

А. К. ЧИБИСОВ, Б. И. БАРАШКОВ

РОЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ СРЕДЫ В РЕАКЦИИ ФОТООКИСЛЕНИЯ ПИГМЕНТОВ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 21 X 1971)

В ряде работ (¹⁻⁴), посвященных изучению реакции обратимого фотоокисления хлорофилла, образование катион-радикала пигмента рассматривается как одноактный перенос электрона с участием триплетного состояния. Однако в работе (⁵) есть указания на образование ионной пары как переходного состояния в реакции фотоокисления. На основании энергетической схемы реакции делается вывод о стабилизации ионной пары в средах с низким значением диэлектрической постоянной. В литературе отсутствуют данные по зависимости выхода катион-радикала пигмента от значения диэлектрической постоянной. Между тем такого рода исследования представляют большой интерес, так как позволяют сделать определенный вывод о механизме реакции фотоокисления. Настоящая работа посвящена выяснению роли диэлектрической постоянной среды в реакции фотоокисления пигментов.

Спектрофотометрические измерения относительных выходов катион-радикалов хлорофилла а, Mg-фталоцианина, мезопорфирина и Zn-мезопорфирина * проводили на установках импульсного фотолиза (^{6, 7}). В качестве акцепторов электрона применяли *n*-бензохинон, *m*-динитробензол и нитробензол; в качестве растворителей — диоксан, диметилсульфоксид, формамид, а также их смеси и смеси с водой. Отдельные измерения проводили используя бензол, толуол, триэтиламин, изооктан и серный эфир.

Импульсное освещение обескислороженных растворов пигментов (10^{-6} мол/л) в отсутствие посторонних акцепторов электрона приводит к кратковременным обратимым изменениям спектра поглощения, обусловленным образованием триплетного состояния пигментов (^{3, 8-11}). Триплет-триплетное поглощение хлорофилла, Mg-фталоцианина и порфиринов наблюдали в указанных растворителях и их смесях. Исключение составляли формамид и смеси диоксан—вода с содержанием воды более 60%.

В этих условиях происходит агрегация молекул пигмента, приводящая к уменьшению концентрации моносольватов и падению интенсивности триплетного поглощения.

Добавление в раствор акцепторов электрона (10^{-5} — 10^{-3} мол/л) приводит к тушению триплетного состояния пигментов и сопровождается по-

* Авторы выражают благодарность Г. П. Гуриновичу за любезное предоставление Mg-фталоцианина и порфиринов.

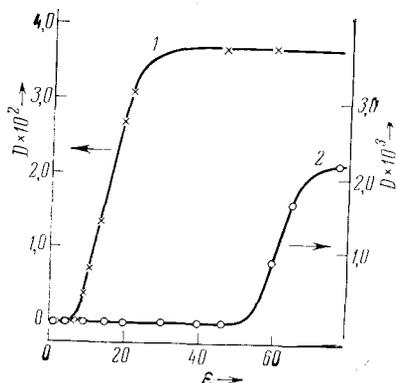
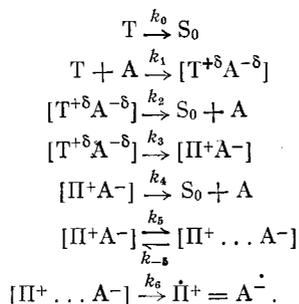


Рис. 1. Зависимость оптической плотности катион-радикала хлорофилла а от диэлектрической постоянной среды в присутствии ($1 \cdot 10^{-3}$ мол/л) *n*-бензохинона (1) и ($2,5 \cdot 10^{-1}$ мол/л) нитробензола (2)

явлением в ряде случаев полосы поглощения катион-радикалов. Значительный выход катион-радикала пигментов наблюдали в диметилсульфоксиде, смеси диметилсульфоксида с формамидом и смеси диоксана с водой. Вместе с тем не было обнаружено поглощения катион-радикала для растворов пигментов в бензоле, толуоле, триэтилаmine, изооктане и серном эфире при концентрациях акцептора, достаточных для полного тушения триплетного состояния пигментов.

