизни, соответствующие радиационному переходу  $S_1 \rightarrow S_0$  и интеркомбинационному переходу  $S_1 \rightarrow T_1$ , равны соответственно 6 и 10 нс. Спектры фотолюминесценции типичных металлофталоцианинов приведены в [51]. Природа центрального атома металла несущественно влияет на люминесценцию органического лиганда [22, 51].

Ещё в 1950 г. было установлено, что при освещении аэрированных растворов MgРс в пиридине и толуоле происходит быстрое падение интенсивности в длинноволновой полосе поглощения пигмента (аналогичное явление наблюдалось и для Chl) [97]. При этом для H<sub>2</sub>Рс этот эффект был значительно слабее. Было также обнаружено, что в процессе освещения плёнок MgРс, помещённых в электролит, возникает положительный фотопотенциал [99], т. е. происходило элементарное фотоокисление пигментов. Наличие в молекуле Рс атома Mg значительно повышало её фотохимическую активность. Позднее было обнаружено, что при освещении раствора MgРс в этаноле в присутствии сильного акцептора электрона (п-бензохинона) красным светом возникала электродноактивная форма, обладавшая полосой поглощения 510 нм с

одновременным уменьшением основного максимума поглощения MgPc (670 нм) [96]. Наблюдавшиеся спектральные изменения были обратимыми при комнатной температуре и необратимыми при  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Авторами было высказано предположение, что наблюдавшаяся электродноактивная форма является ион-радикалом MgPc.

В 1963 г. был обнаружен сигнал ЭПР с шириной сигнала  $\Delta H = 9\text{ Гс}$  в водном растворе Pc в присутствии восстановителя – дитионита натрия [17]. При освещении раствора Pc в присутствии этилендиамина возникал сигнал ЭПР с  $\Delta H = 5\text{ Гс}$ . Фотоиндуцированные сигналы ЭПР в системах, содержащих хлорофилл и его аналоги, исследовались учениками А.Н. Теренина Владимиром Евгеньевичем Холмогоровым и Анатолием Петровичем Бобровским [130]. При этом была подтверждена радикальная природа продукта фотоокисления MgPc с полосой поглощения 510 нм [77]. Раствор MgPc в этаноле в присутствии фторанила облучался светом с длиной волны  $\lambda > 600\text{ нм}$  в процессе замораживания. Наряду с анион-радикалом фторанила возникал парамагнитный продукт с полосой поглощения 510 нм и узким синглетным сигналом ЭПР, интерпретированный как катион-радикал MgPc. Была отмечена относительно высокая стабильность катион-радикала MgPc по сравнению с катион-радикалами других пигментов (хлорофилл, бактериохлорофилл, Mg-этиопорфирин).

В 1980-х гг. был проведён кинетический анализ процессов тушения триплетных молекул порфиринов (в том числе и Pc) акцепторами электрона – хинонами, протекающих через образование долгоживущих эксиплексов [91, 93, 105].

Исследованию химического окисления Pc посвящено немного работ. Впервые монокатионы Pc, полученные при взаимодействии водорастворимого тетрасульфо-CuPc с солями церия в воде, были спектрально изучены в 1951 г. [11].

В дальнейшем было обнаружено появление сигнала ЭПР с  $g = 2,0024$  для промежуточных продуктов окисления  $H_2Pc$ ,  $AlPc$ ,  $CoPc$  и  $CuPc$ , что подтвердило их радикальную природу [20]. Позднее удалось получить стабильные катион-радикалы  $CoPc$ ,  $FePc$ ,  $ZnPc$ ,  $CrPc$  при взаимодействии сублимированных слоёв и нитробензольных растворов этих пигментов с хлористым и бромистым тионилом, а также с галогенами [12, 30].

### **Гетерогенные модельные системы**

Наиболее удобными представляются гетерогенные модельные фотохимические системы (в частности, нанесённые катализаторы и цеолиты с адсорбированными или внедрёнными молекулами органических или неорганических красителей). Гетерогенная фотохимическая система адсорбат–адсорбент имеет, в частности, следующие преимущества: благодаря относительно эффективной адсорбции радикалов  $H\cdot$  и  $OH\cdot$  повышается эффективность разделения зарядов в первичном фотохимическом акте и дальнейшей рекомбинации адсорбированных радикалов с выделением молекулярного водорода и кислорода; гетерогенная система адсорбат–адсорбент значительно проще и технологичнее систем с фотокаталитическим разделением зарядов в организованных молекулярных структурах (типа описанных в [111] и др.) [71, 107].

## **Фотосенсибилизированная фталоцианином диссоциация воды на поверхности диоксида кремния**

В конце 1970 –х гг. учеником А.Н. Теренина В.Е. Холмогоровым была выдвинута идея создать для моделирования PS II природного фотосинтеза гетерогенную систему, состоящую из фталоцианина магния, п-бензохинона и воды, адсорбированных на поверхности диоксида кремния [3].

Основная часть этой работы была выполнена в отделе химической физики Научно-исследовательского института физики им. В.А. Фока (НИИФ) Санкт-Петербургского государственного университета и на химическом факультете Университета Торонто (Канада) в лабораториях профессора Дж. Гиллета и Дж. Озина. Отдельные измерения проводились в отделах фотоники, электроники твёрдого тела и физики твёрдого тела НИИФ СПбГУ, на химическом факультете СПбГУ, в НИИ онкологии им. Профессора Н.Н. Петрова, НИИ экспериментальной медицины и НИИ особо чистых биопрепаратов.

Хиноны – циклические дикетоны, в которых группа  $>C=O$  входит в систему сопряжённых двойных связей. Среди основных химических свойств хинонов – их высокая способность к окислительно-восстановительным реакциям. Редокс-потенциал разных хинонов различен, поэтому сочетанием ряда представителей группы хинонов может быть обеспечен транспорт электронов, например, в фотосинтетическом аппарате.

Одним из хинонов является п-бензохинон (1,4-бензохинон)  $C_6H_4O_2$  (Рис. 5).

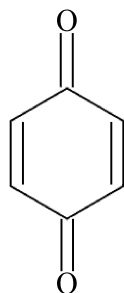


Рис. 5. п-Бензохинон

п-Бензохинон (Q) представляет собой кристаллическое вещество светло-жёлтого цвета с температурой плавления 116 °С. Окислительно-восстановительный потенциал (в растворе  $C_6H_6$  при 25 °С) – 0,711 В. п-Бензохинон может давать две полувосстановленные формы – отрицательный ион радикал  $Q^{\cdot-}$ , образующийся в результате захвата электрона, и семихинон (нейтральный радикал)  $QH^{\cdot}$ , образующийся при захвате атома H. В растворах с различными рН между этими формами существует равновесие.

Вопрос об участии хинонов в реакциях переноса электронов в фотосинтезе детально изучен во многих работах (см., например, [39, 87, 113, 122, 123, 127, 129 и др.] и цитируемую там литературу). В 1966 г. было проведено детальное исследование влияния акцепторов электрона (хинонов) на фотоэлектрические свойства (фотопроводимость слоёв)  $H_2Pc$  [73].

При создании предложенной модельной системы важно проводить все эксперименты по фотохимическим и спектральным исследованиям как можно чище без каких-либо нежелательных контактов адсорбированных молекул с посторонними молекулами. Всё это требовало эффективной очистки и адсорбатов, и адсорбентов, принятия ряда мер, предотвращающих загрязнение образцов в процессе исследования [67, 71].

При выборе адсорбента для модельной гетерогенной системы приходится руководствоваться следующими соображениями: 1. адсорбент должен быть нейтральным, т. е. при адсорбции исследуемых молекул не должно образовываться сильной химической связи с поверхностью – адсорбция должна носить физический характер; 2. адсорбент не должен обладать собственным поглощением в исследуемом диапазоне длин волн.

В качестве адсорбентов использовались различные типы кремнезёма  $\text{SiO}_2$ : силикагель (удельная поверхность около  $660 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , диаметр пор  $70 \text{ \AA}$ ), силохром (поверхность около  $210 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), платинированный силохром (5-15% Pt), аэросил, а также алюмогель ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и алюмосиликат.

Для первых экспериментов использовались различные фталоцианины из «английской коллекции» А.Н. Теренина. В дальнейшем применялись химреактивы фирмы Sigma-Aldrich Co. LLC и др. Фталоцианины очищались от примесей стандартными методами очистки и многократной сублимацией в вакууме. Процесс сублимации (т. е. непосредственного перехода из твёрдой фазы в газовую) сопровождается очисткой, если летучесть примесей отлична от летучести основного вещества [47]. Среди органических веществ, для которых пригодна очистка сублимацией, – броманил и хлоранил [41], этиопорфирин [26] фталоцианины [19, 26, 49] и полифталоцианин меди [18, 46].

Применялись два метода адсорбции Рс – из газовой фазы и из раствора (растворители – циклогексанол для  $\text{MgPc}$  и других фталоцианинов, тетрагидрофуран – для  $\text{AgPc}$ , остатки растворителей удалялись многочасовым прогревом в атмосфере и вакууме), оба метода были признаны равнозначными [67, 71]. Степень покрытия, контролировавшаяся по спектрам люминесценции, не превышала монослоя.



p-Бензохинон, очищенный от примесей сублимацией в вакууме и многократной вакуумной перекристаллизацией, наносился на адсорбент из газовой фазы. Аналогично очищались и наносились хлоранил и фторанил. При их хранении в вакууме наблюдался рост монокристаллов, что подтверждает высокую степень чистоты использовавшихся реагентов.

Предварительно оттренированный адсорбент прогревался при 400-450 °С 4 ч в атмосфере, затем 2 ч в вакууме, затем уже в вакуумном реакторе 4-5 ч в кислороде при давлении 50-500 Па и окончательно при более высокой температуре (в зависимости от типа адсорбента) в вакууме (при давлении до  $10^{-6}$  Па) 6-10 ч. После такой тренировки адсорбент имел достаточно чистую поверхность, что подтверждалось отсутствием люминесценции поверхностных загрязнений.

Фотосенсибилизированное разложение воды проводилось в бессмазочном вакуумном реакторе из нержавеющей стали. Вакуум (до  $10^{-7}$  Па) достигался с помощью двух вакуумных магниторазрядных диодных насосов с водяным охлаждением (быстрота откачки  $5 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$ ) [67, 71]. Перед каждым экспериментом весь рабочий объём установки (включая все вентили) прогревался при температуре 150-200 °С. Характеристическое время откачки в данной системе по оценочным данным можно было сделать близким к нулю в рабочем диапазоне давлений.

Для освещения образцов использовались (в зависимости от требуемого спектрального интервала) ультрафиолетовые ртутные лампы высокого давления (ДРШ-250 и ДРШ-1000), ксеноновые лампы (ДКсШ-500 и ДКсЭл-1000) и галогенные лампы накаливания. Требуемые участки спектра выделялись стандартными стеклянными фильтрами и светофильтрами для выделения ртутных линий. Изменение интенсивности света (в экспериментах по определению

оптимальной интенсивности и выяснению механизма процесса) осуществлялись калиброванными сетками. Инфракрасное излучение ламп поглощалось водяным фильтром со слоем дистиллированной воды 10 см [71].

Абсолютные измерения интенсивности света производились калиброванным термостолбиком [71].

В данной работе не ставилась задача исследования нестабильных промежуточных состояний, поэтому продукты реакции могли анализироваться как при непрерывной откачке, так и после накопления над образцом. Абсолютный квантовый выход гетерогенной реакции измерялся по методу, позволяющему исключить неконтролируемые потери света на отражение. С этой целью использовалась кювета, представляющая собой аналог абсолютно чёрного тела (исследуемая гетерогенная система играла роль её стенок) [71]. Практически весь световой поток, попадающий внутрь кюветы, поглощался системой, что позволяло не учитывать коэффициент диффузного отражения.

Для достижения однородности покрытия и удаления излишков адсорбированного Рс приготовленная система адсорбат–адсорбент уже в вакуумном реакторе прогревалась в вакууме при температурах и по методике, описанной в [100, 106]. По данным, опубликованным в этих работах, прогрев образца при температуре 400 °С в течение 0,5-1 ч приводит к образованию конечного состояния адсорбции – монослоя, что можно контролировать по характерным спектрам люминесценции.

Хиноны наносились последующей адсорбцией в вакууме. Излишки хинонов вымораживались в ловушке при температуре 77 К.

