

УДК 541(64+14):543.422

## ФОТОПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В ПОРФИРИНСОДЕРЖАЩЕМ ПОЛИМЕРЕ В ПРИСУТСТВИИ АКЦЕПТОРА ЭЛЕКТРОНОВ<sup>1</sup>

© 1996 г. Н. Ф. Зализная, Г. П. Карпачева

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

Поступила в редакцию 26.03.95 г.

Исследованы процессы фотопереноса электрона в порфиринсодержащем полимере с системой полисопряжения в присутствии акцептора электронов хиноновой природы – броманила. Установлен двухквантовый механизм фоторазделения зарядов. При фотовозбуждения полимера в длинноволновой области ( $\lambda > 540$  нм) наблюдается внутримолекулярный фотоперенос электрона от полисопряженной системы основной полимерной цепи на порфириновые фрагменты макромолекулы. При поглощении второго кванта света имеет место межмолекулярный фотоперенос электрона от анион-радикала порфиринового звена на нейтральные молекулы полимера с последующим темновым переносом электрона на акцептор.

В последние годы активно ведутся поиски более простых, чем природные, модельных систем для выяснения деталей механизмов переноса электрона в реакционных центрах фотосинтезирующих систем [1, 2]. Для понимания механизма разделения зарядов в реакционных центрах фотосинтеза важное значение приобретает изучение фотохимических реакций с участием молекул порфиринов. Большое внимание уделяется исследованию ковалентно связанных молекулярных систем, содержащих порфириновые фрагменты [3–5].

В работе [6] изучен механизм фоторазделения зарядов в полимерах с системой сопряженных двойных связей, содержащих в боковых заместителях звенья порфирина. Закрепление порфирина на полиеновой цепи приводит к увеличению эффективности фоторазделения зарядов. При этом механизм реакции изменяется от одноквантового к двухквантовому.

В настоящей работе исследованы фотохимические реакции переноса электрона в порфиринсодержащем полимере с системой полисопряжения в присутствии акцептора электронов хиноновой природы. Выбор акцептора обусловлен тем, что хиноны являются первичными акцепторами во многих фотосинтезирующих системах [7].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порфиринсодержащий полимер (Р-ППА) представляет собой полимер пропаргиламина или сополимер пропаргиламина и фенилацетилен-

на, по аминогруппам которых закреплены звенья дейтеро-, филло- или родопорфирина (Р) [8].

Использовали пропаргиламин фирмы "Fluka", метиловый спирт для УФ-спектроскопии, фенилацетилен квалификации х. ч. Синтез полимеров пропаргиламина, сополимеров пропаргиламина и фенилацетиlena и закрепление на них звеньев Р осуществляли по методике, описанной в работе [9]. В качестве акцептора электронов использовали броманил (БА) квалификации х. ч.

Облучение осуществляли светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000 в длинноволновой области поглощения Р ( $\lambda = 540$ –700 нм, светофильтр СЗС20), где практически отсутствует поглощение полиеновой системы. Изменение интенсивности светового потока осуществляли путем вариации расстояния от источника света до образца. Интенсивность света определяли твердотельным измерителем мощности светового потока ИМО-2. Ошибка не превышала 5%.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1306 при 77 К, используя кварцевые ампулы.

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

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Присутствие в растворе полимера Р-ППА, содержащего наряду с системой сопряженных двойных связей аминогруппы и порфириновые фрагменты, сильного акцептора электронов, каковым является БА, вызывает реакцию комплексообразования. Действительно, в спектре поглощения этой системы (рис. 1) наблюдается полоса при 355 нм, обусловленная образованием комплекса с переносом заряда между БА и аминогруппами поли-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08926), Международного научного фонда (грант МАО 300) и Исследовательского института инновационных технологий для Земли (Япония).

мера. Это заключение вытекает из сопоставления представленных на рис. 1 спектров поглощения растворов ППА, пропаргиламина, БА и комплекса пропаргиламина и БА. В спектре 4 наблюдается полоса поглощения при 350 нм, отсутствующая в спектрах пропаргиламина (кривая 2) и БА (кривая 3). Появление этой полосы обусловлено, по-видимому, образованием комплекса с переносом заряда между аминогруппами пропаргиламина и БА. Состав комплекса, определенный методом мольных отношений [10], равен 1 : 1 (в расчете на мономерное звено). Константа равновесия реакции комплексообразования, определенная по методу Бенетти–Гильдебранда [10], составляет  $K = 3.8 \times 10^2$  л/моль.