Нами были проведены измерения зависимости оптической плотности D катион-радикалов пигментов от значения диэлектрической постоянной ϵ среды. На рис. 1 приведены полученные зависимости для хлорофилла a в присутствии n -бензохинона и нитробензола. Аналогичные зависимости были получены для Mg-фталоцианина и порфиринов. Из результатов измерений следует: существование порогового значения диэлектрической постоянной ϵ_0 ; наличие области линейной зависимости D от ϵ ; существование предельного значения ϵ_1 , при котором значение оптической плотности максимально (D_{\max}); значения D_{\max} различаются для n -бензохинона и нитробензола. Полученные результаты можно объяснить при помощи следующих элементарных реакций:



Тушение триплетного состояния T акцептором электрона A происходит в результате образования комплекса $[T^{+\delta}A^{-\delta}]$ в триплетном состоянии с частичным переносом заряда. Этот процесс конкурирует с мономолекулярным процессом безызлучательной деградации триплетного возбуждения (k_0). Деактивация комплекса $[T^{+\delta}A^{-\delta}]$ происходит по двум путям: в результате внутренней конверсии (k_2) с образованием исходных продуктов реакции и в результате процесса (k_3) образования ионной пары $[II^+A^-]$, находящейся в клетке растворителя. Ионная пара $[II^+A^-]$ находится в равновесии с ионной парой $[II^+ \dots A^-]$, имеющей максимально допустимое кулоновским взаимодействием расстояние r . Накопление катион-радикалов осуществляется по реакции с k_6 .

Из приведенных схем элементарных реакций следует, что скорость накопления \dot{II}^+ может быть представлена соотношением (1). При этом выполняется условие, согласно которому время жизни \dot{II}^+ существенно превосходит время накопления \dot{II}^+

$$d[\dot{II}^+] / dt = k_1 \gamma \theta [T][A], \quad (1)$$

где $\gamma = k_3 / (k_2 + k_3)$ и $\theta = k_5 k_6 / (k_4 k_{-5} + k_4 k_6 + k_5 k_6)$. Временная зависимость концентрации триплетных молекул пигментов при условии $[A] \gg \gg [T]$ может быть записана в виде

$$[T] = [T]_0 \exp(-(k_0 + k_1[A])(t - t_0)). \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1) и интегрируя, получаем выражения для максимального значения концентрации

$$[\dot{II}^+]_0 = \alpha \gamma \theta [T]_0, \quad (3)$$

где $\alpha = k_1[A] / (k_0 + k_1[A])$. Из соотношения (3) следует, что значение $[\dot{II}^+]_0$ пропорционально произведению вероятностей α , γ и θ .

Значения констант скоростей элементарных реакций при фотоокислении хлорофилла

Акцептор (А)	Среда	k_1 сек ⁻¹ ·МОЛЬ ⁻¹ ·Л	γ_1/γ_2	θ	ϵ
Нитробензол	Диоксан	$1,6 \cdot 10^5$	—	0	2,2
<i>m</i> -Динитробензол	»	$8,3 \cdot 10^3$	—	0	2,2
<i>n</i> -Бензохинон	»	$2,0 \cdot 10^8$	—	0	2,2
<i>n</i> -Бензохинон (А ₁)	Диметилсульфоксид + формамид	—	15	1	~63
Нитробензол (А ₂)	(4 : 1)	—	—	1	—
<i>n</i> -Бензохинон	Диметилсульфоксид + диоксан	—	—	0	8
				0,4	15
				0,7	20
				1,0	35

Рассмотрим факторы, влияющие на эти величины. При прочих равных условиях величина α пропорциональна значению k_1 . Значение константы скорости тушения k_1 возрастает в ряду нитробензол — *m*-динитробензол — *n*-бензохинон (см. табл. 1) и зависит от потенциала ионизации триплетных молекул и сродства к электрону акцептора и коррелирует со значением потенциала полуволн полярографического восстановления акцептора.

Величина γ характеризует вероятность дезактивации комплекса в триплетном состоянии в направлении образования ионной пары. Из соотношения (3) следует, что для двух акцепторов А₁ и А₂ электрона при условии $\alpha = \theta = 1$ следует $[\dot{\Pi}^+]_1 / [\dot{\Pi}^+]_2 = \gamma_1 / \gamma_2$. Отношение γ_1 / γ_2 хлорофилла в присутствии *n*-бензохинона и нитробензола приведено в табл. 1. Большое сродство к электрону *n*-бензохинона по сравнению с нитробензолом обуславливает большую степень частичного переноса электрона в комплексе с *n*-бензохиноном в триплетном состоянии. Этим объясняется различие в γ .