Облучение системы  $MgPc + Q + H_2O$ , адсорбированной на  $SiO_2$ , при комнатной температуре проводилось поэтапно, начиная с красной области

спектра. При облучении светом с  $\lambda \geq 600$  нм (область длинноволновой полосы поглощения MgPc) выделения газообразных продуктов не происходило. При облучении системы светом в широкой спектральной области от 300 до 1200 нм наблюдалось образование молекулярного водорода [66].

В дальнейшем было установлено, что образование молекулярного водорода наблюдается при одновременном облучении системы MgPc + Q + H<sub>2</sub>O, адсорбированной на SiO<sub>2</sub>, светом с длинами волн 300-400 нм и 600-700 нм (выделение молекулярного водорода наблюдается и при свете только области 300-400 нм, но выход H<sub>2</sub> в этом случае на 2 порядка меньше, чем при свете из двух областей одновременно) [5, 60, 71].

Величина стационарной скорости выделения H<sub>2</sub> оказалась пропорциональной интенсивности действующего света (диапазон интенсивности света –  $10^{16} \div 10^{18}$  квант·с<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup>).

При длительных (свыше 20 мин.) засветках (интенсивность  $10^{17} \div 10^{18}$  квант·с<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup>) скорость выделения H<sub>2</sub> постепенно уменьшалась. Общее число выделившихся молекул H<sub>2</sub> примерно соответствовало количеству адсорбированной в монослое воды на облучаемой площади. Дополнительная адсорбция воды приводила к увеличению скорости выделения H<sub>2</sub>. Этот цикл (адсорбция воды – облучение) повторялся многократно, причём суммарное время засветки достигало в отдельных случаях десятков часов. Скорость выделения H<sub>2</sub> после десятков циклов уменьшалась на 5-10 % по сравнению с первоначальной, что говорит о медленной, но всё же деградации системы в результате фотооблучения.

В специальных экспериментах с изменением интенсивности облучающего света и температуры было установлено, что это не двухфотонный процесс через триплетное состояние.

В случае облучения системы при температуре 77 К эффективность процесса существенно снижалась (до 10-12 % от эффективности при комнатной температуре), что объяснимо с точки зрения мобильности молекул на поверхности при низкой температуре, и косвенно свидетельствует о том, что в реакции не участвует триплетное состояние фотосенсибилизатора (роль которого должна расти при понижении температуры из-за увеличения времени жизни), т. е. таким образом также было показано, что процесс не являлся двухфотонным через триплетное состояние.

Было предположено, что в данном случае образование молекулы водорода осуществляется за счёт фотодиссоциации вторичных продуктов реакции, возникающих при фотопереносе электрона от молекулы MgPc к молекулам Q и последующих реакциях катион радикалов  $MgPc^{\delta+}$  и анион-радикалов  $Q^{\delta-}$  с молекулами воды. Реакции  $Q^{\delta-}$  с водой приводят к образованию семихинона ( $QH^{\cdot}$ ) и гидрохинона ( $QH_2$ ), при фотодиссоциации которых и может образовываться молекулярный водород. Было обнаружено, что образование молекулярного водорода наблюдается также при облучении систем с некоторыми другими фталоцианинами (например,  $H_2Pc$ ,  $CePc$ ,  $VPc$ ,  $NiPc$ ,  $BePc$ ,  $FePc$ ,  $AgPc$  и др.).

В сравнительных экспериментах подтвердилось предположение, что фталоцианины с металлами переменной валентности могут образовывать катион-радикалы в результате переноса электрона также от центрального атома металла, что повышает эффективность процесса. Установлено, что скорость образования молекулярного водорода в системах с фталоцианинами Ce(III), Fe(II), Ag, Sn и Mg выше, чем в системах с Ni, V и  $H_2Pc$  (Табл. 1), что свидетельствует о протекании реакции через стадию разделения зарядов с образованием  $Pc^{\cdot+}$  и  $Q^{\cdot-}$ , т. к. Pc металлов с переменной валентностью обладают меньшим потенциалом ионизации

из-за возможности переноса электрона от центрального атома металла, а не из  $\pi$ -системы молекулы.

Табл. 1. Эффективность выделения молекулярного водорода системами с фталоцианинами разных металлов и безметальным

<b>Фталоцианин</b>	<b>Относительная скорость выделения водорода, %</b>	<b>Потенциал ионизации, эВ</b>
$\text{Ce}^{3+}\text{Pc}$	100	
$\text{Fe}^{2+}\text{Pc}$	95	7,22
$\text{MgPc}$	95	
$\text{AgPc}$	90	
$\text{SnPc}$	90	
$\text{VPc}$	80	
$\text{H}_2\text{Pc}$	75	7,36
$\text{BePc}$	75	
$\text{NiPc}$	45	7,45

### **Масс-спектрометрическое исследование диссоциации воды, фотосенсибилизированной фталоцианинами**

Масс-спектрометрический метод имеет явные преимущества в исследованиях гетерогенных реакций диссоциации с выделением газообразных продуктов. Он, в частности, удобен и тем, что, работая в различных режимах масс-спектрометра, можно прямо получать различные функциональные зависимости от времени параметров газовыделения [40]. Общее уравнение для системы с выделением газа:

$$\frac{dp}{dt} + \frac{p}{\tau} = aN(t), \quad (1)$$

где:  $p$  – давление, регистрируемое масс-спектрометром;  $t$  – время;  $\tau$  – характеристическое время откачки системы;  $N(t)$  – скорость выделения газа из образца. Если  $\tau \rightarrow 0$ , то  $p = aN(t)$ , а при  $\tau \rightarrow \infty$ :  $\frac{dp}{dt} = aN(t)$ .

Таким образом, работая с высокой скоростью откачки, можно фиксировать скорость выделения газа, а с низкой скоростью откачки – давление. Первый режим удобен тем, что позволяет исключить из рассмотрения такие, не имеющие большого значения, но трудно определяемые параметры, как объём вакуумной части установки и способность её внутренних поверхностей адсорбировать измеряемый газ ( $H_2$ ). С другой стороны, непосредственное определение скорости выделения газа позволяет установить связь между количеством выделяющихся молекул газа в единицу времени и интенсивностью падающего на образец света.

Масс-спектрометрические измерения проводились с помощью модернизированного масс-спектрометра ион-резонансного типа (ИПДО-2А) [61, 71]. Чувствительность масс-спектрометра по  $H_2$  –  $8 \cdot 10^{-9}$  Па), контролируемый объём – около  $100 \text{ см}^3$ .

### **Спектральные характеристики модельной системы**

Электронная спектроскопия является достаточно чувствительным и удобным методом для определения спектров поглощения, пропускания и отражения. Обычно спектры имеют диффузный характер, что ограничивает их применение веществами, имеющими хромофорные группы (ароматические циклы, кратные связи и т.п.). Эти спектры позволяют устанавливать наличие тех или

иных групп в молекуле, изучать влияние заместителей на электронные спектры и строение молекул, исследовать таутомерию и другие превращения.

Спектры поглощения и пропускания растворов и малопрозрачных образцов в УФ- и видимой областях спектра регистрировались с помощью модернизированного двухканального призмного спектрофотометра Specord UV VIS и спектрофотометров других моделей, включая диодно-матричные (например, HP 8452A Diode Array). Двухлучевая оптическая схема позволяет регистрировать непосредственно спектр вещества, выделяя его из суммарного спектра системы.

Спектры поглощения и пропускания малопрозрачных рассеивающих рабочих образцов (с абсолютными значениями оптической плотности до 5-6 ед.) регистрировались как на спектрофотометре Specord UV VIS (который был для этого модернизирован с целью повышения чувствительности во всём рабочем диапазоне) по специально разработанной методике, так и на модернизированном спектрофотометрическом комплексе КСВУ-23М с накоплением сигнала.

Компенсационная методика регистрации спектров малопрозрачных рассеивающих образцов на серийном (не предназначенном для таких измерений) спектрофотометре заключалась в следующем: 1. увеличение чувствительности электронной схемы прибора (изменение предусилителя и усилителя с одновременным улучшением отношения сигнал/шум, возможность ручного управления усилителем в разных диапазонах длин волн); 2. увеличение интенсивности источника света путём замены стандартной лампы накаливания на галогенную лампу накаливания повышенной светимости в кварцевом баллоне; 3. ограничение автоматического закрытия щелей монохроматора в наименее чувствительной области ФЭУ без значительного ухудшения разрешения; 4. применение аттенюатора в канале сравнения с целью выбора оптимального

диапазона оптических плотностей; 5. установка рассеивающих образцов непосредственно перед ФЭУ; 6. регистрация с минимальными скоростями сканирования, при необходимости – многократная регистрация; 7. цифровая регистрация сигнала.

Спектры диффузного отражения непрозрачных образцов были получены с помощью спектрофотометра Beckman UV-5270 и на комплексе КСВУ-23М с приставкой диффузного отражения ПДО-2.

С целью выяснения состояния Рс на поверхности  $\text{SiO}_2$  был проведён сравнительный анализ спектров компонентов в растворах и на поверхности. После адсорбции Рс на химически нейтральной поверхности  $\text{SiO}_2$  в спектре поглощения наблюдается уширение полос и сдвиги максимумов, происходящие из-за образования водородных связей с гидроксилами поверхности [62, 68-71].

Измерение спектров поглощения в УФ- и видимой частях спектра показало, что спектр исследуемой системы отличается от суперпозиции отдельных спектров составляющих систему компонентов. Сравнительный анализ спектров показал, что полоса поглощения адсорбатов Рс в красной области уменьшается, несколько увеличивается поглощение в области 600 нм, причём напуск паров воды прототирует наблюдаемые спектральные изменения.

Поведение адсорбированных молекул на гидроксильной поверхности силикагеля должно быть в значительной степени аналогично поведению в слабокислой среде. При изучении процесса фотоокисления  $\text{MgPc}$  в этаноле п-бензохиноном было показано [96], что с ростом кислотности среды растёт эффективность фотопереноса электрона от  $\text{MgPc}$ . Появляющийся в результате этого спектр поглощения катион-радикала  $\text{MgPc}^{•+}$  имеет максимум у 510 нм, а длинноволновая полоса фталоцианина при этом значительно уменьшается.



В серии специальных экспериментов было показано, что в случае совместной адсорбции MgPc и Q на SiO<sub>2</sub> в спектре поглощения (вычисленном на основе спектра диффузного отражения или пропускания образца) появляется значительная полоса с максимумом у 600 нм, которая не может быть объяснена простой суперпозицией спектров поглощения MgPc и Q.

На основе полученных результатов было естественно предположить, что в результате взаимодействия MgPc и п-бензохинона на поверхности SiO<sub>2</sub> образуется комплекс с переносом заряда (КПЗ)  $[MgPc^{\delta+} \dots Q^{\delta-}]$ , которому может быть приписано возникающее в области 600 нм поглощение.

### **Исследования спектров люминесценции модельной системы**

Методы исследования флуоресценции конкретных веществ обладают высокой чувствительностью, а также удобным временным диапазоном, так как испускание флуоресценции происходит через интервал времени порядка  $10^{-8}$  с после поглощения света. Однако спектры флуоресценции сложных молекул, как и в случае спектров поглощения, часто размыты и лишены тонкой структуры. Поэтому информативными становятся не столько значения максимумов флуоресценции, сколько соотношения их интенсивности, поляризация и длительность свечения. И всё же значительную информацию о состоянии молекул на поверхности можно получить из спектров люминесценции благодаря её большой чувствительности к ближайшему окружению молекулы и большей информативности по сравнению со спектром диффузного отражения.

Спектры люминесценции и возбуждения регистрировались с помощью лабораторного макета люминесцентной установки высокой чувствительности, различных серийных спектрофлуориметров (Hitachi-850, MPF-4 и др.), комплексе КСВУ-23М (переделанном для записи спектров люминесценции и функции

возбуждения) и люминесцентной установке с лазерным наносекундным возбуждением (временное разрешение  $\sim 10^{-9}$  с, частота повторений импульсов до 100 Гц) [76].

В спектре люминесценции MgPc, адсорбированного на SiO<sub>2</sub>, наблюдается лучшее разрешение длинноволновой полосы по сравнению со спектром диффузного отражения. При этом по сравнению со спектрами люминесценции растворов MgPc наблюдается гипсохромный сдвиг на 10 нм, обусловленный влиянием поверхности SiO<sub>2</sub>. Послесорбция воды ослабляет действие поверхности на молекулу MgPc, т. к. гипсохромный сдвиг исчезает.