Полисопряженная система основной полимерной цепи Р-ППА, по-видимому, не участвует в комплексообразовании, так как не изменяется положение полосы поглощения  $\pi-\pi^*$ -перехода в области 420 нм, связанного с системой полисопряжения, и не появляются новых полос поглощения в более длинноволновой области спектра. Отнесение полосы в области 420 нм к поглощению, обусловленному наличием в структуре полимера системы сопряженных двойных связей, сделано на основании сравнения спектров поглощения пропаргиламина (спектр 2) и ППА (спектр 1) [11].

Отсутствие в спектрах поглощения полос, связанных с образованием комплексов между БА и звеньями Р, объясняется или низкой константой равновесия реакции комплексообразования, или перекрыванием полос поглощения комплекса и его компонентов. Отсутствие поглощения, связанного с комплексообразованием между БА и фенильными кольцами, обусловлено наличием в структуре Р-ППА более сильных доноров электронов.

При облучении застеклованного раствора полимера Р-ППА, содержащего БА, светом с  $\lambda > 540$  нм, соответствующим длинноволновой области поглощения Р, наблюдается образование анион-радикалов  $R^{+}\cdot\text{-ППА}$ . В спектре ЭПР регистрируется сигнал, идентичный сигналу, полученному в работе [6]. В данном случае эффективность образования анион-радикалов существенно выше, чем в работе [6], что показано на рис. 2. Анализ экспериментальных данных рис. 2, который осуществляли по методу [12], приводит ко второму порядку реакции фотопереноса электрона по интенсивности света. Коэффициент наклона прямой 1 на рис. 3 равен двум, что свидетельствует о двухквантовом механизме образования анион-радикалов порфириновых фрагментов макромолекулы.

Необходимо отметить, что облучение совместного раствора Р и БА светом с  $\lambda > 540$  нм при 77 К приводит к образованию ион-радикальной

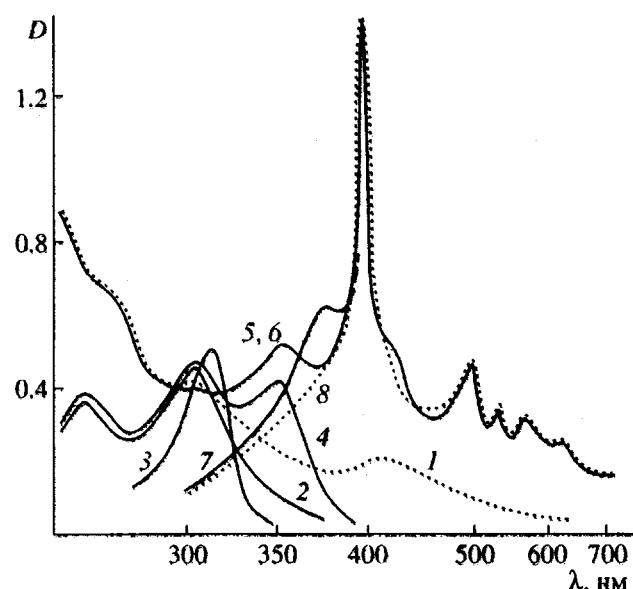


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов в метаноле ППА (1), пропаргиламина (2), БА (3), пропаргиламина + БА (4), Р-ППА + БА (5, 6), Р + БА (7), Р (8) до (1–5, 8) и после облучения светом с  $\lambda > 540$  нм (6, 7).  $T = 77$  К.

