

УДК 541.64:537.3

РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ В ПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ¹

© 1995 г. Н. Ф. Зализная, Г. П. Карпачева

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

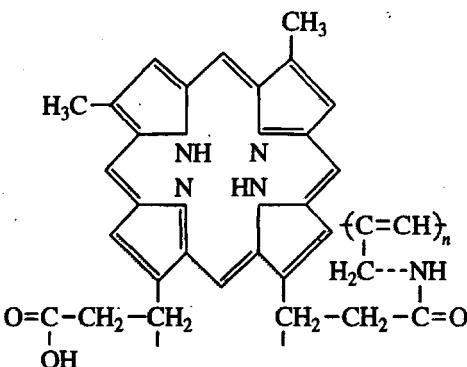
Поступила в редакцию 28.11.94 г.

Исследованы процессы фотопереноса электрона в полимере пропаргиламина, содержащем статистически присоединенные звенья дейтеропорфирина. Установлен двухквантовый механизм разделения зарядов. Первичным актом разделения зарядов является внутримолекулярный перенос электрона от полисопряженной системы основной полимерной цепи на порфириновое звено. Поглощение второго кванта света вызывает фотоперенос электрона от анион-радикального фрагмента макромолекулы на удаленные на значительные расстояния нейтральные молекулы полимера. Закрепление порфириновых звеньев на полисопряженной системе увеличивает эффективность образования ион-радикалов. Полученные результаты позволяют рассматривать порфиринсодержащие полимеры с сопряженными двойными связями в качестве модельных систем для изучения отдельных стадий процессов разделения зарядов при фотосинтезе.

Механизм индуцированного светом разделения зарядов в молекулах, содержащих донорные и акцепторные группы, интенсивно исследуют в последнее время, в частности для понимания процессов разделения и транспорта зарядов в биологических системах [1, 2]. Так, при моделировании процессов первичного разделения зарядов в реакционных центрах фотосинтеза в настоящее время особое внимание уделяют изучению ковалентно связанных молекулярных систем, содержащих порфириновые фрагменты, способные как принимать, так и отдавать электроны при фотовозбуждении видимым светом [3 - 5]. Эффективностью переноса электрона в таких системах можно управлять путем изменения химической структуры мостика, соединяющего донорный и акцепторный фрагменты молекулы. Важную роль в переносе заряда играет растворитель, влияя на энергетику процесса. В работах [6, 7] установлен двухквантовый механизм фоторазделения зарядов в растворах порфиринов в электронодонорных растворителях и в молекулах порфиринов с ковалентно присоединенными аминогруппами.

В настоящей работе для моделирования процесса разделения зарядов в фотосинтезирующих системах исследованы порфиринсодержащие полимеры. С целью изучения механизма переноса электрона рассмотрены фотохимические процессы в полимере с системой сопряженных двойных связей с иммобилизованными на нем звеньями порфирина. Полимер представляет собой полипропаргиламин (ППА), по аминогруппам которо-

го статистически присоединены звенья дейтеропорфирина (Р):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пропаргиламин фирмы "Fluka", метиловый спирт – для УФ-спектроскопии. Р получали по методике [8]. Синтез ППА и иммобилизация на нем Р описаны в работе [9].

Растворы Р, пропаргиламина, ППА, содержащего и не содержащего закрепленные звенья Р, исследовали в стеклообразном состоянии при 77 К. Облучение осуществляли светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000 в длинноволновой области поглощения Р ($\lambda = 540 - 700$ нм, светофильтр С3С20), где практически отсутствует поглощение полиеновой системы. Изменение интенсивности светового потока осуществляли передвижением источника света. Интенсивность света измеряли твердотельным измерителем мощности светового потока ИМО-2. Ошибка в измерении интенсивности света не превышала +5%.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1306 в кварцевых ампулах при 77 К.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08926).