Общий вид спектров люминесценции и положение максимумов говорит о том, что большинство молекул Pc на поверхности SiO<sub>2</sub> в условиях данного эксперимента находится в мономерном состоянии [100, 106].

Различное поведение длинноволновой полосы люминесценции Pc при различных длинах волн возбуждения (245, 380, 550 и 640 нм) в системе MgPc + Q + H<sub>2</sub>O указывает на образование КПЗ  $[\text{MgPc}^{\delta+} \dots \text{Q}^{\delta-}]$  с поглощением в оранжевой области спектра. Хинон в собственной области поглощения оказывает экранирующее действие на Pc, так как люминесценция Pc пропадает при возбуждении в области его коротковолнового поглощения. Таким образом, Q, вероятно, адсорбируется на молекулу Pc, а не на поверхность SiO<sub>2</sub> и практически не взаимодействуют с поверхностью адсорбента [69, 71].

Причиной тушения люминесценции в этом случае может быть и образование ион-радикальной пары  $[\text{MgPc}^{\bullet+} \dots \text{Q}^{\bullet-}]$  при фотооблучении в указанных областях, т. к. наблюдался сигнал ЭПР ион-радикалов Pc и Q и при облучении в области 300-400 нм.

Для исследования состояния адсорбированных на поверхности молекул Рс и Q использовался метод кинетической люминесценции с наносекундным разрешением при импульсном лазерном возбуждении (337 нм)<sup>1</sup>.

Сравнение времён жизни люминесценции молекул Рс на поверхности SiO<sub>2</sub> и в растворе показало, что состояние молекул Рс на поверхности не отличается существенно от состояния молекулы Рс в растворе.

Табл. 2. Результаты кинетических исследований люминесценции

Образец	Время жизни люминесценции $\tau$ , нс		
	435-440 нм	550 нм	670-675 нм
MgPc + SiO <sub>2</sub>	18 ± 3	-	15 ± 3
MgPc + Q + H <sub>2</sub> O + SiO <sub>2</sub>	16	-	11
MgPc + Q + H <sub>2</sub> O + SiO <sub>2</sub> после продолжительного фотооблучения	11	7 ± 3	9

Уменьшение времени жизни люминесценции Рс в полосе 670 нм с добавлением Q и H<sub>2</sub>O (Табл. 2) говорит о процессе комплексообразования, причём этот процесс значительно активизируется в результате дальнейшего фотооблучения (уменьшение  $\tau$  до 9 нс).

Несколько большее, чем в растворе, время жизни люминесценции Рс на поверхности говорит о том, что адсорбция Рс носит чисто физический характер со слабыми связями молекул с поверхностью.

<sup>1</sup> Данные спектры регистрировались и анализировались В.В. Благовещенским.

Образующаяся при длительном фотооблучении полоса люминесценции (560 нм, 7 нс) может быть отнесена к люминесценции КПЗ  $[\text{MgPc}^{\delta+} \dots \text{Q}^{\delta-}]$  с поглощением в области 500 нм.

### **Вычислительные исследования спектров**

С целью более точного разложения получаемых в процессе исследования оптических спектров была создана и применена программа математической обработки спектров и точного разложения спектров на функции Гаусса по алгоритму метода Дэвидона–Флетчера–Пауэлла [56, 128]. Вводимыми данными, в частности, являются предполагаемое число пиков и число итераций, выходными параметрами являются площади искоемых пиков (гауссианов), их местоположение и полуширины [71].

С целью выяснения состояния молекул на поверхности  $\text{SiO}_2$  в данном эксперименте были проведены сравнительные исследования спектров поглощения компонентов в растворах и в адсорбированном состоянии. В результате можно утверждать, что спектр поглощения молекул Pс, адсорбированных на  $\text{SiO}_2$  по указанной методике, лишь незначительно отличается от спектров поглощения Pс в растворах и практически не отличается от спектров поглощения молекул Pс, адсорбированных на  $\text{SiO}_2$ , которые заведомо находились в мономерном состоянии и не испытывали значительного влияния окружающих молекул [71].

Измерение спектров поглощения образцов по мере увеличения суммарного времени облучения позволило предположить, что при фотооблучении системы  $\text{MgPc} + \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$  образуется новый продукт, обладающий поглощением в УФ и синей области спектра (возможно – хингидрон  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (молекулярный комплекс п-бензохинона и гидрохинона)) [71].

## Исследование системы методом ЭПР

Метод ЭПР основан на явлении резонансного поглощения электромагнитного излучения парамагнитными частицами, помещёнными в постоянное магнитное поле.

Спектры ЭПР регистрировались на серийном ЭПР-спектрометре РЭ-1306 ( $\lambda = 3$  см), модернизированном для фотооблучения образцов непосредственно в полости резонатора, и на ЭПР-спектрометре Bruker EMX.

В результате ЭПР-исследований системы  $\text{MgPc} + \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$ , адсорбированной на  $\text{SiO}_2$ , было показано, что в темновых условиях в результате взаимодействия адсорбатов  $\text{MgPc}$  и  $\text{Q}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  образуется КПЗ  $[\text{MgPc}^{\delta+} \dots \text{Q}^{\delta-}]$ .

При облучении этой системы видимым (600-700 нм) и ближним УФ-светом (300-400 нм) сигнал ЭПР увеличивается и в нём выделяется узкий синглетный сигнал ( $\Delta H \approx 0,2$  мТл,  $g = 2,003$ ) катион-радикала  $\text{MgPc}^{*\cdot}$  [77, 96, 130] и широкий синглет ( $\Delta H \approx 0,7$  мТл,  $g = 2,004$ ), идентифицированный как сигнал анион-радикала п-бензохинона  $\text{Q}^{\cdot-}$ , отличающийся в случае адсорбции на поверхности от типичного пятикомпонентного сигнала в растворе [71].

Эти продукты стабильны в отсутствии  $\text{H}_2\text{O}$ . Анион-радикал п-бензохинона в присутствии воды в темноте исчезает в результате перехода сначала в форму нейтрального семихинона, а затем при дисмутации – в гидрохинон  $\text{QH}_2$  и исходный п-бензохинон:



Конкурирующая реакция диспропорционирования:



имеет значительно меньшую константу скорости.

### **Модельные эксперименты для определения механизма фотосенсибилизированной фталоцианинами диссоциации воды**

С целью подтверждения предполагаемого механизма фотосенсибилизированной фталоцианинами диссоциации воды на поверхности диоксида кремния был проведён контрольный эксперимент по фоторазложению гидрохинона, адсорбированного на SiO<sub>2</sub>. Особое внимание было уделено тому, чтобы условия эксперимента максимально соответствовала условиям при фотооблучении системы Pc + Q + H<sub>2</sub>O, адсорбированной на SiO<sub>2</sub> [71].

При облучении гидрохинона, адсорбированного монослоем на SiO<sub>2</sub>, светом с длиной волны 300-400 нм в исследуемом масс-спектре наблюдался пик H<sub>2</sub>. Масс-спектр при этом отличался от масс-спектра при облучении системы MgPc + Q + H<sub>2</sub>O на SiO<sub>2</sub> меньшими пиками CO и CO<sub>2</sub>, а также отсутствием роста пика O<sub>2</sub> [63, 71].

Количественные измерения показали, что скорость выделения молекулярного водорода в этом эксперименте сравнима со скоростью выделения молекулярного водорода при облучении системы MgPc + Q + H<sub>2</sub>O на SiO<sub>2</sub>. При этом в оптических спектрах поглощения появились полосы поглощения п-бензохинона и уменьшились полосы поглощения гидрохинона [71].

Было отмечено промежуточное образование семихинона QH<sup>•</sup> по появлению характерного сигнала ЭПР: синглет с  $\Delta H = 0,6$  мТл и g-фактором свободного электрона [118]. Семихинон не стабилизируется (происходит быстрая реакция дисмутации), и сигнал в темноте пропадает. При проведении измерений при

температуре 77 К скорость исчезновения сигнала  $QH^{\bullet}$  уменьшается, что может быть объяснено малой подвижностью молекул на поверхности адсорбента при низкой температуре, вызывающей уменьшение количества взаимодействующих молекул  $QH^{\bullet}$  [71].

Таким образом, процесс фотодиссоциации  $QH_2$  на поверхности  $SiO_2$  может быть описан следующим образом:



Эти результаты находятся в хорошем согласии с предположением о возможной фотодиссоциации гидрохинона под действием солнечного света в процессе природного фотосинтеза в PS II [23].

Подтверждением того, что молекулярный водород в данной системе выделяется за счёт фотодиссоциации гидрохинона, образовавшегося в результате п-бензохинона с водой, являются и следующие экспериментальные данные. Дополнительная подсветка в более коротковолновой области (200-300 нм), соответствующей поглощению гидрохинона  $QH_2$ , приводит к увеличению скорости разложения  $QH_2$  и, соответственно, скорости выделения водорода, но практически не увеличивает скорость выделения водорода из системы  $Pc + Q + H_2O$ , адсорбированной на  $SiO_2$  [67, 71].

В данной системе предполагается слабое взаимодействие между донором электрона (фталоцианином) и акцептором электрона (п-бензохиноном) в результате их соадсорбции на поверхности  $SiO_2$  с образованием КПЗ. Согласно теории Роберта Малликена (Robert Sanderson Mulliken) в этом случае энергия

переноса заряда между донором и акцептором может быть выражена следующим уравнением:

$$h\nu_{\text{пз}} = I_0 - E_a + G_0 - C + X_1 + X_0, \quad (7)$$

где:  $I_0$  ( $I_d$ ) – потенциал ионизации донора электрона;  $E_a$  – сродство к электрону акцептора электрона;  $G_0$  – энергия всех видов взаимодействия между донором и акцептором в основном состоянии КПЗ, за исключением донорно-акцепторного;  $C$  – кулоновское взаимодействие между компонентами в возбуждённом состоянии КПЗ;  $X_0$  и  $X_1$  – энергия резонансного взаимодействия между  $\Psi(D, A)$  и  $\Psi(D^{*+}, A^{*-})$  в основном и возбуждённом состояниях КПЗ [71].

Энергия переноса заряда между донором и акцептором с хорошим приближением в случае  $\pi$ - $\pi$ -комплексов может быть определена следующим неравенством:

$$E_{\text{пз}} \geq I_d - E_a - 3,3 \text{ эВ}. \quad (8)$$

где  $E_{\text{пз}}$  – энергия КПЗ;  $I_d$  – потенциал ионизации донора;  $E_a$  – сродство к электрону акцептора.

Значения энергий КПЗ Рс–Q, полученные таким образом, находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами для всех исследовавшихся доноров и акцепторов (Табл. 3) [67].



Табл. 3. Рассчитанные положения полос поглощения КПЗ Рс–Q в случае слабых π-π-комплексов

Донор электрона	Потенциал ионизации $I_d$ , эВ	Акцептор электрона	Сродство к электрону $E_a$ , эВ [104]	Рассчитанная энергия КПЗ и соответствующая длина волны	
				эВ	нм
H <sub>2</sub> Pc	7,36 ± 0,05	п-бензохинон	1,85 ± 0,05	≥2,2 ± 0,1	≤565 ± 25
NiPc	7,45			≥2,3	≤540
ZnPc	7,37			≥2,2	≤565
MnPc	7,26			≥2,1	≤590
FePc	7,22			≥2,1	≤590
CuPc	7,37			≥2,2	≤565
CoPc	6,12			≥1,0	≤1280
MgPc	7,3 ± 0,2			≥2,1 ± 0,1	≤565 ± 80
		хлоранил	2,45	≥1,6	≤800
		фторанил	2,4 ± 0,1	≥1,6	≤780

Полученные таким образом значения энергий КПЗ Рс–Q находятся в удовлетворительном согласии с результатами экспериментов, показавшими образование КПЗ Рс–Q в адсорбированном состоянии с полосой поглощения в области 550-650 нм.

Разложение воды протекает через стадию образования темнового комплекса с переносом заряда и последующего полного фоторазложения зарядов. Увеличение сродства к электрону акцептора должно повышать эффективность образования КПЗ. В специальной серии экспериментов [59, 71] были исследованы

системы, в которых в качестве донора использовался MgPc, а в качестве акцептора – фторанил или хлоранил (галогенпроизводные п-бензохинона, отличающиеся от него сродством к электрону (Табл. 3)).

