

С помощью ПМР спектроскопии показано, что для модельных структур с гибким ковалентным мостиком реализуется "складчатая" конформация, в которой хинон расположен над плоскостью порфиринового ядра.

Проведенные фотохимические исследования указывают на принципиальную возможность использования порфиринов-хинонов в присутствии электронодонорных растворителей для моделирования стадии переноса электрона на первичный акцептор в процессе фотосинтеза. Для синтезированной триадной системы на основе мезопорфирина II наряду с характерным переносом электрона от порфирина на хинон, моделирующим стадию первичного разделения зарядов при фотосинтезе, обнаружено уникальное разделение зарядов между диметиланилиновым донором и порфирином без фотовозбуждения и последующий фотоиндуцируемый перенос электрона на хинон.

### ДЕЗАКТИВАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ ДИМЕРАХ ПОРФИРИНОВ

Г.П.Гуринович, Э.И.Зенькевич, Е.И.Сагун, А.В.Черноок,  
А.М.Шульга

Институт физики АН БССР, Минск

Различные по структуре ковалентно-связанные димеры порфиринов и хлорофиллов, диады и триады с переносом заряда, включающие тетрапиррольные макроциклы, являются удобными системами, в которых можно моделировать и детально исследовать перенос энергии возбуждения и электронный транспорт, протекающие в природных комплексах хлорофилла *in vivo*. Кроме того, они являются потенциальным резервом при создании элементной базы информационно-логических устройств в молекулярной электронике.

Представлен анализ закономерностей межмолекулярных взаимодействий и процессов преобразования энергии возбуждения для двух типов химических димеров, синтезированных в лаборатории фотохимии АН БССР, - этан-биспорфиринов с ковалентной связью по мезоположениям макроциклов и димеров циклопентанпорфиринов с ковалентной связью мономеров через изоциклы (свободные основания, металлокомплексы (Zn, Cu, Ni), дипротонированные комплексы, а также гибридные димеры). Идентификация и определение структуры димеров выполнены по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектропии.

На основании совокупности экспериментальных фактов (спектрально-кинетические, поляризационные, флуоресцентные и фосфоресцентные исследования при вариации среды, температуры и условий возбуждения) и результатов теоретических расчетов рассмотрены следующие вопросы:

1. Роль экситонных взаимодействий дипольных моментов переходов двух молекул, межмолекулярного электронно-колебательного

взаимодействия и перекрытия макроциклов в формировании электронных спектров димеров и в их энергетике (деактивация  $S_1$  и  $T_1$ -состояний).

2. Диполь-дипольные и обменно-резонансные эффекты в процессах переноса энергии электронного возбуждения в димерах. Направленный характер NH-таутомерии в условиях эффективного переноса энергии.

3. Конформационная динамика этан-биспорфиринов и проявление специфических взаимодействий с участием ионов переходных металлов (Cu, Ni) в гибридных димерах (обменные d- $\pi$  эффекты, перенос энергии возбуждения с синглетных и триплетных уровней на низколежащие d-уровни иона металла).

### МОДЕЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ

В.Е.Холмогоров, В.И.Коротков, А.В.Бармасов

Ленинградский государственный университет

Созданы и исследованы гетерогенные системы фотосенсибилизированной диссоциации воды, моделирующие реакционный центр природного фотосинтеза.

В 1972 г. масс-спектрометрическим методом было установлено, что при фотооблучении в присутствии воды адсорбированных на силикагеле нафталина, нафталина- $\alpha_8$ , дифенила, дифенила- $\alpha_{10}$ , бензола происходит выделение  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , являющихся продуктами разложения  $\text{H}_2\text{O}$ . Зависимость начальной скорости выделения продуктов от интенсивности света имеет нелинейный характер ( $dP/dt \sim I^2$ ), что свидетельствует о двухквантовом характере данной реакции. Разложение воды происходит в результате триплет-триплетного переноса энергии с высоких триплетных уровней молекул-сенситизаторов на диссоциативные триплетные уровни воды. Квантовый выход реакции для дифенила- $\alpha_{10} = (9 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ , для нафталина- $\alpha_8 = (7 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ .

В 1980 г. создана, а позднее с помощью комплекса спектроскопических методов исследована трехкомпонентная система фотосенсибилизированной к солнечному свету диссоциации воды. В качестве фотосенсибилизатора использован синтетический аналог хлорофилла - фталоцианин Фц (или его металлокомплексы), а в качестве акцептора электрона - *p*-бензохинон, адсорбированные на силикагеле или силихроме. Выделение  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  происходит при наличии в возбуждающем свете одновременно двух спектральных областей: 300-400 нм и 600-700 нм. Первая стадия фотопротонного процесса заключается в поглощении комплекса с переносом заряда (КПЗ) Фц-хинон кванта света с  $\lambda = 600-700$  нм, приводящего к разделению зарядов. Анион-радикал *p*-бензохинона взаимодействует с молекулой воды с образованием семихинона и иона гидроксония. В после-

