

Член-корреспондент АН СССР А. А. КРАСНОВСКИЙ, Г. П. БРИЦ, З. Ш. АЛШЕВ

ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ *n*-БЕНЗОХИНОНА

Изолированные хлоропласты способны к осуществлению реакции Хилла; мы нашли (¹⁻⁴), что реакции такого типа удается моделировать в водных растворах окислителей с использованием неорганических полупроводников (окиси цинка, двуокиси титана или вольфрамовой кислоты), играющих роль фотосенсибилизаторов. Такие реакции возбуждаются близкой ультрафиолетовой областью спектра, где расположена длинноволновая граница поглощения испытанных полупроводников, и сопровождаются «запасанием» энергии света в продуктах реакции. Квантовый выход реакции достигал 1% (⁵).

Использованные полупроводники играют роль фотосенсибилизаторов и фотокатализаторов, на поверхности которых, по-видимому, происходит рекомбинация первичных продуктов фотоокисления воды.

Мы изучали ранее реакции такого типа, измеряя количество выделившегося кислорода с помощью микроманометрического метода Варбурга, применяя освещение сосудов ртутно-кварцевой лампой. В качестве акцепторов электрона использовали соединения окисного железа (ионы Fe^{2+} и $Fe(CN)_6^{3+}$); балансовая фотохимическая реакция соответствовала уравнению:



Применяя водный раствор *n*-бензохинона в качестве акцептора электрона мы нашли (^{1, 4}), что в этом случае большая часть *n*-бензохинона подвергается фотоокислению с образованием углекислоты, что происходит наряду с выделением кислорода. Эта реакция была менее эффективна по сравнению с системами, содержащими соединения окисного железа и для изучения этой реакции желательнее было применение более чувствительного метода измерения кислорода.

В данной работе мы определяли выделение кислорода с помощью весьма чувствительного метода измерения хемилюминесценции люминола, описанного в работе (⁵), который мы воспроизвели с незначительными изменениями (⁶).

Сущность метода состоит в том, что стационарный поток инертного газа (аргон высокой чистоты) барботирует через стеклянную или кварцевую кювету, где происходит фотохимическая реакция (рис. 1). Выделяющийся при этом кислород транспортируется потоком аргона в блок регистрации кислорода, который содержит раствор люминола и бутаоксида калия в диметилсульфоксиде. Перед блоком регистрации газовая смесь осушается и освобождается от углекислоты. Окисление люминола кислородом, содержащимся в газовом потоке, сопровождается хемилюминесценцией, которая регистрируется фотоумножителем. Калибрация прибора осуществляется с помощью электролитической ячейки. Таким образом непосредственно измеряется скорость выделения кислорода.

Термостатируемая (+20°) реакционная кювета освещалась светом ртутно-кварцевой лампы СВД-120А (осветитель ОИ-18). Максимальная интенсивность ультрафиолетового и видимого излучения лампы в плоскости кюветы составляла $4 \cdot 10^6$ эрг/см²·сек. Барботирование газа через кюве-

ту обеспечивало постоянство оптической плотности во всем объеме реакционной смеси, содержащей суспензию нерастворимого в воде фотокатализатора.

В работе применялась окись цинка (Merck pro anal); разные образцы окиси цинка (муфельные цинковые белила и др.) были также активны, двуокись титана и вольфрамовая кислота (Schering Kahlbaum.). *n*-Бензохинон возогнан непосредственно перед опытом.

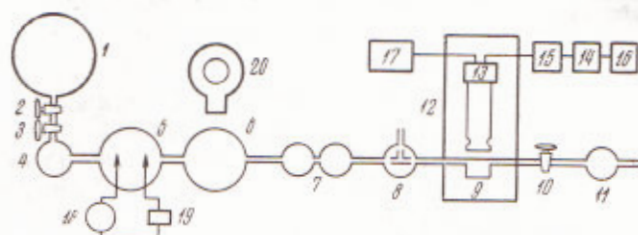


Рис. 1. Блок-схема люминометра. 1 — баллон с аргонем, 2 — кран грубой регулировки, 3 — кран тонкой регулировки, 4 — реометр, 5 — ячейка с платиновыми электродами для электролиза воды, 6 — кювета для проведения фотохимических опытов, 7 — блок осушки газового потока, 8 — распределительный кран, 9 — кювета с раствором люминола, 10 — запирающий кран, 11 — водяной затвор, 12 — светонепроницаемый блок со шторкой, 13 — приемник световозлучения (ФЭУ-38), 14 — компенсатор сигнала (ИРН-54), 15 — усилитель (ЛПУ-01), 16 — самописец (ЭПП-09), 17 — источник постоянного высоковольтного напряжения (ВС-22), 18 — чувствительный гальванометр, 19 — батарея питания электролизной ячейки с делителем напряжения, 20 — источник света