Было установлено, что при последовательной адсорбции на SiO<sub>2</sub> MgPc и хлоранила или фторанила ( $E_a$  хинона = 1,85 эВ;  $E_a$  хлоранила = 2,4 эВ (по данным [110] сродство к электрону хлоранила 2,4-2,78 эВ, потенциал ионизации 9,74-9,85 эВ);  $E_a$  фторанила = 2,45 эВ) ион-радикальная пара образуется без дополнительного освещения: катион-радикал MgPc и анион-радикал хлоранила (фторанила) [6, 71]. Были зарегистрированы сложные сигналы ЭПР в этих системах, являющихся суммой двух сигналов: синглет с  $\Delta H = 0,6$  мТл и более широкий сигнал с  $\Delta H = 0,8$  мТл и  $\Delta H = 0,1$  мТл в случае систем с фторанилом и хлоранилом соответственно. Узкий синглет принадлежит катион-радикалу MgPc<sup>•+</sup>, который слегка уширен из-за влияния поверхности. Широкий бесструктурный сигнал ЭПР в системах с фторанилом и хлоранилом был идентифицирован как сигнал анион-радикала фторанила (хлоранила). Позднее аналогичные результаты были получены для двухкомпонентных плёнок H<sub>2</sub>Pc–фторанил и PbPc–фторанил, полученных совместным испарением из двух источников [110].

Сравнение спектров поглощения систем MgPc–фторанил и MgPc–хлоранил, адсорбированных на SiO<sub>2</sub>, со спектрами адсорбата MgPc и адсорбатов фторанила (хлоранила) показало, что спектр системы адсорбатов отличается от суперпозиции спектров отдельных компонентов системы относительным увеличением поглощения в области 400-550 нм. Эта полоса не может быть приписана КПЗ фторанила (хлоранила) с MgPc, т. к. полоса поглощения в данном случае должна располагаться в более длинноволновой области (следует из теоретических расчетов (см. Табл. 3) и экспериментов с MgPc и п-бензохиноном). Логично

предположить, что в этих система образуются катион-радикал  $\text{MgPc}^{\bullet+}$  и анион-радикалы фторанила или хлоранила, т. к. максимумы их поглощения в растворах находятся у 510 нм, 434 нм и 454 нм соответственно [109].

Это предположение подтверждается ЭПР-исследованиями систем. В этих системах были зарегистрированы сложные сигналы ЭПР, представляющие сумму двух сигналов: синглета с  $\Delta H \approx 0,6$  мТл и более широкого сигнала с  $\Delta H \approx 0,8$  мТл и  $\Delta H \approx 1$  мТл в случаях систем с фторанилом и хлоранилом соответственно. Узкий синглет принадлежит катион-радикалу  $\text{MgPc}$ , который несколько уширен вследствие влияния поверхности. Широкий бесструктурный сигнал ЭПР в системах с фторанилом и хлоранилом был идентифицирован как сигнал анион-радикала фторанила (хлоранила).

Контрольный эксперимент по фотооблучению фторанила, хлоранила, фторанила +  $\text{H}_2\text{O}$ , хлоранила +  $\text{H}_2\text{O}$ , адсорбированных на силохроме, светом с  $\lambda \geq 300$  нм и(или) полным светом ртутной лампы не показал выделения каких-либо газообразных продуктов. При облучении систем  $\text{MgPc} + \text{фторанил} + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgPc} + \text{хлоранил} + \text{H}_2\text{O}$ , адсорбированных на  $\text{SiO}_2$ , также не наблюдалось выделение газообразных продуктов.

Таким образом, при адсорбции  $\text{MgPc}$  и фторанила ( $\text{MgPc}$  и хлоранила) обнаружено образование ион-радикальной пары без дополнительной подсветки: катион-радикал  $\text{MgPc}$  и анион-радикал фторанила (хлоранила), что подтверждается спектрами ЭПР и поглощения. Возникающее при соадсорбции  $\text{Pc}$  и фторанила (хлоранила) незначительное поглощение в видимой области может быть приписано  $\text{MgPc}^{\bullet+}$  (область 500 нм) и анион-радикалам фторанила или хлоранила (область 400 нм).

Данные системы не способны фотосенсибилизировать разложение воды солнечным светом на молекулярные водород и кислород. По-видимому, это объясняется тем, что образующиеся в первичной стадии фотопротекса семихиноны фторанила и хлоранила не образуют в адсорбированном состоянии продукты глубокого восстановления, подобные гидрохинону.

### **Механизм фотосенсибилизированной диссоциации воды в модельной системе фталоцианин–хинон**

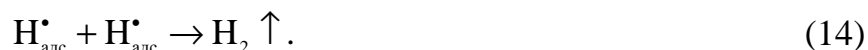
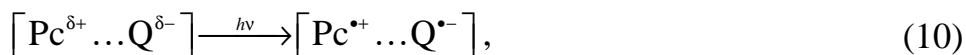
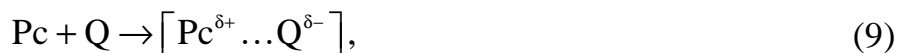
Фотодиссоциация воды, по полученным данным, происходит в многоступенчатом процессе, а молекулярный водород образуется в результате фоторазложения продуктов реакции [7, 57, 64, 65].

Первая стадия – появление темнового КПЗ  $[\text{MgPc}^{\delta+} \dots \text{Q}^{\delta-}]/\text{SiO}_2$  (подтверждается ЭПР- и оптическими спектрами, а также спектрами люминесценции). Следующая стадия – поглощение фотона с длиной волны 600-700 нм темновым КПЗ  $[\text{MgPc}^{\delta+} \dots \text{Q}^{\delta-}]/\text{SiO}_2$ , приводящее к разделению зарядов. Образование катион-радикала  $\text{MgPc}^{\delta+}$  и анион-радикала  $\text{Q}^{\delta-}$  подтверждено ЭПР-спектрами и спектрами поглощения.

Анион-радикал  $\text{Q}^{\delta-}$  взаимодействует с молекулой воды с образованием семихинона  $\text{QH}^{\cdot}$  и иона гидроксония. В последующей стадии две молекулы  $\text{QH}^{\cdot}$  дают п-бензохинон  $\text{Q}$  и гидрохинон  $\text{QH}_2$  (реакции такого рода хорошо известны для растворов и обнаружены на поверхности  $\text{SiO}_2$  в этом эксперименте).

Гидрохинон  $\text{QH}_2$  при поглощении фотона с длиной волны 300-400 нм диссоциирует на семихинон  $\text{QH}^{\cdot}$  и атомарный водород  $\text{H}^{\cdot}$ , что достоверно установлено в отдельном эксперименте (масс-спектрометрия, ЭПР- и оптическая

спектроскопия). Реакция образования молекулярного водорода из радикалов водорода  $H^\bullet$  («химическая реакция десорбции Тафеля»:  $H_{\text{адс}} + H_{\text{адс}} \rightarrow H_2$ ) хорошо известна.



Наряду с молекулярным водородом, в масс-спектре регистрировалось выделение  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ . Регистрация значительных количеств  $CO$  объясняется тем, что выделяющийся кислород каталитически окисляет примеси углерода, присутствующие на металлических стенках вакуумной установки и на электродах масс-спектрометра.

В процессе облучения скорость выделения продуктов диссоциации воды возрастает, а затем постепенно спадает, но после дополнительной адсорбции паров воды на образце восстанавливается. Система осуществляет диссоциацию воды в течение десятков часов суммарного времени фотооблучения.

Процесс, вероятно, замыкается взаимодействием катион-радикала  $MgPc^{\bullet+}$  с ионом  $OH^-$  с образованием исходного  $Pc$  и  $OH^\bullet$ , который, через образование перекиси  $H_2O_2$  и её диссоциацию, приводит к образованию молекулярного кислорода и воды.

Ещё в 1960-х гг. было показано [95], что при фотооблучении пары Chl *a* и п-бензохинон возникает равновесие между прямой реакцией фотовосстановления п-бензохинона до анион-радикала  $Q^{\bullet-}$  и обратной реакцией окисления анион-радикала п-бензохинона  $Q^{\bullet-}$  окисленной формой Chl *a*. В пределах концентрации Chl *a* от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  М величина положительного фотопотенциала пропорциональна концентрации Chl *a*. Скорость обратной реакции окисления  $Q^{\bullet-}$  в п-бензохинон сильно зависела от температуры, и при комнатных температурах система почти полностью восстанавливала свои первоначальные свойства. Реакционная способность окисленной формы Chl *a* увеличивалась при фотооблучении синим светом, при этом ускорялась обратная реакция окисления образовавшегося при фотоокислении  $Q^{\bullet-}$ . Эти и другие результаты, полученные при исследовании Chl *a* и п-бензохинона в растворах и в стёклах, косвенно подтверждают результаты, полученные при создании системы фотосенсибилизированной фталоцианинами диссоциации воды.

Нижняя граница квантового выхода исследованной системы фотосенсибилизированной фталоцианинами диссоциации воды, измеренного по выделению молекулярного водорода без катализатора, оказалась  $5 \cdot 10^{-3}$ . Невысокий квантовый выход объясняется, в частности, сложностью многоступенчатого механизма, в котором наряду с продуктами разложения воды могут образовываться также и молекулы воды. Возможной лимитирующей стадией является и образование КПЗ Рс–Q, когда не все молекулы образуют комплексы. С целью преодоления этого ограничения стоит усложнить систему, введя пространственную организацию молекул системы (см. ниже). Уменьшению квантового выхода также способствуют конкурирующие реакции типа реакции диспропорционирования (3). Ещё одной причиной ограничения квантового выхода может быть обратная рекомбинация водорода с атомами кислорода.

Применение катализатора выделения водорода, ускоряющее одну из стадий процесса, могло бы существенно увеличить квантовый выход процесса в целом.

## **Применение катализаторов выделения водорода**

Наиболее известными и широко применяемыми катализаторами выделения водорода из воды являются массивные, коллоидные или нанесённые мелкодисперсные благородные металлы (Pt, Pd, Rh, Ag, Au) и Cd, а также природные ферменты гидрогеназы и нитрогеназы [71].

Применение органических катализаторов типа гидрогеназы в случае гетерогенных вакуумированных систем затруднено из-за их нестойкости. Поэтому в данной системе в качестве катализатора выделения водорода применялась платина, предварительно нанесённая на силихром в количестве 5-15 %. Затем на обработанный таким образом адсорбент наносились составляющие фотохимическую систему компоненты и проводилось фотооблучение образца с определением скорости выделения молекулярного водорода [71].

Нанесённым катализаторам присущ целый ряд свойств, выгодно отличающих их от коллоидных катализаторов. К ним относятся, прежде всего, высокая стабильность нанесённых катализаторов, вызванная предотвращением коагуляции отдельных металлических частичек за счёт их закрепления, а также устранение возможного отрицательного влияния поверхностно-активных веществ, стабилизирующих коллоиды. Недостатком является то, что удельная каталитическая активность нанесённых катализаторов (выражаемая как число молей водорода, выделяющегося в единицу времени, отнесённое к числу грамм-атомов или просто к массе используемого металла) сильно зависит от метода приготовления катализаторов [71].

Было установлено, что скорость выделения молекулярного водорода в присутствии платины повышается в 8-20 раз по сравнению с обычным образцом [71]. Действие платинового катализатора в данном случае заключается, вероятно, в ускорении «реакции Тафеля» (14) [71].

### **Модельные системы на основе неводорастворимых порфиринов и водорастворимого полимера**

Модельную систему, состоящую из адсорбированных на  $\text{SiO}_2$  фталоцианинов и хинонов, можно рассматривать как гетерогенную систему с адсорбцией молекул на поверхности адсорбента в газовой фазе (фиксация молекул в одной плоскости). В дальнейшем эти исследования были продолжены в направлении создания и изучения систем, состоящих из водорастворимого полимера PSSS-VN, неводорастворимых порфиринов (в частности, тетрафенилпорфин), хинонов (в частности, антрахинон) и воды (т. е. квазигомогенных систем с частичной фиксацией молекул внутри «клубка» водорастворимого полимера и возможностью транспорта электронов в одном направлении) [3, 72].

Также были проведены аналогичные исследования фотоиндуцированного переноса электрона в системе порфирин–хинон, ковалентно присоединённых к концам полимерной цепи полиметакриловой кислоты (PMMA) – было определено влияние длины полимерной цепи, pH и ионной силы раствора водного раствора полимера на скорость переноса заряда [31].