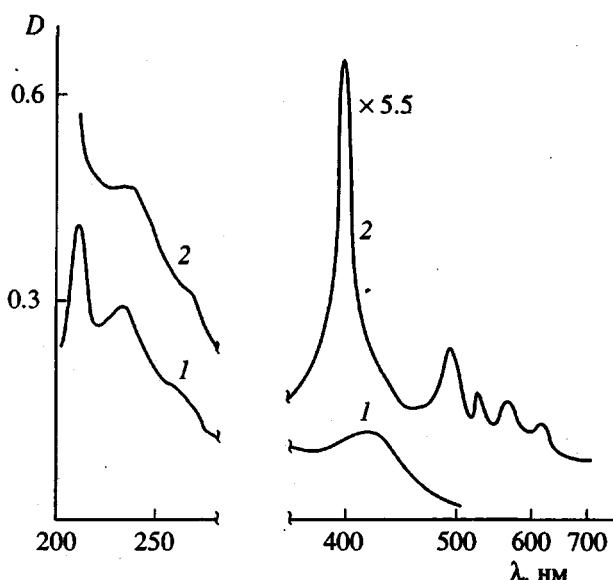


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов в метаноле ППА (1) и Р-ППА (2).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "Specord UV-VIS".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен электронный спектр поглощения растворов ППА и Р-ППА, содержащего звенья Р (Р-ППА). По интенсивности длинноволновой полосы поглощения спектра Р-ППА, где полностью отсутствует вклад поглощения полимерной системы основной полимерной цепи (величина коэффициента мольной экстинкции Р в этой области спектра известна), определяли концентрацию звеньев Р, закрепленных на полимере. При $[Р\text{-ППА}] = 2.6 \times 10^{-4}$ моль/л она составляет 1.9×10^{-4} моль/л, т.е. в среднем только 7.3% макромолекул содержат закрепленные звенья Р.

При облучении застеклованных растворов Р-ППА в спектре ЭПР (рис. 2), регистрируется сигнал а, который представляет собой наложение двух одиночных линий, отличающихся шириной и величиной g -факторов. Анализ спектра ЭПР, проведенный методом линейных анаморфоз, позволил выделить два сигнала с параметрами $\Delta H = (8.1 + 0.8) \text{ Э}, g = 2.0028 + 0.0003$ (1) и $\Delta H = (4.8 + 0.5) \text{ Э}, g = 2.0023 + 0.0003$ (2).

Параметры сигнала 1 практически совпадают с параметрами спектра ЭПР анион-радикала Р[·] (спектр б), образующегося при облучении в тех же условиях совместного раствора Р и пропаргиламина. Что касается сигнала 2, то, по-видимому, он обусловлен образованием катион-радикала полисопряженной системы (ПСС) основной цепи макромолекулы. При облучении в тех же усло-

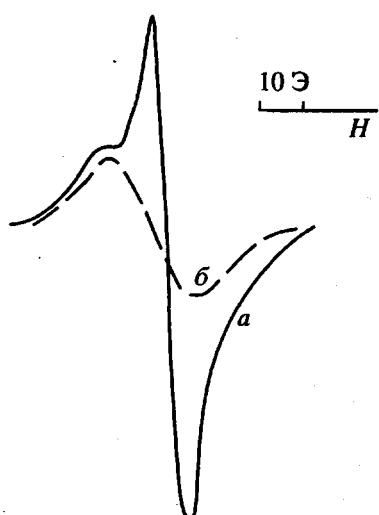


Рис. 2. Спектр ЭПР облученного светом ($I = 8.6 \times 10^{-3} \text{ Дж/см}^2, t = 360 \text{ с}$) раствора Р-ППА (а) и совместного раствора Р и пропаргиламина (б). $T = 77 \text{ K}$.

виях раствора ППА сигнал ЭПР зарегистрировать не удалось.

Для выяснения механизма переноса электрона на порфириновый фрагмент макромолекулы исследовали зависимость концентрации образующихся анион-радикалов от интенсивности света. Так как ширина и форма линии сигналов ЭПР Р[·] оставались неизменными в течение всего времени облучения, количество образующихся анион-радикалов оценивали по интенсивности сигнала ЭПР.

Расчет порядка реакции образования анион-радикалов Р[·] проводили по методу, предложенному в работе [10], по зависимости величины сдвига кривых накопления анион-радикалов от интенсивности света. На рис. 3 представлена временная зависимость концентрации анион-радикалов, образующихся при облучении Р-ППА светом различной интенсивности. Построенная по этим данным линейная зависимость $\Delta \ln t = -n \Delta \ln I$ представлена на рис. 4. Коэффициент, определенный по углу наклона прямой, равен двум и свидетельствует о двухквантовом механизме образования анион-радикалов порфириновых фрагментов макромолекулы.

