

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ХЛОРОФИЛЛА А ПО ДАННЫМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

Quenching of the triplet states for system of chlorophyll *a* and meso-tetraphenylporphin in degassed toluene at 298 K was studied using flash photolysis technique. The data obtained evidences for the quenching is caused by intermolecular *T-T*-energy transfer between molecules of these compounds. It is suggested that such quenching occurs via formation of the long-lived excited complexes consisting of interacting molecules. Energy of the triplet state of chlorophyll was determined ($E_T = 10\,430\text{ cm}^{-1}$) on the basis of kinetic analysis of mechanism of intermolecular triplet state energy transfer in the excited complexes. Such value of E_T is close to the values those are known for this pigment in some frozen solutions at 77 K. It was made conclusion that one extra ligand was added to Mg ion in the chlorophyll molecule.

Введение. В некоторых процессах, происходящих при фотосинтезе, предполагается участие триплетного состояния (ТС) хлорофиллов. Одна из основных характеристик ТС – его энергия (E_T). E_T хлорофиллов *a* (ХЛ) и *b* определены в ряде работ по регистрации фосфоресценции их твердых растворов при температуре 77 К [1, 2]. В разных исследованиях положение полос фосфоресценции ХЛ было различным. Это отличие, вероятно, обусловлено образованием различных ассоциатов и сольватов ХЛ. Значительное число таких форм вызвано присутствием в молекуле ХЛ ряда специфических групп: двух карбоксильных и карбонильной, атомы кислорода которых могут участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей, и присутствием иона магния, способного образовывать координационные связи с атомами кислорода и азота других молекул. Эти процессы усиливаются при понижении температуры. Представляет интерес установить E_T ХЛ в жидком растворе при комнатной температуре в среде инертного растворителя в отсутствие ассоциатов и специфических сольватов. В данной работе определено значение E_T для ХЛ при температуре 298 К в толуоле. Поскольку выход фосфоресценции ХЛ при таких условиях мал, для нахождения E_T использован метод, основанный на данных по межмолекулярному *T-T*-переносу энергии.

Основная часть. Измерения выполнены на установке импульсного лампового фотолиза с фотоэлектрической регистрацией. Энергия разряда составляла 100 Дж при его длительности $\tau_{1/2} = \sim 20$ мкс. Растворы были обезгажены, используя стандартную методику многократного замораживания – откачивания под вакуумом – оттаивания. Тушение триплетных состояний для системы ХЛ – мезотетрафенилпорфин (ТФП) изучено путем регистрации *T-T*-поглощения соединений. При исследовании тушения ТС ХЛ молекулами ТФП для фотовозбуждения применен стеклянный светофильтр КС-18. При этом возбуждались в основном молекулы ХЛ (для максимума его длинноволновой полосы длина волны равна 670

нм, а для подобной полосы ТФП – 646 нм). Скорость поглощения света молекулами ХЛ в рассмотренных условиях мала и концентрация его молекул в ТС невелика. Поэтому влияние процесса триплет-триплетной аннигиляции на кинетику дезактивации триплетного состояния незначительно. Дезактивация последнего для ХЛ происходила по экспоненциальному закону. На рис. 1 приведены зависимости Штерна – Фольмера – Вавилова $1/\tau = 1/\tau_0 + K_q[Q]$ (где τ и τ_0 – время жизни ТС ХЛ с тушителем и без него соответственно; K_q – константа скорости тушения; $[Q]$ – концентрация тушителя) для тушения ТС ХЛ молекулами ТФП.