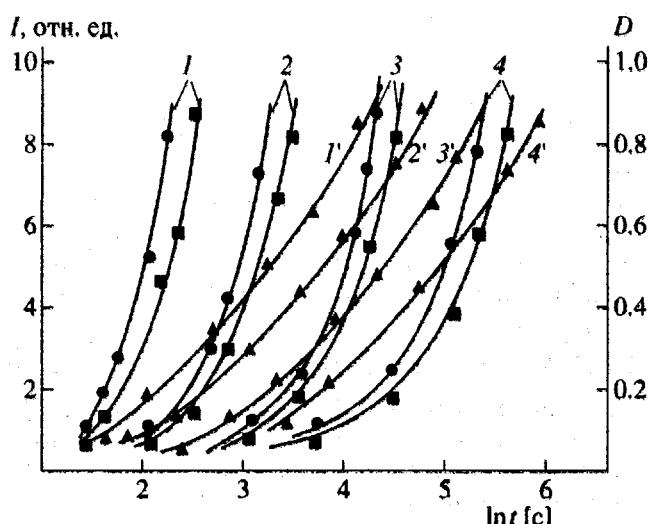


Рис. 2. Зависимость интенсивности  $I$  ( $1-4$ ) сигнала ЭПР и оптической плотности  $D$  ( $1'-4'$ ), образующихся анион-радикалов от времени облучения  $t$  светом с  $\lambda > 540$  нм с интенсивностью  $I \times 10^3 = 6.0$  ( $1, 1'$ );  $5.5$  ( $2, 2'$ );  $3.5$  ( $3, 3'$ ) и  $2.0$  Дж/см $^2$  ( $4, 4'$ ). Точки: кружки – облучение Р-ППА в присутствии БА; треугольники – облучение совместного раствора Р и БА; квадраты – данные работы [6].

соли [ $R^{+}\cdot BA^{-}$ ]. При этом в спектре поглощения (рис. 1, спектр 7) наблюдается полоса в области 382 нм, обусловленная образованием анион-радикала  $BA^{-}$ .

На рис. 2 показана зависимость оптической плотности полосы поглощения  $BA^{-}$  от времени

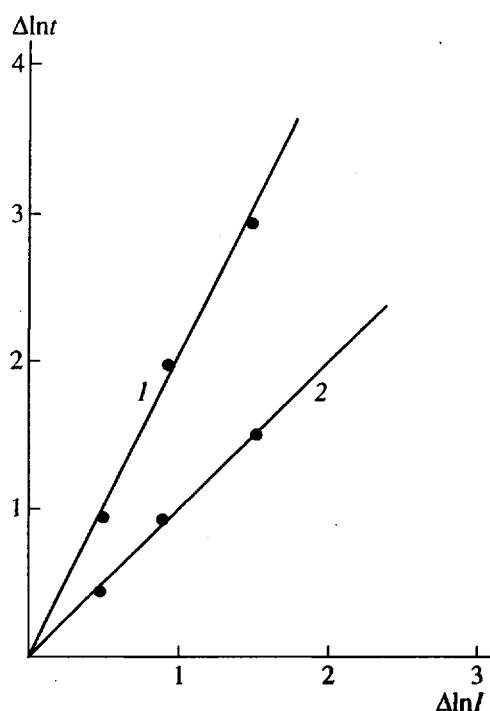


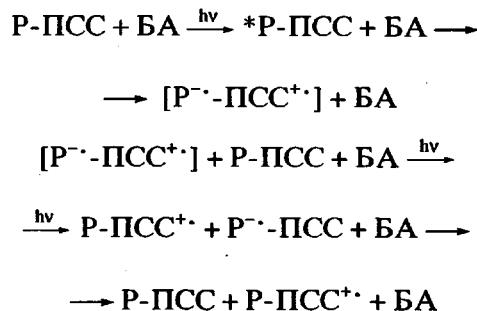
Рис. 3. Зависимость сдвига кривых накопления анион-радикалов  $P^{-\cdot}$ -ПСС (1) и  $BA^{-\cdot}$  (2) от интенсивности света  $I$ .

облучения при разной интенсивности облучения. Анализ кривых накопления анион-радикалов  $BA^{-\cdot}$  показал первый порядок реакции по интенсивности света (рис. 3, прямая 2). Таким образом, фоторазделение зарядов в этом случае осуществляется по одноквантовому механизму путем переноса электрона от возбужденной молекулы  $*P$  на  $BA$ .

Тот факт, что при облучении полимера Р-ППА в присутствии  $BA$  в спектрах поглощения не регистрируются анион-радикалы  $BA^{-\cdot}$ , свидетельствует, по-видимому, о большей вероятности внутримолекулярного переноса электрона от полисопряженной системы (ПСС) на синглетно возбужденный порфириновый фрагмент по сравнению с переносом электрона от синглетно возбужденного порфиринового фрагмента макромолекулы на  $BA$ .