## Слои из хлорофиллов и фталоцианиновых красителей

Как уже указывалось, пространственная организация молекул системы фотосенсибилизированной фталоцианинами диссоциации воды могла бы повысить квантовый выход системы. Фталоцианины и их комплексы с металлами (Mg, Zn, Cu) являются плоскими молекулами [74] с выступающим центральным катионом металла (Табл. 4). Макрокольцо фталоцианинового хромофора и его бензольные кольца являются автономными ароматическими системами, находящимися в  $\pi$ -электронном взаимодействии.

Табл. 4. Радиусы некоторых катионов металлов-комплексобразователей (в скобках указано значение ионного радиуса, оценённого по термодинамическим данным) [117]

Катион	Радиус, нм
$\text{Ag}^+$	0,113
$\text{Mg}^{2+}$	0,078
$\text{Fe}^{2+}$	0,083
$\text{Ni}^{2+}$	0,078
$\text{Li}^+$	0,078
$\text{Na}^+$	0,098
$\text{Mn}^{2+}$	0,091
$\text{Co}^{2+}$	0,082
$\text{Fe}^{3+}$	0,067

В ряде работ [53, 54] показано, что в коллоидных растворах MgPc возможно образование различных форм агрегатов, которые проявляются в оптических спектрах поглощения. Выделяют 3 возможные формы агрегации (димер MgPc со

связующим элементом  $H_2O$  (модель кристалла  $MgPc$  «плоскость-плоскость»), димер  $MgPc$  со связующим элементом  $H_2O$  (модель  $\alpha$ -кристалла  $MgPc$  «плоскость–торец»), димер  $MgPc$  (модель  $\beta$ -кристалла  $MgPc$ )). Спектрально эти структуры проявляются в виде широких длинноволновых полос, лежащих в видимой и ближней ИК-области.

Существует множество литературных данных (например, [78, 116]) о спектральных свойствах слоёв фталоцианинов, полученных термическим испарением образцов в вакууме. Поэтому было интересно изучить слои, полученные путём естественного испарения растворов  $MgPc$  с поверхности и возможность самоорганизации молекул в данных условиях.

Были исследованы оптические спектры растворов  $MgPc$ , а также спектры слоёв, полученных путём естественного высыхания раствора на поверхности.

В спектре поглощения  $MgPc$  наблюдаются две полосы с максимумами около 350 нм и в районе 670-680 нм. Известно [53], что форма спектра  $MgPc$  не зависит от растворителя и является своеобразным репером, позволяющим утверждать, что в данном растворе отсутствует агрегация молекул. Об образовании димеров и агрегатов  $MgPc$  также можно судить по спектрам люминесценции (по сдвигу длинноволновой полосы).

При введении в раствор воды, которая не является растворителем для  $MgPc$ , в спектре поглощения образца наблюдаются следующие изменения: уменьшается интенсивность основной полосы, происходит значительный батохромный сдвиг и уширение полос спектра.

При разбавлении исходного раствора водой в 3 раза в поглощении наблюдается слабая широкая полоса с максимумом около 780 нм. Раствор

становится мутным, а при дальнейшем разбавлении происходит выпадение осадка.

Подобные изменения могут быть связаны с образованием различных агрегатов в коллоидном растворе фталоцианин–ацетон–вода [53]. В спектре слоя наблюдается слабая широкая полоса в области 700-800 нм, которая может принадлежать агрегированным формам MgPc.

В спектре люминесценции слоёв MgPc на стекле при возбуждении 660 нм наблюдаются длинноволновые полосы 693, 710 и 760 нм, которые также могут быть отнесены к агрегированным формам MgPc.

Для исследования возможности ориентационной упорядоченности молекул тетрапиррольных пигментов на поверхности использовался метод наклонного поляризованного луча (использовалось оборудование и методики Алексея Елисеевича Грищенко). Изучалось двойное лучепреломление (ДЛП), возникающее при прохождении поляризованного света через слой образца, под различными углами. Оптическая разность фаз  $\delta$ , создаваемая слоем, определялась визуально с использованием компенсатора Брейса. В соответствии с теорией [89], зависимость  $\delta$  от  $\varphi$  имеет вид:

$$\delta = B(1 - \cos 2\varphi), \quad (15)$$

где:  $\varphi$  – угол падения поляризованного луча на поверхность;  $B$  – коэффициент поверхностного ДЛП, равный:

$$B = -H\pi\rho N_A \left( \frac{\Delta a}{M_0} \right) \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \langle S \rangle, \quad (16)$$

где:  $H$  – толщина слоя;  $\rho$  – плотность образца;  $N_A$  – число Авогадро;  $\Delta a$  – оптическая анизотропия,  $M_0$  – молекулярная масса;  $n$  – показатель преломления;  $\langle S \rangle$  – среднее значение параметра ориентационного порядка молекул в слое.

Для молекул типа хлорофилла вектор поляризуемости лежит преимущественно в плоскости молекулы. Таким образом, по знаку  $B$  можно определить ориентацию молекулы типа хлорофилла относительно поверхности.

Среднее значение параметра ориентационного порядка  $\langle S \rangle$  молекул в слое можно определить по формуле:

$$\langle S \rangle = -\frac{B}{H\rho N_A} \left( \frac{M_0}{\Delta a} \right) \left( \frac{3}{n^2 + 2} \right)^2. \quad (17)$$

Известно [89], что:

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (18)$$

где:  $\theta$  – угол падения поляризованного луча на поверхность;  $B$  – коэффициент поверхностного ДЛП.

Измерения толщин исследуемых слоёв осуществлялись, в том числе, и с помощью вертикального оптического длиномера ИЗВ-1. Это прибор высокого класса точности, которая достигается за счёт оптических методов отсчёта. Точность измерений ИЗВ-1 –  $\pm \left( 0,001 + \frac{l}{2 \cdot 10^5} \right)$  мм, где  $l$  – толщина исследуемого слоя. Преимуществом спирального длиномера ИЗВ-1 является отсутствие мёртвого хода и одинаковость расстояния от глаз всех цифр, исключаяющая необходимость различной аккомодации глаза. Теоретические расчёты толщин слоёв, а также результаты, полученные с помощью других измерительных

устройств, хорошо согласуются с результатами, полученными на ИЗВ-1, однако последние имеют более высокие значения точности и надёжности.

Обнаружено, что для образцов различной толщины, коэффициент  $V$  поверхностного ДЛП прямо пропорционален толщине слоя  $H$ . Это позволило графически оценить отношение  $V/H \approx 25 \text{ см}^{-1}$ . Для определения среднего значения параметра ориентационного порядка  $\langle S \rangle$  молекул в слое были использованы следующие величины: длина волны падающего света  $\lambda = 550 \text{ нм}$ ,  $n = 1,5$ ,  $\rho = 1$ ,  $\Delta\alpha/M_0 \approx -0,2 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3 \cdot \text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$ . Тогда  $\langle S \rangle \approx 0,06$ .

По оценкам значение этого угла составило  $\theta \approx 50^\circ$ . Очевидно, что такое расположение плоских молекул MgPc на поверхности наиболее вероятно в случае образования агрегатов с взаимно параллельными плоскостями (стопки).

Полученные данные позволяют заключить, что при высыхании раствора на поверхности стекла происходит самоорганизация молекул MgPc с образованием различных агрегированных форм.

Аналогичные эксперименты были проведены со слоями Chl *a* на поверхности [81, 82]. Исследовались растворы Chl *a* в диэтиловом эфире, растворы пигментов листьев высших растений в ацетоне, а также в диэтиловом эфире, и приготовленные из этих растворов слои на стёклах.

Исходным материалом для приготовления слоёв природных пигментов служил ацетоновый экстракт пигментов из высушенных зелёных листьев крапивы. Экстракт содержал преимущественно Chl *a*, а также в незначительных количествах Chl *b* и феофитин, каротиноиды и липиды. Слои пигментов готовили из концентрированных растворов путём нанесения нескольких капель на поверхности стёкол. Применялся специально очищенный и осушенный ацетон.

Оценку ориентационного порядка анизотропных молекул пигментов в поверхностных слоях плёнок на стёклах производили методом ДЛП при прохождении поляризованного света через плёнку под углом к поверхности, отличным от нормального.

В оптическом спектре слоя *Chl a*, полученного из раствора в диэтиловом эфире и выдержанного в насыщенных парах  $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ , присутствует интенсивная полоса поглощения при 740 нм, которую обычно отождествляют с микрокристаллами пигмента [129]. Широкую полосу поглощения в спектральной области 400-550 нм с небольшим максимумом при 470 нм, по-видимому, можно приписать переходным формам *Chl a*: молекулярные → нанокристаллические → микрокристаллические. О возможном образовании таких форм при агрегации тетрапиррольных пигментов свидетельствуют результаты, полученные при изучении оптических спектров слоёв фталоцианинов.

Из растворов пигментов по оригинальной технологии были приготовлены тонкие слои пигментов. Спектры поглощения слоёв содержат полосы с максимумами при 610, 680-690, 700 и 710 нм. Они отличаются от спектров поглощения исходных растворов *Chl a* тем, что максимумы полос поглощения сдвинуты в длинноволновую область от 660 до 700 нм и содержат слабую полосу поглощения с максимумом при 710 нм, принадлежащую, как известно, агрегированным формам *Chl a*. Для стимулирования агрегации молекул *Chl a* твёрдые слои помещали в атмосферу насыщенных паров ацетона (эфира) и воды на несколько часов (от 1 до 6 час) при 20 °С. Характерной особенностью электронных спектров поглощения является неоднородное уширение полос, возможно, из-за присутствия в слоях различных длинноволновых форм *Chl a*.

Для выявления новых полос поглощения в области 660-720 нм в слоях пигментов, приготовленных таким способом, были записаны разностные спектры

поглощения слоёв относительно растворов с приблизительно одинаковой концентрацией *Chl a*. В разностных спектрах заметно проявляются новые полосы поглощения с максимумами при 680 и 710-720 нм, принадлежащие агрегированным формам *Chl a*.

Спектр возбуждения люминесценции<sup>2</sup> раствора пигмента в ацетоне подобен спектру поглощения раствора образца и содержит полосы с максимумами в районе 620 и 665 нм. В спектре испускания люминесценции наблюдается интенсивная полоса 676 нм люминесценции мономеров и более слабая длинноволновая (720 нм) полоса, соответствующая люминесценции агрегатов. Для спектров люминесценции слоёв характерно иное по сравнению с растворами соотношение интенсивностей максимумов: длинноволновая агрегатная полоса более интенсивна. Это свидетельствует о том, что основной вклад в люминесценцию слоёв вносят агрегаты пигментов. В спектре возбуждения также наблюдается изменение, характерное для образования агрегатов хлорофилла – уширение полосы 665 нм, соответствующей поглощению мономерных структур, за счёт возбуждения коротковолновых форм *Chl a* и межмолекулярного переноса энергии на длинноволновые формы.

Для стимулирования образования агрегированных форм *Chl a* слои пигментов также получали на поверхности воды, которая предварительно наносилась на стеклянную подложку, а затем испарялась. В полученных таким способом слоях были обнаружены особенно широкие длинноволновые полосы поглощения *Chl a*.

Данные измерений ДЛП плёнок различной толщины, полученных из экстрактов пигментов листьев высших растений, показали, что параметр

---

<sup>2</sup> Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции в этом и дальнейших экспериментах регистрировались и частично анализировались М.Н. Букиной.

ориентационного порядка  $S$  отличен от нуля, что свидетельствует об упорядоченности молекул пигментов в тонких приповерхностных слоях.

Таким образом, было показано, что молекулы Chl *a* способны к самосборке в агрегированные формы (димеры, мультимеры) не только в естественных условиях – в фотосинтезирующих клетках высших растений, но и в слоях, полученных из ацетоновых растворов пигментов зелёных листьев при обязательном участии молекул воды [81, 82].

Способностью к самоорганизации (самосборке в мультимеры) могут обладать не только молекулы хлорофилла, но и молекулы других тетрапиррольных пигментов (порфирины, гемоглобины, цитохромы), принимающие участие в важнейших биологических процессах, а также перспективные органические полупроводники с высокой светочувствительностью – фталоцианины.

### **Влияние внешнего магнитного поля на фотохимические реакции**

Существенное повышение эффективности выделения молекулярного водорода в модельной фотосинтетической системе разложения воды под действием солнечного света (фталоцианин–хинон) возможно не только благодаря использованию специальных катализаторов образования молекулярного водорода, но и воздействию внешнего магнитного поля, в связи с чем был проведён ряд поисковых работ [4, 8-10, 80, 83-85].