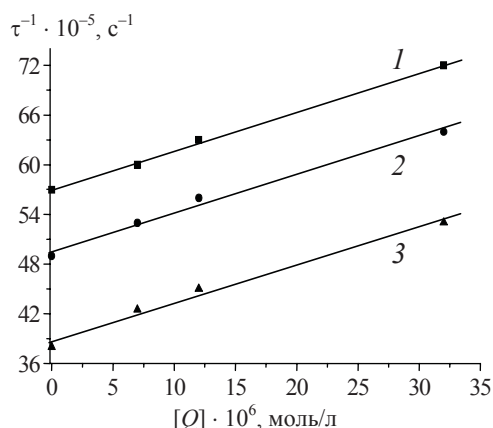


Рис. 1. Зависимости τ^{-1} для ХЛ от концентрации ТФП при λ_r *T-T*-поглощения ХЛ: 1 – 670 нм; 2 – 545 нм ($C_D = 2,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л для обоих графиков); 3 – 475 нм ($C_D = 2,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Зависимости получены для двух разных опытов и при использовании различных длин волн регистрации (λ_r) *T-T*-поглощения ХЛ. Последнее выполнено с целью проверки возможности влияния образования фотопродуктов на регистрируемую кинетику. При этом использованы $\lambda_r = 475$ нм и $\lambda_r = 545$ нм, на которых наблюдали исчезновение *T-T*-поглощения ХЛ, и $\lambda_r = 670$ нм, на которой отмечали восстановление исходного (синглет-синглетного) поглощения ХЛ.

Как видно из рис. 1, полученные зависимости $1/\tau$ от $[Q]$ близки друг к другу. Используя их, найдено, что значения K_q равны $4,2 \cdot 10^7$; $4,9 \cdot 10^7$ и $5,0 \cdot 10^7$ л/(моль · с) соответственно для указанных λ_r . Одна из полученных зависимостей не приведена на рис. 1 ($\lambda_r = 475$ нм, концентрации ТФП те же, что и для зависимостей 1 и 2 на рис. 1, концентрация ХЛ равна $3,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л). В этом случае $K_q = 5,2 \cdot 10^7$ л/(моль · с). Среднее арифметическое значение $K_q = 4,8 \cdot 10^7$ л/(моль · с). Погрешность определения значений K_q составляла $\pm 10\%$.

Для тушения ТС ТФП молекулами ХЛ зависимость $1/\tau = f([Q])$ приведена на рис. 2 при $K_q = 4,9 \cdot 10^9$ л/(моль · с). Здесь для фотовозбуждения использован стеклянный светофильтр ЗС-1 (в этом случае в основном возбуждались молекулы ТФП), а регистрация T - T -поглощения ТФП осуществлялась на $\lambda_r = 777$ нм, где у ХЛ нет заметного T - T -поглощения.

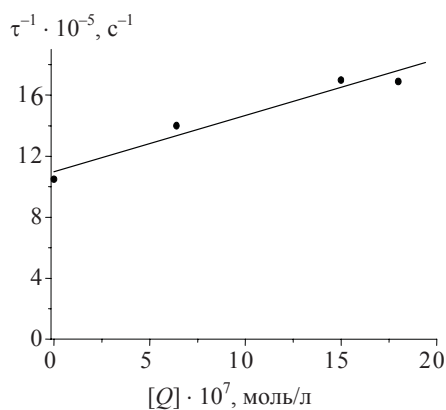


Рис. 2. Зависимость τ^{-1} для ТФП от концентрации ХЛ ($C_D = 1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_r = 777$ нм)

Деактивация ТС ТФП здесь также происходила по экспоненте. Наблюдаемое тушение в обоих случаях, очевидно, обусловлено межмолекулярным T - T -переносом энергии. Альтернативный такому переносу энергии процесс фотоиндуцированного переноса заряда, по-видимому, не играет заметной роли при тушении: образования фотопродуктов не обнаружено, K_q при использовании разных λ_r близки, одинаково и время жизни наведенного поглощения, измеренное при этих λ_r . Триplet-синглетный перенос энергии должен быть неэффективен, так как он запрещен спиновыми правилами отбора.

Поскольку энергия ТС ТФП известна ($E_T = 11\,660$ см⁻¹), а значения констант скоростей переноса энергии от ХЛ к ТФП (K_q^1) и обратно (K_q^2) определены, можно найти разность энергий ТС ХЛ и ТФП (ΔE_T) и E_T для ХЛ. Для этого в ряде работ применяется выражение [3]

$$K_q^1 = K_q^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_T}{KT}\right). \quad (1)$$

Используя (1), получено, что $\Delta E_T = (950 \pm 95)$ см⁻¹ и для ХЛ $E_T = 10\,710$ см⁻¹.

