

В. Л. РАПОПОРТ, Н. Н. ЖАДИН

ИЗМЕНЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ В РЕАКЦИИ С КИСЛОРОДОМ ПРИ АГРЕГАЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 12 VII 1973)

Интерес к фотохимическим свойствам и особенностям агрегатов тетрапиррольных пигментов связан с тем, что различные агрегаты хлорофилла играют важную роль в фотосинтезе. В то же время подавляющее большинство модельных фотохимических исследований проведено с растворами, в которых хлорофилл или его аналоги находились в форме мономера. Работ по фотохимии агрегированного состояния мало. А. Н. Теренин и В. Е. Холмогоров наблюдали появление сигналов э.п.р. при освещении кристаллического хлорофилла в атмосфере, содержащей кислород и воду (¹). А. А. Красновский и М. А. Быстрова наблюдали быстрое падение интенсивности люминесценции агрегатов хлорофилла и его аналогов в твердых пленках при их освещении в кислороде воздуха (²). В этих работах было обнаружено наличие фотохимической активности у агрегированного хлорофилла и его аналогов.

Интересным представляется вопрос об изменении фотохимических свойств молекул при их агрегации. Ранее (³) мы отмечали различную фотохимическую активность мономеров и агрегатов адсорбированного фталоцианина магния (MgФц), который хорошо моделирует спектральные и фотохимические свойства хлорофилла. А. А. Красновский и М. И. Быстрова сравнивали скорости фотохимической реакции с кислородом мономеров и двух различных агрегатов хлорофилла «а» и бактериовиридина в коллоидных растворах (⁴). Однако в этих опытах, по мнению самих авторов, была возможна миграция энергии от одной формы агрегатов к другой, что могло служить причиной наблюдавшихся изменений скорости фотохимической реакции с агрегацией.

В данной работе излагаются результаты сравнительного исследования фотохимической активности в реакции с кислородом мономеров и агрегатов (димеров) MgФц, полученных в адсорбированном состоянии в чистых вакуумных условиях. Сравнение фотохимической активности двух форм MgФц стало возможным благодаря отсутствию в нашем случае миграции энергии между мономерами и агрегатами и одинаковой доступности обеих форм для кислорода (см. ниже).

Мономеры и димеры MgФц получались на поверхности пластинки пресованного аэросила в условиях высокого вакуума (10^{-6} тор) при прогревах слоев, нанесенных из паров на холодную пластинку. Условия получения образцов, а также вакуумная и люминесцентная установки описаны в (⁵). Кислород получался термическим разложением KMnO₄ и осушался выдерживанием в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Давление кислорода измерялось ртутным манометром.

Ранее (^{3, 5}) нами было показано спектральными методами, что на поверхности микропористого стекла и аэросила в чистых вакуумных условиях можно стабилизировать MgФц и H₂Фц в виде мономеров и димеров. При этом влияние поверхности оказалось малым, так как спектры поглощения и люминесценции адсорбированных мономеров практически совпадали со спектрами паров, полученными в (⁶), а спектры поглощения адсорбированных димеров — со спектрами поглощения некоторых дифтало-

цианинов, полученных химически в чистом виде (⁷). Мономеры и димеры адсорбированного MgФц обладают различными спектрами люминесценции (⁵), которые изображены на рис. 1. Спектр испускания мономера был получен непосредственно в опыте, в котором на поверхности были только мономеры (⁵). Спектр димера получен вычитанием спектра мономера из суммарного спектра обеих форм. При этом был выбран такой случай, когда интенсивность димерной полосы была существенно больше мономерной (см. рис. 3, 1). Длинноволновой сдвиг полосы испускания при переходе от мономера к димеру (около 600 см⁻¹) — обычное для димеров явление