В рамках этого направления была изучена фотореакция, происходящая при УФ (254 нм) облучении раствора (1-фенил-2-бромэтинил)дифенилфосфина в гексане. Обнаружено, что в ходе данной фотореакции образуются два конечных продукта. Первый – (1-фенил-2-бромэтинил)дифенилфосфиноксид (I) – выпадает в



осадок и не люминесцирует, второй – 1-4-бис(дифенилфосфороил)-1,4-дифенил-1,3-бутадиен (II) – остаётся в растворе и обладает интенсивной люминесценцией в области 370-500 нм. Данная фотореакция является магниточувствительной, причём максимальный магнитный эффект (30 %) обнаруживается в области слабых полей. Установлено, что, принимая выход продукта II при 0,5 Гс (геомагнитное поле) за 100 %, при увеличении поля до 200 Гс выход данного продукта достигает 130%, в диапазоне 200-350 Гс происходит уменьшение выхода продукта до уровня 105%, а при дальнейшем увеличении поля (до 5000 Гс) выход продукта практически не меняется. Данный эффект можно объяснить в рамках механизма сверхтонкого взаимодействия (СТВ) влияния внешнего магнитного поля на вышеуказанную фотохимическую реакцию [4, 9, 10, 84, 85].

В работе [83] изучено влияние внешнего постоянного магнитного поля ( $H_0 = 0,5-3000$  Э) на выход продуктов УФ-облучении раствора 1-бром-2-фенил-(дифенилфосфино)этена в гексане. Обнаружено, что интенсивность люминесценции, возникающей после УФ-облучения, возрастает при проведении реакции в магнитном поле. При этом максимальное увеличение интенсивности происходит в результате облучения в поле  $H_0 \sim 200$  Э (около  $1,6 \cdot 10^4$  А·м<sup>-1</sup>). Полученный эффект объясняется зависимостью эволюции спинов (синглет ↔ триплет) в радикальной паре, образующейся в первичной стадии фотореакции, от внешнего магнитного поля  $H_0$ , причиной которой является различие  $g$ -факторов свободных радикалов и СТВ неспаренных электронов пары с магнитными ядрами [83].

В работе [80], в рамках исследования влияния магнитных полей на водные растворы, был использован метод люминесцентных меток. В качестве люминофоров использовались следующие соединения:  $GdCl_3$ ,  $Tb(NO)_3$ ,  $Eu(NO)_3$ , триптофан, этидиум бромид. Однако значительный магнитный эффект был обнаружен только для водного раствора хлорида гадолиния ( $GdCl_3$ ). Установлено,

что действие переменного низкочастотного магнитного поля порядка 0,7 Гс приводит к уменьшению интенсивности испускания люминесценции иона  $Gd^{3+}$ . После обработки раствора магнитным полем интенсивность люминесценции продолжает убывать с течением времени [80].

### **Модельные системы на основе порфиринов и фталоцианинов, синтезированных внутри цеолитовых пор**

Были предложены и исследовались системы, состоящие из порфиринов и фталоцианинов, синтезированных внутри цеолитовых пор, хинонов и воды.

Цеолиты представляют собой водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов, объединённых общими вершинами в трёхмерный каркас, пронизанный полостями и окнами размером 0,2-1,5 нм, благодаря чему цеолиты являются молекулярными ситами, т. е. микропористыми телами, способными избирательно поглощать вещества, размеры молекул которых меньше размеров микропор (для проникания в адсорбционную полость молекула адсорбата должна иметь размеры меньше размера входного окна). Другим важным свойством цеолитов является способность к ионному обмену – они способны селективно выделять и вновь впитывать различные вещества, а также обменивать катионы.

Размеры молекул воды и хинонов позволяют им легко проникать внутрь цеолитовых пор. Размеры молекулы фталоцианина (примерно квадратная со сторонами 0,7-1,4 нм [117] с выступающим центральным катионом металла (Табл. 4)) не позволяют им легко проникать через цеолитовые окна. Поэтому необходимо синтезировать молекулы фталоцианина или порфирина внутри цеолитовых пор.

В отличие от адсорбции взаимодействующих молекул модельной системы на адсорбенте (т. е. значительно ограничивая мобильность молекул, что с одной стороны способствует разделению зарядов, а с другой стороны понижает эффективность системы из-за пространственной удалённости потенциально взаимодействующих молекул), в данном случае возможно проведение фотохимической реакции в растворе и даже в потоке, сохраняя отдельные преимущества гетерогенной системы. Т. е. такая система со значительной фиксацией молекул красителей внутри цеолитовых пор также упрощает возможность воздействия на систему внешних магнитных полей с целью повышения квантового выхода реакций.

Порфирины и фталоцианины внутри цеолитовых пор для данного исследования были синтезированы при содействии А. Купермана (A. Kuperman, University of Toronto). В указанных системах также проводились эксперименты по фотопереносу электрона и эксперименты по фотосенсибилизированному разложению воды [72].

Таким образом, была предложена, реализована [66] и исследована комплексом методов оригинальная гетерогенная система фотосенсибилизированной фталоцианинами диссоциации воды солнечным светом, моделирующая фотосистему природного фотосинтеза. В дальнейшем эта система была усовершенствована в разных направлениях, в том числе с целью повышения квантового выхода.

## Список литературы

1. Application of solar technology to fuel production chemical processing, and thermochemical energy transport: status and future / Fish Jim D. // *Adv.Sol.Energy Technol.: Proc. Bien. Congr. Int. Sol. Energy Soc., Hamburg, 1-18 Sept., 1987.* – Oxford etc., 1988. – P. 2885-2893.
2. *Balzani Y., Moggi L., Manfrin M.F., et al.* Solar energy conversion by water photodissociation // *Science.* – 1975. – Vol. 189. – P. 852-856.
3. *Barmasov A.V., Korotkov V.I., Kholmogorov V. E., Guillet J.E.* Ion-radical Reactions of Phthalocyanines and Quinones on the Surface of Silica as a Model System for Solar Energy Conversion // Unpublished paper, September 23, 1993.
4. *Barmasov A.V., Korotkov V.I., Kholmogorov V.Ye.* Mass-spectrometric investigations of photodissociation of water in heterogeneous systems / Sixth Symposium Photochemistry (Eisenach, GDR, September 28-30, 1988): Submitted Abstracts of Lectures and Posters. – 1988. – P. 183.
5. *Barmasov A.V., Korotkov V.I., Kholmogorov V.Ye.* Photochemistry of a heterogeneous system: phthalocyanine + quinone + water, adsorbed on silica / 13<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry (Budapest, Hungary, August 9-14, 1987): Abstracts. – Budapest, 1987. – Vol. 2. – P. 575.
6. *Barmasov A.V., Korotkov V.I., Kholmogorov V.Ye.* Photochemistry of phthalocyanines and different quinones, adsorbed on silica / XII IUPAC Symposium on Photochemistry (Bologna, Italy, July 17-22, 1988): Book of Abstracts, Ed. R.S. Davidson. – Bologna, 1988. – No. PH24. – P. 225 (2 p.).
7. *Barmasov A.V., Korotkov V.I., Kholmogorov V.Ye.* Phthalocyanine + quinone + water – photosynthetic model system for solar energy conversion / *Photobiology and Biotechnology: Proceedings of Intern. Symp. (Poznan, Poland, June 27-30, 1989).* – Poznan, Wydawnictwo Politechniki Poznanskiej, 1989. – P. 18.

8. *Bukina M.N., Barmasov A.V., Kholmogorov V.E., Androsenko A.N., Sendjurev M.V.* Magnetic field effect on the output of products of (1-phenyl-2-bromethenyl)phosphine UV irradiation / Photophysics and Photochemistry 2000 Conference (Portugal, Oeiras, 19-21 October, 2000). – P45.
9. *Bukina M.N., Barmasov A.V., Kholmogorov V.E., Sendjurev M.V.* Diphenylphosphinostilbene And (1-Phenyl-2-Brom-Ethenyl)Diphenylphosphine Photoirradiation Products Identification / 6th International Conference on Applied Photochemistry and Solar Energy Conversion and Storage (Egypt, Cairo, April 3-8, 2001).
10. *Bukina M.N., Barmasov A.V., Kholmogorov V.E., Sendjurev M.V.* The 1-Brom-2-Phenylethene and (1-Phenyl-2-Bromethenyl)Diphenylphosphine Photodimerization in Hexane / In: International Conference on Photochemistry (Moscow, July 30 – August 4, 2001), Book of Abstracts, # PP104. – P. 302.
11. *Cahill A.E., Taube H.* One-electron oxidation of copper phthalocyanine // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73, No. 6. – P. 2847-2851.
12. *Canham G.W.R., Myers J., Lever A.B.P.* Higher oxidation state iron and cobalt phthalocyanine derivatives. Phthalocyanine radical cation complexes // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1973. – No. 14. – P. 483-484.
13. Clean and Safe Energy Forever: ISES Sol. World Congr., Kobe, Sept. 4-8, 1989: Book Abstr. – Parkville, 1989.
14. *Darwent J.R., Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M.C.* Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen // Coord. Chem. Rev. –1982. – Vol. 44, No. 1. – P. 83-126.
15. *Douglas A.E., Raven J.A.* Genomes at the interface between bacteria and organelles // Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences. – 2003. – Vol. 358, No. 1429. – P. 5-17; discussion 517-518.

16. *Edwards L., Gouterman M.* Vapor Absorption Spectra and Stability: Phthalocyanines // *J. Mol. Spectr.* – 1970. – Vol. 33, No. 2. – P. 292.
17. *Eigenmann G.* Фотохимическое исследование красителей. I. Химия фототропии медного фталоцианина // *Helv. Chim. Acta.* – 1963. – Vol. 46, No. 1. – P. 298.
18. *Epstein A., Wildi B.S.* Electrical properties of poly-copper phthalocyanine // *J. Chem. Phys.* – 1960. – Vol. 32. – P. 324-329.
19. *Fielding P., Gutmann F.* Electrical properties of phthalocyanines // *J. Chem. Phys.* – 1957. – Vol. 26. – P. 411-419.
20. *George P., Ingram D.J.E., Bennett J.E.* One-equivalent intermediates in phthalocyanine and porphin oxidations investigated by paramagnetic resonance // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1957. – Vol. 79, No. 8. – P. 1870-1973.
21. *Guillet J.E.* Prospects for solar synthesis // *Pure & Appl. Chem.* – 1991. – Vol. 63, No. 7. – P. 917-924.
22. *Gunther K.* Synthesis and solution spectral properties of antimony phthalocyanine and dihydroxoantimony phthalocyanine complexes // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35. – P. 7916-7918.
23. *Harriman A., Porter G.* Development of a process for the sensitized photochemical dissociation of water by sunlight. – Commission of the European Communities Directorate-General Information Market and Innovation in Luxembourg, 1984.
24. *Harriman A., Porter G.* The photochemical dissociation of water by means of visible light. – Commission of the European Communities, Directorate-General for Research, Science and Education in Luxembourg, 1982. – 144 p.
25. *Huang Zh.* Photodynamic therapy. A review of progress in clinical photodynamic therapy // *Technol. Cancer Res. Treat.* – 2005. – Vol. 4, No. 3. – P. 283-293.