Формула (1), согласно [3], верна для переноса энергии, контролируемого диффузией молекул. В таком случае, поскольку ΔE_T достаточно велика, значение K_q^1 должно быть близко к значению диффузионной константы (K_d), $K_d = 4RT/1000\eta$ (где η – коэффициент динамической вязкости растворителя). Для оценки значения K_q^2 взято соотношение из работы [3]

$$K_q^1 = K_d \frac{1}{1 + \exp(-\Delta E_T / KT)}. \quad (2)$$

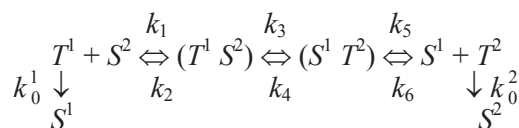
Для толуола при 298 К $K_d = 1,8 \cdot 10^{10}$ л/(моль · с). Значение K_q^2 меньше значения K_d более чем в 3 раза. Такое различие превышает погрешность определения K_d и K_q^2 . Поскольку для рассмотренных молекул энергетические и стерические препятствия переносу энергии отсутствуют, единственной предлагаемой в литературе причиной уменьшения значений K_q^2 и констант скоростей тушения по сравнению с K_d является образование комплексов из молекул доноров энергии и тушителей. При этом

$$K_q = K_d \frac{k_3}{k_2 + k_3}. \quad (3)$$

где k_2 и k_3 – константы скоростей распада комплекса без тушения и с тушением соответственно.

Модель комплекса столкновения (КС) для рассматриваемого случая не применима. При времени жизни КС порядка 10^{-11} с (это время жизни диффузионной пары) перенос энергии успеет осуществиться только в редких случаях. Это обусловлено тем, что вероятность переноса энергии (K_{ET}) по обменному механизму зависит от расстояния между молекулами (r), согласно соотношению $K_{ET} \sim \exp(-2r/L)$, где L – эффективный борковский радиус молекул [4]. Эта вероятность достигает значения порядка 10^{11} с⁻¹ только при малых r ($r \leq 3$ Å). Такие K_q и r имеют место только для случаев, когда перенос энергии происходит между молекулами растворителя и растворенного вещества [4]. Если молекулы разделены сольватными оболочками, то r между ними будет значительно больше 3 Å, а вероятность переноса энергии будет намного меньше 10^{11} с⁻¹.

Схема тушения с образованием возбужденных комплексов имеет следующий вид:



где T^1 , T^2 и S^1 , S^2 – молекулы двух соединений в триплетном и основном состояниях соответственно; $(T^1 S^2)$ и $(S^1 T^2)$ – комплексы из взаи-

действующих молекул; k_0-k_6 – константы скоростей процессов.

Перенос энергии характеризуется k_3 и k_4 . Кинетика дезактивации ТС обоих соединений в случае выполнения вышеприведенной схемы описывается системой из шести линейных дифференциальных уравнений, получение приближенных решений которых и их кинетический анализ затруднены. Можно найти выражения для K_q^1 и K_q^2 для частных случаев, когда концентрации тушителей малы. Для тушения ТС ТФП молекулами ХЛ:

$$K_q^2 = k_1 \frac{k_3 k_5 k_0^2}{k_3 k_5 k_0^2 + k_2 [k_4 (k_6 [S^1] + k_0^2) + k_5 k_0^2]} \quad (4)$$