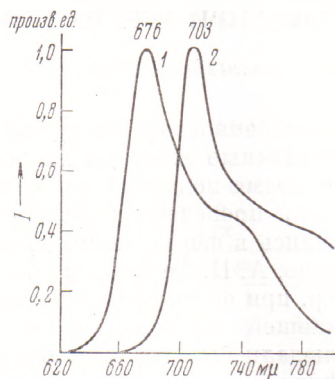


Рис. 1

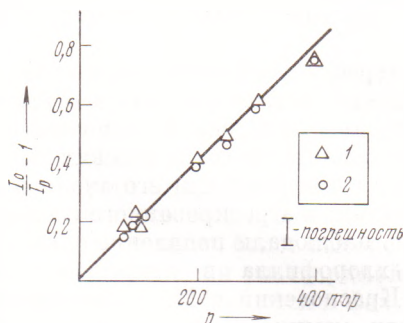


Рис. 2

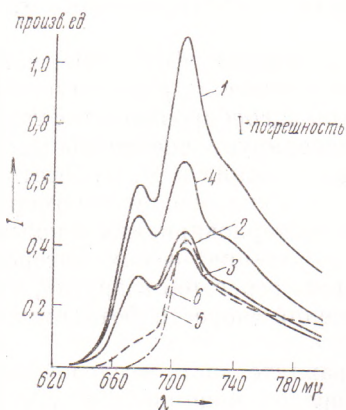


Рис. 3

Рис. 1. Спектры люминесценции мономера (1) и димера (2) MgФц. Спектры исправлены на спектральную чувствительность установки

Рис. 2. Проверка выполнения уравнения Штерна — Фольмера для быстрого процесса тушения люминесценции. I_0 — интенсивность люминесценции в вакууме, I_p — то же в кислороде при давлении p ; 1 — мономеры, 2 — димеры

Рис. 3. Влияние кислорода на люминесценцию MgФц. $T_{\text{комн}}$, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ мкм, $p_{O_2} = 415$ тор. 1 — исходный спектр в вакууме; 2 — после 20 мин. освещения в O_2 ; 3 — после 90 мин. освещения в O_2 ; 4 — после откачки кислорода; 5 — разность кривых 1 и 4; 6 — спектр люминесценции димера

(⁹). Удобные для опыта соотношения исходных интенсивностей полос испускания мономеров и димеров мы получали вариацией термической обработки образца (⁵). Затем мы исследовали тушение люминесценции кислородом при комнатной температуре.

Были обнаружены два различных процесса тушения люминесценции: быстрый обратимый и медленный труднообратимый. Время установления равновесия в быстром процессе было меньше времени напуска кислорода, равного 5–10 сек. Медленный процесс развивался в течение десятков минут, поэтому можно было выделить быстрый процесс, если ограничиться короткими (20–30 сек.) временами освещения образца при различных давлениях кислорода. Так были получены данные, представленные на рис. 2. Из этого рисунка следует, что быстрый процесс тушения описывается уравнением Штерна — Фольмера, причем точки для мономеров и димеров ложатся на одну прямую. Значит, эффективность кислорода в быстром процессе одинакова для димеров и мономеров. Эти данные свидетельствуют также о том, что мономеры и димеры одинаково доступны

для кислорода. Отсутствие миграции энергии между мономерами и димерами в близких условиях было показано исследованием спектров возбуждения их люминесценции. Эти спектры ⁽⁵⁾ соответствовали индивидуальным спектрам поглощения для димеров и мономеров. Кроме того, спектр возбуждения люминесценции мономеров не зависел от присутствия димеров в образце. Отсутствие миграции энергии между мономерами и димерами, несмотря на подходящее (особенно для миграции от мономеров к димерам) перекрытие полос излучения и поглощения ⁽⁵⁾, объясняется, по-видимому, тем, что мы использовали весьма малые покрытия поверхности, и средние расстояния между люминесцирующими молекулами и агрегатами были достаточно велики.