дующей стадии две молекулы семихинона в реакции дисмутации дают хинон и гидрохинон. Молекулярный водород образуется в результате фотодиссоциации гидрохинона на семихион и  $H^{\cdot}$  и дальнейшей рекомбинацией радикалов  $H^{\cdot}$  с образованием молекулы водорода. Скорость выделения водорода в ряду фталоцианинов:  $NiFц$ ,  $BeFц$ ,  $H_2Fц$ ,  $VFц$ ,  $SnFц$ ,  $AgFц$ ,  $MgFц$ ,  $FeFц$ ,  $CeFц$  - возрастает в 2,1 раза. Квантовый выход реакции выделения водорода в исследованной гетерогенной системе, измеренный без полного учета рассеянного света, составляет  $5 \cdot 10^{-3}$ . Фотодиссоциация воды происходит без присутствия специальных катализаторов выделения водорода. Введение в систему Pt-катализаторов на порядок превышает эффективность выделения молекулярного водорода.

### РОЛЬ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА МЕТАЛЛА В ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПОРФИРИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И.И.Дилунг

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского АН УССР, Киев

В основе сенсбилизации фотохимических реакций хлорофиллом и родственными ему соединениями лежат обратимые процессы переноса электрона. Основным фактором, влияющим на реакционную способность порфириновых молекул, является центральный атом металла. Последний, в зависимости от его электронной структуры, определяет пути дезактивации возбужденного состояния.

В этом аспекте атомы металлов могут быть разделены на две группы. Первая из них включает элементы с незаполненными электронными уровнями, расположенными ниже возбужденного уровня тетрапиррольного макроцикла. При этом создаются условия для внутрикомплексного переноса электрона, обеспечивающего эффективное протекание процессов дезактивации возбужденного состояния.

Влияние атомов металлов с полностью заполненными орбиталями, включенных во вторую группу, в основном, сказывается на величинах спин-орбитального взаимодействия. Это соответствующим образом проявляется в продолжительности жизни возбужденного состояния и в эффективности протекания процессов фотопереноса электрона, обнаруживаемых по тушению флуоресценции, возникновению фотопроводимости и фотопотенциалов, а также образованию комплексов.

Фотоперенос электрона является сложным в кинетическом отношении процессом. Он может в зависимости от электронно-донорно-акцепторных свойств взаимодействующих молекул проходить по кинетическому или диффузионному механизму. Найдена прямая зависимость механизма элементарной фотореакции от величины электроотрицательности центрального атома металла.

### ФОТОСИНТЕЗ КАК ТЕПЛОВОЙ ПРОЦЕСС

Г.Г.Комиссаров

Институт химической физики АН СССР, Москва

В докладе изложены дополнительные подтверждения правомерности высказанного автором в 1973 г. тезиса о том, что тепловая энергия не является отбросом фотосинтеза, а служит необходимым условием для интенсивного протекания процессов в фотосинтетическом аппарате.

Предложенная нами схема фотосинтетического образования кислорода  $OH_a^- \rightarrow H_2O_{2a} \rightarrow HO_{2a} \rightarrow O_{2a}^- \rightarrow O_2$  без привлечения представлений о ступенчатом увеличении степени окисления реакционного центра позволяет дать объяснение опытам Жюлио и другим экспериментальным фактам.

Для образования исходного продукта необходим подвод тепловой энергии ( $H_2O + 13,7 \text{ ккал} \rightarrow H^+ + OH^-$ ). Диссоциация промежуточных частиц также требует затрат тепла ( $HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^- \rightarrow H = 4,4 \text{ ккал}$ ,  $\Delta Z = 6,5 \text{ ккал}$ ).

В последовательности, приводящей к выделению молекулярного кислорода, не требуется, по-видимому, поглощения квантов только видимого света. Это подтверждается экспериментами, в которых использовали непрерывную ИК подсветку ( $\lambda \geq 850 \text{ нм}$ ). Показано, что при этом происходит смещение экстремумов по отношению к номеру вспышки.

Как известно, повышение температуры на 1 градус снижает перенапряжение в выделении кислорода на 3-4 мВ (переход от комнатной температуры до 70-80°C приводит к падению перенапряжения на 40%).

Повышение температуры приводит к ускорению диффузии как продуктов реакции, так и исходных веществ. Это представляется весьма важным, т.к. на границе твердого тела с жидкостью образуется неперемешиваемый слой, толщина которого  $10^{-3} \text{ см}$ .

Диэлектрическая проницаемость воды изменяется в зависимости от температуры в соответствии со следующим эмпирическим уравнением  $\epsilon = 87,74 - 0,4 t^0$ , где  $t^0$  - температура в градусах Цельсия. Это означает, что взаимодействие электрических зарядов в воде, а следовательно, и условия протекания химических реакций будут существенно определяться степенью нагрева хлоропласта или его отдельных частей.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что тепловая энергия является необходимым участником фотосинтетических превращений. Поэтому трансформация 95% и более световой энергии в тепловую нельзя считать бесполезным процессом.