26. *Kearns D.R., Calvin M.* Solid state ionization potentials of some aromatic organic compounds // *J. Chem. Phys.* – 1961. – Vol. 34. – P. 2026-2030.
27. *Kosonocky W.F, Harrison S.E.* Saturation of absorption and fluorescence in solutions of phthalocyanines // *J. Appl. Phys.* – 1966. – Vol. 37, No. 13. – P. 4789-4797.
28. *Leznoff C.C., Lever A.B.P.* Phthalocyanines: Properties and Applications. – N.Y.: VCH Publishers, 1989. – 312 p.
29. *Linstead R.P.* Phthalocyanine // *J. Chem. Soc.* – 1934. – P. 1016.
30. *Myers J.F., Canham G.W.R., Lever A.B.P.* Higher oxidation level phthalocyanine complexes of chromium, iron, cobalt and zinc. Phthalocyanine radical species // *Inorg. Chem.* – 1975. – Vol. 14, No. 3. – P. 461-468.
31. *Nowakowska M., Kataoka F., Guillet J.E.* Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin Quinone Endcapped Poly(methacrylic acid). 1. Photophysical Studies // *Macromolecules.* – 1996. – Vol. 29. – P. 1600-1608.
32. *Nowakowska M., White B., Guillet J.E.* Studies of the Antenna Effect in Polymer Molecules. 11. Photochemical Reactions of 2-Undecanone Solubilized in an Aqueous Solution of Poly(sodium styrenesulfonate-co-2-vinylnaphthalene) // *Macromolecules.* – 1988. – Vol. 21, No. 12. – P. 3430-3437.
33. *Nowakowska M., White B., Guillet J.E.* Studies of the Antenna Effect in Polymer Molecules. 12. Photochemical Reactions of Several Polynuclear Aromatic Compounds Solubilized in Aqueous Solutions of Poly(sodium styrenesulfonate-co-2-vinylnaphthalene) // *Macromolecules.* – 1989. – Vol. 22, No. 5. – P. 2317-2324.
34. *Nowakowska M., White B., Guillet J.E.* Studies of the Antenna Effect in Polymer Molecules. 13. Preparation and Photophysical Studies of Poly(sodium styrenesulfonate-co-2-vinylnaphthalene) // *Macromolecules.* – 1989. – Vol. 22, No. 10. – P. 3903-3908.

35. *Nowakowska M., White B., Guillet J.E.* Thermodynamics of the Solubilization of 2-Undecanone in Aqueous Solutions of Poly(sodium styrenesulfonate-co-2-vinylnaphthalene) // *Macromolecules*. – 1990. – Vol. 23, No. 13. – P. 3375-3379.
36. *Nowakowski J.* Zastosowanie metody LCAO MO do cząsteczki ftalocyjaniny. I. // *Roczn. chem.* – 1961. – Vol. 35, No. 1. – P. 257-268.
37. *Porphyryns and metalloporphyryns* / Ed. K.M. Smith. – Amsterdam: Elsevier, 1975. – 750 p.
38. *Porter G.* Recent progress in the photolysis of water // *J. of Photochemistry*. – 1981. – Vol. 17, No. 3/4. – P. 193-194.
39. *Rabinowitch E.I.* Photosynthesis. Vol. 1. – N.Y., 1945. – P. 540.
40. *Redhead P.A.* *Thermal desorption of gases* // *Vacuum*. – 1962. – Vol. 12, No. 4. – P. 203-211.
41. *Shead A.C.* Sublimation giving crystals suited for the measurement of profile angles // *Microchim. Acta*. – 1959, Vol. 47, No. 5. – P. 657-663.
42. *Smith A.L.* *Oxford dictionary of biochemistry and molecular biology*. – Oxford [Oxfordshire]: Oxford University Press, 1997. – P. 508.
43. *Solar energy – photochemical conversion and storage. Project results* / Ed. by S. Claesson and L. Engström, 1977, No. 6. – 297 p.
44. *Solar-Energy Hydrogen Systems* / Ed. by T. Ohta. – Oxford: Pergamon Press, 1978. – 500 p.
45. *Sustar E., Nowakowska M., Guillet J.E.* Studies of the antenna effect in polymer systems. 16: Synthesis and properties of water-soluble poly(sodium styrenesulfonate-co-9-(p-vinylphenyl)anthracene) // *Journ. of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. – 1990. – Vol. 53. – P. 233-250.



46. Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids / Eds. *H. Kallmann, M. Silver*. – New York, 1961. – P. 337.
47. *Tyson R.S.* / In: Techniques of Organic Chemistry / Ed. *A. Weissberger*. – Vol. 4. – 3rd ed. – New York, 1951. – P. 603.
48. *White B., Nowakowska M., Guillet J.E.* Studies of the antenna effect in polymer molecules: photosensitized oxidation of perylene in an aqueous solution of poly(sodium styrenesulfonate-co-2-vinylnaphthalene) // *Journ. of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. – 1989. – Vol. 50. – P. 147-156.
49. *Wihksne K., Newkirk A.E.* Electrical Conductivities of alpha- and beta-Phthalocyanine // *Journ. Chem. Phys.* – 1961. – Vol. 34. – P. 2184-2185.
50. *Wright J.D.* Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties // *Progr. Surf. Sci.* – 1989. – Vol. 31. – P. 1-60.
51. *Yoshino K., Lee S.B., Sonoda T. et al.* Optical properties of substituted phthalocyanine rare-earth metal complexes // *J. of Appl. Physics*. – 2000. – Vol. 88, No. 12. – P. 7137-7143.
52. *Ziessel R., Ulrich G., Haefele A., Harriman A.* An artificial light-harvesting array constructed from multiple Bodipy dyes // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135, No. 30. – P. 11330-11344.
53. *Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М., Горелова А.В.* Полиморфные модификации фталоцианина Mg и их спектры оптического поглощения // *Оптический журнал*. – 2003. – Т. 70, № 2. – С. 3-8.
54. *Акимов И.А., Мешков А.М.* Спектроскопия полиморфных форм фталоцианина Mg // *Оптика и спектроскопия*. – 2005. – Т. 98, № 3. – С. 460-464.
55. *Акопян М.Е.* Фотопроцессы и первичные этапы химической эволюции органических молекул на Земле // *Соросовский образовательный журнал*. – 1999. – № 1. – С. 56-60.

56. *Базара М., Шетти К.* Нелинейное программирование. Теория и алгоритмы // М.: Мир, 1982. – 583 с.
57. *Бармасов А.В., Коротков В.И.* Фотосенсибилизированная диссоциация воды на поверхности твёрдого тела / Химия и физика твёрдого тела: Труды 10-й Межвуз. конф. молодых учёных, Ленинград, 1-3 марта, 1983.-Ч. 2. – Л., 1983. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 02.12.83, № 1175хп-Д83. – С. 159-164.
58. *Бармасов А.В., Коротков В.И., Холмогоров В.Е.* Ион-радикальные реакции фталоцианинов и хинонов в гетерогенной системе фотодиссоциации воды / 10 Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твёрдом теле, Черногловка, июнь, 1989: Тезисы докладов. – Черногловка, 1989. – Т. 2. – С. 46-47.
59. *Бармасов А.В., Коротков В.И., Холмогоров В.Е.* Ион-радикальные реакции фталоцианинов и хинонов на поверхности диоксида кремния // Доклады Академии Наук СССР. – 1987. – Т. 297, № 3. – С. 631-633. / *Barmasov A.V., Korotkov V.I., Kholmogorov V.E.* Ion-radical reactions of phthalocyanins and quinones on a silicon dioxide surface // Doklady Physical Chemistry (USA). – 1988. – Vol. 297, No. 3. – P. 1120-1122.
60. *Бармасов А.В., Коротков В.И., Холмогоров В.Е.* К механизму фоторазложения воды, сенсibilизированного фталоцианином // Химическая физика. – 1986. – Т. 5, № 3. – С. 414-415. / *Barmasov, A.V., Korotkov, V.I., Kholmogorov, V.E.* On the mechanism of photodecomposition of water sensitized by phthalocyanine // Soviet J. of Chemical Physics (UK). – 1989. – Vol. 5, No. 3. – P. 626-630.
61. *Бармасов А.В., Коротков В.И., Холмогоров В.Е.* Масс-спектрометрические исследования биофизических систем, моделирующих реакционный центр природного фотосинтеза / Применение масс-спектрометрии в биологии и медицине: Тез. докл. Конф. молодых учёных, Харьков, 22-26 мая, 1989. – Харьков, 1989. – С. 56-57.

62. *Бармасов А.В., Коротков В.И., Холмогоров В.Е.* Спектральные проявления электронных донорноакцепторных взаимодействий фталоцианинов и хинонов в адсорбированном состоянии / Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе: Тезисы докладов 10 Всесоюзного семинара, Ленинград, 6-8 сентября, 1988. – Л., 1988. – С. 99.
63. *Бармасов А.В., Коротков В.И., Холмогоров В.Е.* Фотодиссоциация гидрохинона на поверхности диоксида кремния / VI Всесоюз. совещ. по фотохимии, Новосибирск, 16-18 мая, 1989: Тез. докл. – Новосибирск, 1989. – Ч. 2. – С. 239.
64. *Бармасов А.В., Коротков В.И., Холмогоров В.Е.* Фотосенсибилизация фталоцианинами разложения воды в гетерогенной системе / Всесоюзная конференция по фотокаталитическому преобразованию солнечной энергии, Новосибирск, 7-11 февраля, 1983: Тез. докл. – Новосибирск, 1983. – С. 109-111.
65. *Бармасов А.В., Коротков В.И., Холмогоров В.Е.* Фотосенсибилизированное фталоцианинами разложение воды на поверхности окиси кремния / II Всесоюз. конф. по фотокаталитическому преобразованию солнечной энергии, Ленинград, 13-16 апреля, 1987: Тез. докл. – Новосибирск, 1987. – С. 188-189.
66. *Бармасов А.В., Коротков В.И., Холмогоров В.Е.* Фотосенсибилизация фталоцианином разложения воды / IV Всесоюзное совещание по фотохимии, Ленинград, 18-20 ноября, 1981: Тез. докл. – Л.: Изд-во ГОИ, 1981. – С. 91.
67. *Бармасов А.В., Коротков В.И., Холмогоров В.Е.* Фотосинтетическая модельная система с переносом заряда для преобразования солнечной энергии // Биофизика. – 1994. – Т. 39, № 2. – С. 263-266. / *Barmasov A.V., Korotkov V.I., Kholmogorov V.Ye.* Model photosynthetic system with charge

transfer for transforming solar energy // Biophysics. – 1994. – Vol. 39, No. 2. – P. 227-231.

68. *Бармасов А.В.* Спектральное исследование механизма фотодиссоциации воды в системе фталоцианин-хинон / Труды IV Науч. конф. молодых учёных НИИ физики ЛГУ «Актуальные проблемы физики», Ленинград, 1984. – Л., 1984. – 8 с. – Деп. в ВИНТИ 26.12.85, № 8938-85. – С. 168-175.
69. *Бармасов А.В.* Спектрально-люминесцентные исследования модельной фотохимической системы фталоцианин, хинон на поверхности окиси кремния. – Л., 1985. – 7 с. – Деп. в ВИНТИ 26.09.85, № 6317-85.
70. *Бармасов А.В.* Спектральные исследования адсорбатов фталоцианина и хинонов (п-бензохинон, хлоранил, фторанил) в фотореакции разложения воды. – Л., 1986. – 10 с. – Деп. в ВИНТИ 12.11.86, № 7759-В86.
71. *Бармасов А.В.* Фотосенсибилизированное фталоцианинами разложение воды на поверхности окиси кремния: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Л.Ж ЛГУ, 1986. – 16 с. / *Бармасов А.В.* Фотосенсибилизированное фталоцианинами разложение воды на поверхности окиси кремния: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Л.: ЛГУ, 1986. – 157 с.
72. *Бармасов А.В., Холмогоров В.Е.* Создание системы фотохимического разложения воды в системах порфиринов-хинон-вода внутри цеолитовых пор / В кн.: Шестая международная конференция «Радиационные гетерогенные процессы» (Кемерово, Россия, 29 мая – 1 июня 1995), Тезисы докладов, часть 2, Кемерово, 1995. – С. 146-147.
73. *Бендерский В.А., Усов Н.Н.* Влияние акцепторов на фотоэлектрические свойства фталоцианинов без металла // Докл. АН СССР. – 1966. – Т. 167, № 4. – С. 848-851.

74. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. – М.: Наука, 1978. – 280 с.
75. Биофизика фотосинтеза / Под ред. А.Б. Рубина. – М.: Изд-во МГУ, 1975. – 224 с.
76. *Благовещенский В.В.* Использование серийно-выпускаемых приборов для создания лазерного наносекундного флуориметра / В кн.: Лазерное оптическое и спектральное приборостроение. Материалы республиканской научно-технической школы-семинара. – Минск: 1983. – С. 166-169.
77. *Бобровский А.П., Холмогоров В.Е.* О природе первичного фотохимического акта взаимодействия хлорофилла с хинонами. – Докл. АН СССР. – 1973. – Т. 208. – С. 1472-1475.
78. *Богуславская Е.Г., Прохорова С.А., Надолинный В.А.* Эволюция упорядоченных плёнок фталоцианина меди по данным ЭПР // Журнал структурной химии. – 2005. – Т. 46, № 6. – С. 1055-1063.
79. *Брода Э.* Эволюция биоэнергетических процессов / В кн.: Наука и человечество. – М.: Знание, 1978. – С. 170-180.
80. *Букина М.Н., Бакулев В.М., Бармасов А.В., Холмогоров В.Е.* Влияние внешнего магнитного поля на люминесценцию водного раствора хлорида гадолиния // Вестн. С.-Петербур. у-та. Сер. 4. – 2007. – Вып. 4. – С. 109-111.
81. *Букина М.Н., Бармасов А.В., Кононов А.И., Баранова Л.Н., Холмогоров В.Е.* Самоорганизация молекул тетрапиррольных пигментов в слоях в присутствии воды / В кн.: Тезисы докладов Международного симпозиума «Нанофотоника» (Ужгород, Украина, 29 сентября – 3 октября 2008 г.). – Киев, 2008. – С.37.– 3 с.
82. *Букина М.Н., Бармасов А.В., Кононов А.И., Баранова Л.Н., Холмогоров В.Е.* Спектроскопические исследования слоёв тетрапиррольных пигментов.