Кроме быстрого обратимого тушения, одинакового для мономеров и димеров, при длительном освещении также наблюдалось медленное падение интенсивности в области люминесценции димеров. На рис. 3 представлены результаты опыта с освещением ртутной лампой ДРШ-500 ($\lambda=365$ мμ) в течение 1,5 час. при давлении кислорода 415 тор. Аналогичные результаты были получены и при возбуждении в первой полосе поглощения лазером ЛГ-55 ($\lambda=632,8$ мμ). Из рис. 3 видно, что вслед за быстрым общим падением интенсивности люминесценции, обязанным обратимому тушению, следует медленное падение интенсивности в области люминесценции димеров (переход от 2 к 3). Откачка кислорода после этого приводит к изменению зависимости I от λ (4 по форме подобна 3). Положение 4 ниже 1, что свидетельствует о необратимости медленного процесса тушения. Кривая 5 представляет собой разность 1 и 4. По форме она почти совпадает с пунктирной кривой 6 (взятой из рис. 1), представляющей собой спектр испускания димеров. Разность 5 и 6 практически не выходит за пределы погрешности эксперимента. Это означает, что медленные изменения спектра люминесценции обязаны в основном падению интенсивности люминесценции димеров. Кроме того, это подтвердилось в специальном контрольном опыте, в котором на поверхности присутствовали лишь мономеры. В этом случае наблюдалось только быстрое обратимое тушение люминесценции. Не было обнаружено также никакого влияния на люминесценцию MgФц кислорода, находившегося в контакте с мономерами и димерами в течение 1,5 час. в темноте, а затем откачанного. Значит медленные изменения спектров, показанные на рис. 3, обязаны фотохимической реакции кислорода с димерами MgФц.

Как уже отмечалось, откачка кислорода после длительного освещения не приводит к возвращению интенсивности к исходному уровню (рис. 3, 1 и 4), однако при длительном хранении образца в вакууме (несколько суток) интенсивность максимума димеров росла, но не до первоначальной величины. Это, возможно, свидетельствует о медленной диссоциации комплекса кислорода с димерами MgФц, образованного фотохимически.

Нами были также получены манометрические данные, указывающие на связывание кислорода в процессе фотохимической реакции. После проведения фотохимической реакции и откачки кислорода в замкнутом объеме по термодинамическому манометру наблюдалось линейное во времени увеличение давления ($2 \cdot 10^{-3}$ тор за 5 мин.), скорость которого резко падала при включении освещения.

Можно предложить следующее объяснение наблюдавшимся явлениям. Кислород — сильный электроноакцептор и в этой роли обычно выступает в фотохимических реакциях. Если это так и в нашем случае, то наши экспериментальные данные свидетельствуют о повышении электронодонорной способности MgФц в возбужденном состоянии при переходе от мономера к димеру. Так как первые полосы поглощения мономера и димера по энергиям переходов отличаются незначительно ⁽⁵⁾, то увеличение электронодонорной способности при агрегации объясняется скорее всего уменьшением потенциала ионизации при агрегации. Такой вывод кажется естественным, так как известно, что для молекулярного кристалла потенциал

ионизации (работа выхода электрона) меньше потенциала ионизации соответствующей изолированной молекулы на величину порядка 1 эв⁽⁸⁾. Эта разница объясняется энергетическим выигрышем в случае кристалла за счет поляризации положительной дырки (энергия поляризации). Димеры и другие агрегаты можно рассматривать как промежуточный случай между изолированными молекулами и молекулярным кристаллом.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
14 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, В. Е. Холмогоров, В сборн. Биохимия и биофизика фотосинтеза, «Наука», 1965, стр. 5. ² А. А. Красновский, М. И. Быстрова, ДАН, 182, 241 (1968). ³ В. Л. Рапопорт, В. В. Компаниец, Н. Н. Жадин, Тез. докл. I симпозиума Проблемы биофотохимии, М., 1970, стр. 46. ⁴ М. И. Быстрова, А. А. Красновский, Молек. биол., 5, 291 (1971). ⁵ В. В. Компаниец, В. Л. Рапопорт, Н. Н. Жадин, Оптика и спектроскопия, 33, 646 (1972). ⁶ D. Eastwood, L. Edwards et al., J. Molec. Spectrosc., 20, 381 (1966). ⁷ Н. Н. Москалев, И. С. Кирин, ЖНХ, 15, 13 (1970). ⁸ Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, М., 1970, стр. 297. ⁹ E. McRae, M. Kasha, J. Chem. Phys., 28, 721 (1958).