Если пренебречь вкладом обратного переноса энергии, получим, что

$$K_q^2 = k_1 \frac{k_3}{k_2 + k_3} \quad (5)$$

Из анализа выражений (3) и (5) следует, что $K_q^2 < k_1$, и если $k_1 = K_d$, то $K_q^2 < K_d$. По-видимому, наблюдаемое соотношение $K_q^2 < K_d$ обусловлено тем, что тушение ТС ТФП молекулами ХЛ осуществляется по вышеприведенной схеме. Для переноса энергии от ХЛ к ТФП:

$$K_q^1 = \frac{k_2 k_4 k_6}{k_2 k_4 + k_5 (k_2 + k_3)} \quad (6)$$

Поскольку справедливы соотношения: $k_3 \gg k_4$ и $k_3 \gg k_2$ ($k_2 \sim 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, k_3 – вероятность переноса энергии из T^1 - в T^2 -состояние в комплексе, k_4 – вероятность переноса в обратном направлении) и для комплексов одинаковой природы $k_2 = k_5$, из (6) получим, что

$$K_q^1 = \frac{k_6 k_4}{k_3} \quad (7)$$

Если константы образования комплекса равны K_d (это предполагается для возбужденных комплексов), отношение вероятностей переноса энергии в двух направлениях составит

$$\frac{k_4}{k_3} = \frac{K_q^1}{K_d} = \exp\left(-\frac{\Delta E_T}{KT}\right) \quad (8)$$

Используя значения K_q^1 и K_d , получили, что $\Delta E_T = (1230 \pm 120) \text{ см}^{-1}$ и для ХЛ $E_T = 10 430 \text{ см}^{-1}$. Это значение близко к $E_T = 10 420 \text{ см}^{-1}$ и $E_T = 10 400 \text{ см}^{-1}$, соответствующим максимумам полос фосфоресценции в двух стеклюющихся смесях растворителей при 77 К в [2].

Электронные спектры поглощения ХЛ были измерены в толуоле и пиперидине. В послед-

нем спектре ХЛ имеются две Q -полосы с $\lambda_{\text{max}} = 670 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ нм}$, т. е. помимо формы с $\lambda_{\text{max}} = 670 \text{ нм}$, наблюдаемой в толуоле, здесь образуется и форма с $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ нм}$. Полоса с $\lambda_{\text{max}} = 670 \text{ нм}$ принадлежит форме ХЛ, где к магнию присоединена одна молекула растворителя, а полоса с $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ нм}$ принадлежит форме, где присоединены две молекулы растворителя. Такой вывод основан на данных, согласно которым макроцикл металлопорфирина с координационным числом 6 центрального иона металла является плоским (если порфириновый лиганд плоский и два дополнительных лиганда одинаковы), а с координационным числом 5 – неплоским. В последнем случае ион металла выходит из плоскости макроцикла, что вызывает отклонение формы последнего от плоской. А это приводит к сдвигу Q -полос в сторону больших длин волн. Поэтому можно сделать вывод о том, что в толуоле к иону магния ХЛ присоединена одна молекула дополнительного лиганда.

Заключение. На основании метода импульсного фотолиза изучено тушение ТС для пары хлорофилл *a* – мезо-тетрафенилпорфин в толуоле при 298 К. В соответствии с выполненным кинетическим анализом механизма тушения ТС при образовании возбужденных комплексов из взаимодействующих молекул предложена методика определения значений разности энергий ТС двух молекул, между которыми идет перенос энергии. Используя этот способ, найдено, что для ХЛ в толуоле $E_T = 10 430 \text{ см}^{-1}$. При применении методики, не учитывающей образование указанных комплексов, получено, что $E_T = 10 710 \text{ см}^{-1}$.

Литература

1. Красновский, А. А. (мл). Спектральные характеристики фосфоресценции хлорофиллов и феофитинов *a* и *b* / А. А. Красновский (мл.), Н. Н. Лебедев, Ф. Ф. Литвин // Докл. акад. наук СССР. – 1974. – Т. 216, № 6. – С. 1406–1409.
2. Фосфоресценции хлорофиллов *a* и *b* и их феофитинов / С. М. Дворников [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1979. – Т. 46, № 6. – С. 689–695.
3. Sandros, K. Triplet State Energy Transfer in Liquid Solutions. III. Reversible Energy Transfer / K. Sandros // Acta Chem. Scand. – 1964. – Vol. 18, № 10. – P. 2355–2374.
4. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В. Л. Ермолаев [и др.]. – Л.: Наука, 1977. – 311 с.