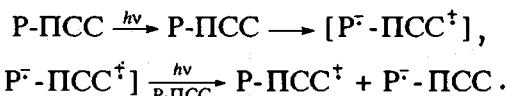
Штриховыми линиями на рис. 3б показаны зависимости концентрации анион-радикалов Р[·], образующихся при облучении Р в растворе пропаргиламина. Кривая 2 на рис. 4 указывает на первый порядок реакции по интенсивности света, т.е. в этом случае имеет место одноквантовый механизм фоторазделения зарядов. Такие же закономерности наблюдаются и при облучении Р в растворе ППА. Однако эффективность образования анион-радикалов, как это видно на рис. 3б, в

данном случае выше. По-видимому, существенную роль в процессе фотопереноса электрона играет ПСС основной полимерной цепи. ПСС, являясь хорошим донором электронов, увеличивает эффективность образования анион-радикалов Р⁻.

Эффективность образования анион-радикалов еще более возрастает при закреплении Р на полисопряженной цепи. При этом механизм фоторазделения зарядов изменяется от одноквантового к двухквантовому. Как указано выше, в таком случае реакция имеет второй порядок по интенсивности света.

Анализ спектров ЭПР, представленных на рис. 2, дает возможность оценить нижний предел среднего расстояния между образующимися заряженными частицами [11]. Действительно, диполь-дипольный вклад в ширину линии ЭПР анион-радикала порфиринового фрагмента макромолекулы не может быть больше полной ширины линии в спектре ЭПР, равной $\Delta H = 8.1 \text{ Э}$, т.е. $\Delta H_{dd} < g\beta/R^3$, где g – g -фактор катион-радикала, β – магнетон Бора, R – среднее расстояние между ион-радикалами. Из этих данных можно оценить среднее расстояние между анион- и катион-радикальными фрагментами полимерных цепей. Проведенная оценка свидетельствует о возможности осуществления переноса электрона в системе Р-ПСС на расстояния, превышающие 13.2 Å. Установленный нами двухквантовый механизм разделения зарядов подтверждает возможность переноса электрона на значительные расстояния [7]. На достаточно большую удаленность ион-радикальных фрагментов друг от друга указывает и отсутствие заметных искажений наблюдаемых спектров ЭПР [6, 7].

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют представить двухквантовое разделение зарядов в замороженных спиртовых растворах Р-ППА следующим образом. Первичным актом разделения зарядов в системе Р-ППА является внутримолекулярный перенос электрона от ПСС на Р. Закрепление Р на ПСС позволяет уменьшить вероятность рекомбинации зарядов в образующихся на первой стадии ион-радикальных парах [Р⁻-ПСС⁺]. За время жизни [Р⁻-ПСС⁺] при поглощении второго кванта света осуществляется фотоперенос электрона от анион-радикального фрагмента макромолекулы на находящиеся на значительном расстоянии (>13.2 Å) нейтральные молекулы полимера Р-ППА.



Таким образом, полисопряженные системы с закрепленными звеньями порфирина можно рассматривать в качестве модельных систем для ис-