Табл. 1 показывает скорость выделения кислорода в изученных системах. Существенно то, что в контрольных опытах освещение хинона в воде или водной суспензии сенсibilизатора не приводит к выделению измеримого данным методом количества кислорода, тогда как в системах, содержащих сенсibilизатор и водный раствор хинона, наблюдается выде-

Таблица 1

Скорость выделения (мол/л·сек $\times 10^{11}$) кислорода в водных $10^{-4} M$ растворах *n*-бензохинона в присутствии фотосенсibilизаторов (10 мг/мл)

Системы	В стекле	В кварце
Окись цинка	0,0	0,0
<i>n</i> -Бензохинон	0,0	0,0
Окись цинка и <i>n</i> -бензохинон	87,7	23,7
Двуокись титана	0,0	0,0
Двуокись титана и <i>n</i> -бензохинон	4,4	8,3
Вольфрамовая кислота	0,0	0,0
Вольфрамовая кислота и <i>n</i> -бензохинон	0,7	1,7
Окись алюминия	0,0	0,0
Окись алюминия и <i>n</i> -бензохинон	0,0	0,0
Кварц	0,0	0,0
Кварц и <i>n</i> -бензохинон	0,0	0,0

ление кислорода в стеклянных сосудах (где действует главным образом линия ртути 365 м μ) и в кварцевых (пропускающих также линии ртути 313 и 256 м μ).

Из табл. 1 видно, что наиболее активно реакция идет с окисью цинка; меньший эффект в кварцевом сосуде следует объяснить усилением фотодеструкции хинона.

Более подробно нами была изучена реакция с окисью цинка в стеклянных сосудах. При данной геометрии сосуда и способе освещения зависимость от интенсивности света показана на рис. 2. Насыщение достигается при интенсивности света более, чем $4 \cdot 10^6$ эрг/см²·сек.

Зависимость скорости реакции от концентрации хинона показала насыщение при 0,3 мг хинона в мл, т. е. при 10^{-4} М (рис. 3). По-видимому, избыток хинона, поглощающего в близком ультрафиолете, оказывает экранирующее действие.

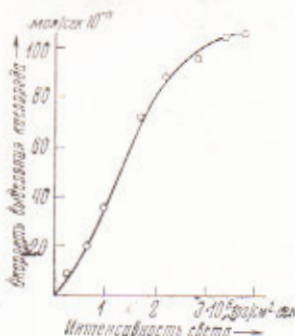


Рис. 2

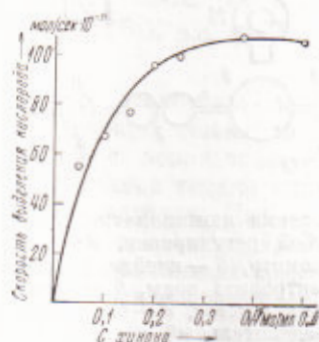


Рис. 3

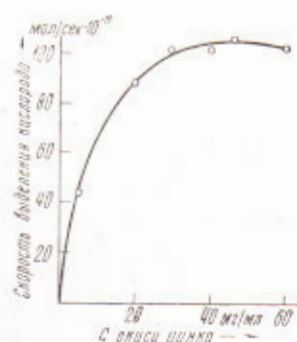


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость скорости выделения кислорода от интенсивности света (50 мг окиси цинка, 1,5 мг хинона, 3 мл воды)

Рис. 3. Зависимость скорости выделения кислорода от концентрации хинона (50 мг окиси цинка, 3 мл воды, интенсивность света $4 \cdot 10^6$ эрг/см²·сек)

Рис. 4. Зависимость скорости выделения кислорода от концентрации окиси цинка (1,5 мг хинона, 3 мл воды, интенсивность света $4 \cdot 10^6$ эрг/см²·сек)

И наконец, зависимость от количества окиси цинка во взвеси при постоянном количестве хинона показала насыщение при 20 мг сенсibilизатора в 1 мл раствора (рис. 4).