- I. Слои из экстрактов пигментов листьев высших растений // Вестн. С.-Петербург. у-та. Сер. 4. – 2008. – Вып. 1. – С. 48-55.
83. Букина М.Н., Бармасов А.В., Сендюрёв М.В., Холмогоров В.Е. Влияние внешнего магнитного поля на выход продуктов фотолиза 1-бром-2-фенил-2-(дифенилфосфино)этена // Вестник СПбГУ. Сер. 4. – 2004. – Вып. 2. – С. 103-107.
84. Букина М.Н., Бармасов А.В., Сендюрёв М.В., Холмогоров В.Е. Влияние слабого магнитного поля на выход продуктов реакции фотооблучения раствора (1-фенил-2-бромэтинил)дифенилфосфина / II Международный Конгресс «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине» (Санкт-Петербург, Россия, 3-7 июля 2000). – С. 19-20. [Bukina M.N., Barmasov A.V., Sendjuren M.V., Kholmogorov V.E. Weak magnetic field influence on (1-phenyl-2-bromethenyl)diphenylphosphine solution photoirradiation reaction products output / II International Congress «Weak and Hyperweak Fields and Radiations in Biology and Medicine» (Sankt-Peterburg, Russia, 3-7.07.2000). – P. 20.]
85. Букина М.Н., Бармасов А.В., Холмогоров В.Е., Сендюрёв М.В. Влияние магнитного поля на фотохимическую реакцию конденсации (1-фенил-2-бром-1-этинил)дифенилфосфина / XI Международная конференция «Магнитный резонанс в химии и биологии: Звенигород-2001» (Россия, Звенигород, 20-27 апреля 2001). – С. 129-130. [Bukina M.N., Barmasov A.V., Kholmogorov V.E., Sendjuren M.V. Magnetic Field Effect On Photochemical Reaction Of (1-Phenyl-2-Brom-1-Ethenyl)Diphenylphosphine Condensation / XIth International Conference «Magnetic Resonance In Chemistry And Biology: Zvenigorod-2001» (Russia, Zvenigorod, April 20-27, 2001).]
86. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. – Новосибирск, 1978.

87. *Воскресенская Н.П.* Фотосинтез и спектральный состав света. – М.: Наука, 1965. – 308 с.
88. *Годнев Т.Н.* Хлорофилл, его строение и образование в растении. – Минск, Изд-во АН БССР, 1963. – 319 с.
89. *Грищенко А.Е., Михайлова Н.А., Хотимский В.С. и др.* Оптические свойства и ориентационная упорядоченность цепных молекул поли(1-триметилсилил-1-пропина) в поверхностных слоях тонких плёнок // *Оптический журнал.* – 2003. – Т. 70, № 10. – С. 30-33.
90. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьёв К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. – Минск: Наука и техника, 1968. – 520 с.
91. *Дилунг И.И., Капинус Е.И.* Механизм запасания энергии с участием хлорофилла и его аналогов / В кн.: Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. – Новосибирск: Изд-во ИК СО АН СССР, 1983. – С. 55-56.
92. *Дилунг И.И., Капинус Е.И.* Фотоника порфириновых молекул. – *Успехи химии.* – 1978. – Т. 47, № 1. – С. 83-95.
93. *Дилунг И.И., Усачёва М.Н., Капинус Е.И.* Возбуждённые донорно-акцепторные комплексы в процессах фотопереноса электрона в растворе / В кн.: V Всесоюзное совещание по фотохимии. Тезисы докладов. Часть 1. – Черногоровка: Изд-во ИХФ АН СССР, 1985. – С. 11.
94. *Дудко Д.Я., Елец Ю.П., Рена И.И.* Состав и электрофизические параметры водородно-кислородной плазмы // *Теплофизика высоких температур.* – 1981. – Т. 19, № 4. – С. 697-701.
95. *Евстигнеев В.Б., Гаврилова В.А.* Электродно-активная первичная окисленная форма хлорофилла // *Докл. АН СССР.* – 1965. – Т. 165, № 6. – С. 1435-1438.

96. *Евстигнеев В.Б., Гаврилова В.А.* Об обратимом окислении фталоцианина магния в связи с изучением фотохимии хлорофилла. – Биофизика. – 1969. – Т. 14. – С. 43-49.
97. *Евстигнеев В.Б., Гаврилова В.А.* Сравнение фотохимических свойств хлорофилла, феофитина, фталоцианина и его магниевое комплекса // Докл. АН СССР. – 1950. – Т. 74. – С. 781-783.
98. *Евстигнеев В.Б., Красновский А.А.* Спектры поглощения фталоцианинов // Докл. АН СССР. – 1947. – Т. 58, № 7. – С. 1399-1402.
99. *Евстигнеев В.Б., Теренин А.Н.* Фотоэлектрохимический эффект фталоцианинов, хлорофилла и феофетина // Докл. АН СССР. – 1951. – Т. 81. – С. 223-226.
100. *Жадин Н.Н.* Спектральное и фотохимическое исследование агрегационных эффектов для некоторых биологически важных красителей в адсорбированном состоянии: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Л.: ЛГУ, 1975. – 166 с.
101. *Зайцев Н.К., Кулаков И.И., Кузьмин М.Г.* Фотоэлектрохимический эффект на границе раздела несмешивающихся растворов электролитов // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 10. – С. 1293.
102. *Зенькевич Э.И., Лосев А.П., Гуринович Г.П.* Миграция энергии между пигментами фотосинтетического аппарата растений. – Минск: Изд-во ИФ АН БССР, 1971. – 60 с.
103. *Зиминов А.В., Рами С.М., Спиридонов И.Г., Юрре Т.А., Бутхузи Т.Г., Туриев А.М.* Синтез и исследование физико-химических свойств комплексов фталоцианинов с *d*- и *f*-элементами // Вестн. С.-Петербур. у-та. Сер. 4. – 2009. – Вып. 4. – С. 94-108.



104. Кампар В.Э., Нейланд О.Я. Величины сродства к электрону нейтральных органических электроноакцепторов // Успехи химии. – 1977. – Т. 46, № 6. – С. 945-966.
105. Капинус Е.И., Старый В.П., Дилунг И.И. Кинетическое изучение триплетных эксиплексов порфиринов с хинонами // Теоретич. и эксперим. химия. – 1982. – Т. 18, № 4. – С. 450-458.
106. Компаниец В.В., Рапопорт В.Л., Жадин Н.Н. Спектральное исследование агрегатов молекул фталоцианинов в адсорбированном состоянии // Оптика и спектроскопия. – 1972. – Т. 33, № 4. – С. 646-651.
107. Коротков В.И. Двухквантовая сенсбилизация разложения воды адсорбированными ароматическими молекулами: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Л., 1976. – 121 с.
108. Красновский А.А., Брин Г.П. Фотосенсибилизирующее действие фталоцианина магния и хлорофилла в растворе // Доклады АН СССР. – 1947. – Т. 58. – С. 1087-1090.
109. Крюков А.И. и др. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты. – Киев: Наукова думка, 1982. – 156 с.
110. Леонов Е.С. Получение и исследование двухкомпонентных систем на основе фталоцианинов: Дис. ... канд. хим. наук. – Нижний Новгород: НГУ, 2008.
111. Лымарь С.В., Пармон В.Н. Фотокаталитическое разделение зарядов в организованных молекулярных структурах // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 2. Молекулярные системы для разложения воды / Под. ред. К.И. Замараева. – Новосибирск, 1985. – С. 186-244.

112. *Маркова И.Я., Попов Ю.А., Шаумов Ю.А.* Спектры поглощения фталоцианинов кремния и германия // Журнал физической химии. – 1970. – Т. 44, № 10. – С. 2636.
113. Мембранная биоэнергетика / *Скулачёв В.П., Богачёв А.В., Каспаринский Ф.О.* – М.: Изд-во Московского университета, 2010. – 368 с.
114. *Опарин А.И., Красновский А.А., Умрихина А.В.* / В кн.: Хлорофилл. – Минск: Наука и техника, 1974. – С. 37-48.
115. *Пармон В.Н.* Проблема фотокаталитического разложения воды / В кн.: Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 2. Молекулярные системы для разложения воды. Под ред. К.И. Замараева. – Новосибирск: Наука, 1985. – С. 6-107.
116. *Пахомов Г.Л., Галонова Д.М., Лукьянов А.Ю., Леонов Е.С.* Люминесценция в тонких плёнках фталоцианина // Физика твёрдого тела. – 2005. – Т. 47, Вып. 1. – С. 164-167.
117. Порфирины: структура, свойства, синтез / *Аскарров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др.* – М.: Наука, 1985. – 333 с.
118. Свободные радикалы в биологических системах. – М.: Иностранная литература, 1963. – 243 с.
119. *Семёнов Н.Н.* Об энергетике будущего / В кн.: Наука и общество. – М.: Наука, 1973. – С. 109-144.
120. *Семёнов Н.Н.* Энергию Солнца – на службу человеку / В кн.: Преобразование солнечной энергии. – Черноголовка: Изд-во ИХФ АН СССР, 1981. – С. 3-6.
121. *Сидоров А.Н., Теренин А.Н.* Инфракрасные спектры фталоцианинов // Оптика и спектроскопия. – 1961. – Т. 11, № 3. – С. 325-331.

122. Структура и функции фотосинтетического аппарата / Пер. с англ. под ред. Л.А. Тумермана – М.: Иностранная литература, 1962. – 362 с.
123. *Теренин А.Н.* Проблемы фотосинтеза. – М.: Изд-во АН СССР, 1959.
124. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л.: Наука, 1967. – 617 с.
125. *Теренин А.Н., Холмогоров В.Е.* Исследования первичных процессов фотосинтеза методом электронного парамагнитного резонанса / В кн.: Биохимия и биофизика фотосинтеза. – М.: Наука, 1965. – С. 5-25.
126. *Тимирязев К.А.* Солнце, жизнь и хлорофилл. – М., 1948 (Избр. соч. Том 1).
127. Фотосинтез. Физиолого-экологические и биохимические аспекты / *Мокроносос А.Т., Гавриленко В.Ф., Жигалова Т.В.*; под ред. И.П. Ермакова. – М.: Академия, 2006. – 448 с.
128. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. – М.: Мир, 1975. – 536 с.
129. *Холмогоров В.Е.* Фотосинтез / В кн.: Фотохимические процессы в слоях. Под ред. А.В. Ельцова. – Л.: Химия, 1978. – С. 5-50.
130. *Холмогоров В.Е., Бобровский А.П.* Фотоиндуцированные сигналы ЭПР в системах, содержащих хлорофилл и его аналоги / В кн.: Труды Московского общества испытателей природы. Том XLIX. Проблемы биофотохимии / Ред. А.Б. Рубин, В.Д. Самуилов. – М.: Наука, 1973. – С. 92-103.
131. *Холмогоров В.Е., Коротков В.И., Бармасов А.В.* Модельные физические системы фотосенсибилизированной диссоциации воды / Преобразование световой энергии в фотосинтезирующих системах и их моделях: Тез. докл. Всесоюз. конф. Пущино, 26-30 июня, 1989. – Пущино, 1989. – С. 7-8.

132. Чекалин М.А., Пасет Б.В., Иоффе Б.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов. – Л.: Химия, 1972. – 512 с.
133. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа: Пер. с англ. / Под ред. М. Гретцеля. – М.: Мир, 1986. – 632 с. [Energy Resources through Photochemistry and Catalysis / Ed. by Michael Grätzel. – New York, London, Paris, San Diego, San Francisco, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press, A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 1983. – 573 p.]