Зависимость относительного выхода $\dot{\Pi}^+$ от ϵ определяется величиной θ . Нетрудно установить связь между θ и ϵ . Накопление $\dot{\Pi}^+$ происходит в результате реакции (k_6) распада ионной пары ($\Pi^+ \dots A^-$) и требует преодоления силы кулоновского взаимодействия между ионами с зарядами q_1 и q_2 . Энергия (E) диссоциации [$\Pi^+ \dots A^-$] и перемещение ионов на сколь угодно большое расстояние определяется как $E = q_1 q_2 / r\epsilon$. Следовательно, выражение $k_6 = p \exp(-E/RT)$ после разложения в ряд запишется в виде $k_6 = p(1 - q_1 q_2 / RT r \epsilon)$. Откуда следует, что $1 = q_1 q_2 / RT r \epsilon_0$ и $\epsilon_0 = q_1 q_2 / RT r$. Окончательное выражение для k_6 имеет вид

$$k_6 = pq_1 q_2 / RT r \epsilon_0 ((\epsilon - \epsilon_0) / \epsilon). \quad (4)$$

Из рассмотрения соотношений (3) и (4) следует, что при $\epsilon \rightarrow \epsilon_0$ $k_6 \rightarrow 0$, а следовательно, $\theta \rightarrow 0$ и $[\dot{\Pi}^+]_0 \rightarrow 0$. На рис. 1 этот случай соответствует начальному участку кривой. При больших ϵ ($\epsilon > \epsilon_1 > \epsilon_0$) выражение для k_6 преобразуется в $k_6 = pq_1 q_2 / RT r \epsilon_0$ и не зависит от ϵ . Следовательно, не зависит от ϵ величина θ , а также $[\dot{\Pi}^+]_0$ (см. рис. 1, конечный участок кривой, параллельный оси абсцисс). В области $\epsilon_0 < \epsilon < \epsilon_1$ k_6 зависит от ϵ в соответствии (4), что в конечном итоге дает линейную зависимость между $[\dot{\Pi}^+]_0$ и ϵ . Из линейного участка рис. 1 следует, что

$$\theta = \frac{(\epsilon - \epsilon_0)}{D_{\max}} \operatorname{tg} \beta. \quad (5)$$

В табл. 1 приведены некоторые значения θ для хлорофилла в присутствии *n*-бензохинона. Зная значения θ и k_6 , можно найти величины некоторых относительных констант скоростей элементарных реакций. Из выра-

жения θ (см. соотношение (1)) следует, что

$$\frac{(1-\theta)}{\theta} = \frac{k_4}{k_5} + \frac{k_4}{k_{\text{равн}}} \frac{1}{k_6}. \quad (6)$$

Зависимость (6) в координатах $(1-\theta)/\theta$ и $1/k_6$ есть уравнение прямой, из которой можно найти k_4/k_5 и $k_4/k_{\text{равн}}$, где $k_{\text{равн}} = k_5/k_{-5}$. Однако построение такой зависимости связано с трудностями вычисления k_6 (точнее, нахождения предэкспоненциального множителя p , см. соотношение (4)).

Таким образом, из проведенного исследования следует, что вывод катион-радикалов пигмента в реакции фотоокисления зависит от ряда факторов, при этом существенную роль играет диэлектрическая постоянная среды.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 IX 1971

Волгоградский политехнический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. К. Чибисов, А. В. Карякин, В. Б. Евстигнеев, *Биофизика*, **11**, 983 (1966). ² А. К. Чибисов, А. В. Карякин и др., *ДАН*, **175**, 737 (1967). ³ А. К. Chibisov, *Photochem. Photobiol.*, **10**, 331 (1969). ⁴ K. Seifert, H. T. Witt, *Progress in Photosynthesis Research*, **2**, 750 (1969). ⁵ G. R. Seely, *The Chlorophylls*, N. Y., 1966, p. 523. ⁶ А. К. Чибисов, Б. И. Барашков, А. В. Карякин, *Журн. прикл. спектр.*, **12**, 243 (1970). ⁷ А. К. Чибисов, В. А. Кузьмин, А. П. Виноградов, *ДАН*, **187**, 142 (1969). ⁸ А. В. Карякин, А. К. Чибисов, *Элементарные фотопроцессы в молекулах*, «Наука», 1966, стр. 296. ⁹ П. А. Шахвердов, Там же, стр. 283. ¹⁰ Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений*, Минск, 1968, стр. 336. ¹¹ R. Livingston, *Quart. Rev.*, **14**, 174 (1960).