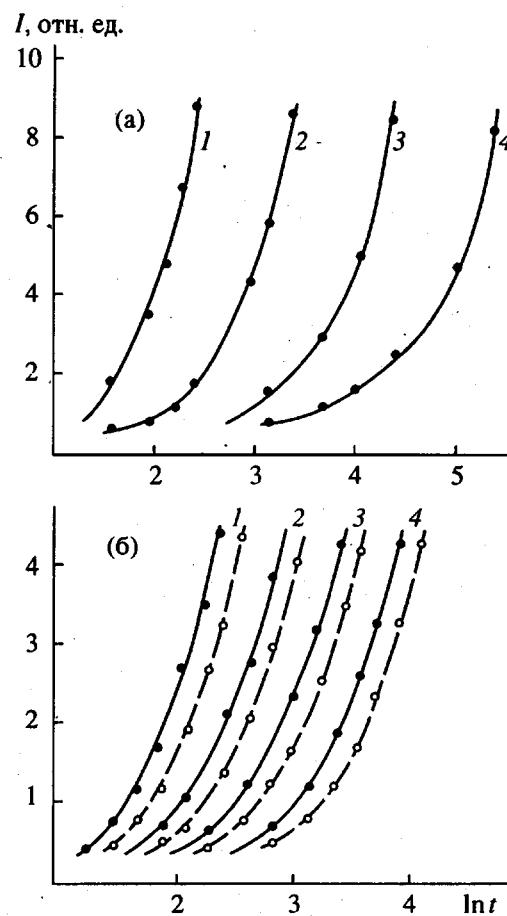


Рис. 3. Зависимость концентрации образующихся при облучении анион-радикалов от времени $I \times 10^3 = 8.6$ (1), 5.5 (2), 3.5 (3) и 2.0 Дж/см² (4). а – раствор Р-ППА, б – совместный раствор Р и пропаргиламина (штриховые линии), Р и ППА (сплошные).

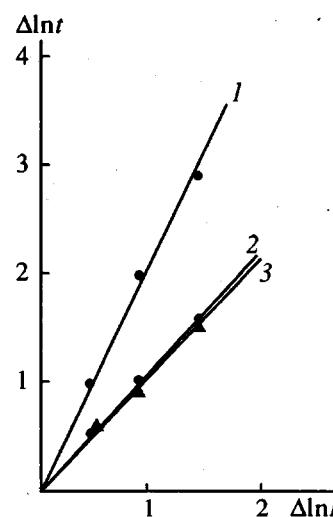


Рис. 4. Зависимость сдвига кривых накопления анион-радикалов от интенсивности света. 1 – Р-ППА, 2 – Р в растворе пропаргиламина, 3 – Р в растворе ППА.

следования процессов первичного разделения зарядов в реакционных центрах фотосинтеза. ПСС, участвуя в процессах фоторазделения и транспорта зарядов, стабилизирует состояния с разделенными зарядами и увеличивает эффективность разделения положительно и отрицательно заряженных порфиринасодержащих макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petrov E.G.* // Int. J. Quantum Chem. 1979. V. 16. № 1. P. 133.
2. *Likhtenstein G.J., Kulikov A.V., Kotelnikov A.I., Bogatyrko V.R.* // Photobiochem. Photobiophys. 1982. V. 3. № 2. P. 337.
3. *Ho T.-F., McIntosh F.R., Bolton J.R.* // Nature. 1980. V. 286. № 5770. P. 254.
4. *Хайрутдинов Р.Ф., Стрекова Л.Н., Боровков В.В., Филиппович Е.И., Евстигнеева Р.П.* // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 6. С. 520.
5. *Стрекова Л.Н., Боровков В.В., Филиппович Е.И., Хайрутдинов Р.Ф., Евстигнеева Р.П.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 288. № 2. С. 487.
6. *Хайрутдинов Р.Ф., Брикенштейн Е.Х., Стрекова Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 1. С. 173.
7. *Асанов А.Н., Пеньков Д.Н., Хайрутдинов Р.Ф.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 1. С. 105.
8. *Flak T.P.* Porphyrins and metalloporphyrins. Amsterdam: Elsevier, 1964.
9. *Зализная Н.Ф., Боровков В.В., Давыдов Б.Э., Мавренкова Г.В., Карпачева Г.П., Крюков А.Ю., Хайлова Е.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 15.
10. *Юсупов Р.Г., Хайрутдинов Р.Ф.* // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 4. С. 484.
11. *Ke D., Demeter S., Khairutdinov R.F., Zamaraev K.I.* // Biochim et Biophys. Acta. 1979. V. 265. P. 545.

Charge Transfer in Porphyrin-Containing Polymers

N. F. Zaliznaya and G. P. Karpacheva

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – The electron phototransport in a propargylamine-based polymer containing statistically attached deuteroporphyrin units was studied, and a two-quantum mechanism of charge transfer in the system was established. The primary stage in the charge separation is the intramolecular electron transfer from a polyconjugated system of the backbone to the porphyrin unit. Absorption of the second quantum induces the electron phototransfer from an anion radical fragment of the macromolecule to remote neutral molecules of the polymer. Fixation of porphyrin units in the polyconjugated system increases the efficiency of ion radical formation. The results suggest that the porphyrin-containing polymers with conjugated double bonds can be considered as model systems for the study of separate stages of charge transfer involved in the photosynthesis.