При небольшом подкислении водной суспензии сенсibilизатора наблюдается активация скорости выделения кислорода, тогда как увеличение рН снижает активность (табл. 2). Это явление следует объяснить увеличением окислительного потенциала хинона в кислой среде или блокированием активных центров сенсibilизатора ионами гидроксила.

Таблица 2

Влияние рН на скорость фотосенсibilизированного выделения (мол/л·сек $\times 10^{11}$) кислорода в водных 10^{-4} М растворах *n*-бензохинона при количестве сенсibilизатора 10 мг/мл. Опыты в стеклянных сосудах

Сенсibilизатор	рН 6,5	рН 7,5	рН 9,0
Окись цинка	192,9	87,9	25,3
Двуокись титана	5,9	4,4	2,8
Вольфрамовая кислота	1,0	0,7	1,0

Квантовый выход реакции выделения кислорода с окисью цинка в воде, определенный с помощью железо-оксалатного актинометра, достигает 0,05%, что более чем на порядок ниже, чем в реакциях, где в качестве акцепторов электрона использовались соединения окисного железа (3).

При рассмотрении механизма реакции следует привлечь данные Пуцейко и Теренина (7), показавших, что адсорбция паров *n*-бензохинона

на окиси цинка ведет к стойкому увеличению фотопроводимости (фото-э.д.с.). Авторы выдвигают предположение, что при адсорбции электроноакцепторных молекул на окиси цинка появляются поверхностные уровни прилипания электронов проводимости.

Механизм реакции можно представить следующим образом. При поглощении кванта света полупроводником электрон переходит в зону проводимости. Молекулы воды и хинона адсорбированы на разных активных центрах поверхности полупроводника. Адсорбированный хинон принимает электрон с образованием семихинона, дисмутирующего до гидрохинона:

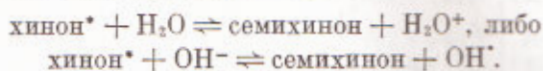
хинон + e⁻ → семихинон $\xrightarrow{\text{дисмутация}}$ гидрохинон + хинон. С другой стороны электрон молекулы воды или гидроксил-иона восполняет электронный дефект кристаллической решетки полупроводника с последующей рекомбинацией OH радикалов и выделением кислорода:



Суммарная реакция такова:



Однако может быть рассмотрен другой механизм реакции: раствор *n*-бензохинона достаточно хорошо поглощает свет в близком ультрафиолете (365 мμ). При освещении может идти обратный элементарный процесс с участием возбужденной молекулы хинона:



При этом выделение кислорода не наблюдается из-за быстрой обратной реакции; наличие поверхности фотокатализатора может способствовать рекомбинации H₂O⁺ или радикала OH и тем направлять реакцию вправо. В случае этого механизма может быть активна также каталитическая поверхность, не поглощающая в близком ультрафиолете. Так в работе (8) было показано, что твердая поверхность (кварц) ускоряет фотохимическое выделение кислорода из растворов перхлората железа; в работе (9) — из растворов перманганата калия.

В нашем случае кварц и окис алюминия, не обладающие фотосенсибилизирующей способностью, были неактивны и поэтому следует считать более вероятной первую схему реакции, основанную на представлении об участии полупроводника-фотосенсибилизатора в процессе фотохимического переноса электрона.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 139, 142 (1961). ² А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 147, 656 (1962). ³ А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 168, 1100 (1966). ⁴ А. А. Красновский, Г. П. Брин, Сборн. Молекулярная фотоника, «Наука», 1970, стр. 161. ⁵ A. Vurg, D. Mauze-gall, Biochim. et biophys. acta, 153, 614 (1968). ⁶ Г. П. Брин, З. Ш. Алиев, А. А. Красновский, Физиол. раст., 18, 455 (1971). ⁷ Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, Сборн. Элементарные явления в катализе и адсорбции, Изд. АН СССР, 1955, стр. 61. ⁸ Б. Я. Данин, А. А. Качан, ДАН, 61, 471 (1948). ⁹ А. А. Качан, М. А. Шерстобоева, ЖНХ, 3, 1089 (1958).