Уже через 1 мин после выключения света ЭПР спектры  $P^{-\cdot}$  не регистрируются. В электронном спектре поглощения при этом появляется полоса в области 382 нм, характеризующая, как указывалось выше, анион-радикал  $BA^{-\cdot}$ . Полученные результаты позволяют представить процессы, происходящие при облучении Р-ППА в присутствии  $BA$ , следующим образом. Вероятно, как и при облучении Р-ППА в отсутствие акцептора электронов [6], в исследуемой системе при поглощении первого кванта света происходит внутри-

молекулярный перенос электрона с образованием  $[P^{-\cdot}\text{-ПСС}^{+\cdot}]$ . При поглощении второго кванта света наблюдается фотоперенос электрона с анион-радикального фрагмента макромолекулы, переходя при этом в анион-радикальную форму. Последняя реакция, как уже упоминалось, протекает в темновых условиях.



В отличие от ПСС, рассмотренной в работе [6], в структуре полимера в данном случае могут содержаться комплексно связанные с аминогруппами полимера молекулы  $BA$ .

Таким образом, в присутствии  $BA$  при фотоизлучении полимера Р-ППА в длинноволновой области поглощения  $P$  протекают последовательно следующие реакции переноса электрона: внутримолекулярный фотоперенос электрона от ПСС на порфириновый фрагмент макромолекулы; межмолекулярный фотоперенос электрона от анион-радикала порфиринового фрагмента макромолекулы на нейтральные молекулы полимера с образованием  $P^{-\cdot}\text{-ПСС}$  и  $P\text{-ПСС}^{+\cdot}$ ; темновой перенос электрона от  $P^{-\cdot}\text{-ПСС}$  на молекулы  $BA$  с образованием анион-радикала  $BA^{-\cdot}$ .

В результате стабилизируется система, в которой отрицательный заряд локализован на акцепторе электронов  $BA$ , а положительный делокализован по системе полисопряжения основной полимерной цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Боровков В.В., Евстигнеева Р.П., Стрекова Л.Н., Филиппович Е.И., Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 6. С. 1032.
- No T.-F., McIntosh F.R., Bolton J.R. // Nature. 1980. V. 286. № 5770. P. 254.
- Хайрутдинов Р.Ф., Стрекова Л.Н., Боровков В.В., Филиппович Е.И., Евстигнеева Р.П. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 6. С. 520.
- Стрекова Л.Н., Боровков В.В., Филиппович Е.И., Хайрутдинов Р.Ф., Евстигнеева Р.П. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 288. № 2. С. 487.

5. Асанов А.Н., Пеньков Д.Н., Хайрутдинов Р.Ф. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 1. С. 105.
6. Зализная Н.Ф., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1925.
7. Клейтон Р. Фотосинтез. М.: Мир, 1984. С. 350.
8. Flak T.P. Porphyrins and Metalloporphyrins. Amsterdam: Elsevier, 1964. P. 260.
9. Зализная Н.Ф., Боровков В.В., Давыдов Б.Э., Маренкова Г.В., Карпачева Г.П., Крюков А.Ю., Хайлова Е.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 15.
10. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
11. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. С. 117.
12. Юсупов Р.Г., Хайрутдинов Р.Ф. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 4. С. 484.

## Electron Phototransfer in a Porphyrin-Containing Polymer in the Presence of Electron Acceptor

N. F. Zaliznaya and G. P. Karpacheva

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

**Abstract**—Electron phototransport in a polyconjugated porphyrin-containing polymer was studied in the presence of bromanil, an electron acceptor of the quinone nature. It is established that the photoinduced separation of charge in this system proceeds via a two-quantum mechanism. Photoexcitation of the polymer in the long-wave range ( $\lambda > 540$  nm) leads to the intramolecular photoinduced transfer of electron from the polyconjugated system of backbone to porphyrin fragments of the macromolecule. Absorption of the second light quantum results in the intermolecular photoinduced transfer of electron from a radical-anion of porphyrin fragment to neutral polymer molecules, followed by the dark transfer of electron to acceptor.