

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи

МОИСЕЕВ ДМИТРИЙ НИКОЛАЕВИЧ

ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАРГАНЦЕВОГО  
КОФАКТОРА ФЕРМЕНТА, ОКИСЛЯЮЩЕГО ВОДУ В  
ФОТОСИСТЕМЕ – 2 ПРИРОДНОГО ФОТОСИНТЕЗА.

Д и с с е р т а ц и я  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

02.00.04 – физическая химия

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Джабиев Т.С.

Научный консультант:  
академик Шилов А.Е.

Черноголовка - 2006

## Оглавление

|                                                                                                                                       | стр. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ВВЕДЕНИЕ.....                                                                                                                         | 4    |
| Глава I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....                                                                                                      | 8    |
| § 1. Термодинамика процесса окисления воды.....                                                                                       | 8    |
| § 2. Окисление воды сильными неорганическими<br>окислителями.....                                                                     | 11   |
| § 3. Фотосинтетическое окисление воды.....                                                                                            | 14   |
| § 4. Реакционные центры фотосинтезирующих<br>организмов.....                                                                          | 22   |
| § 5. Модели марганцевого кофактора оксидазы в<br>фотосистеме II.....                                                                  | 25   |
| Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....                                                                                                | 33   |
| § 1. Реактивы и методы исследования реакций<br>выделения кислорода и озона.....                                                       | 33   |
| § 2. Методика определения кислорода.....                                                                                              | 35   |
| § 3. Методика определения озона.....                                                                                                  | 38   |
| § 4. Методика работы с красными морскими<br>водорослями.....                                                                          | 40   |
| § 5. Спектрофотометрическая методика исследования<br>кинетики окисления воды.....                                                     | 41   |
| § 6. Определение скоростей реакций методом<br>Грегори – Ньютона. Алгоритмизация метода.....                                           | 43   |
| § 7. Построение фазовых траекторий процесса на<br>примере окисления воды биядерными кластерами<br>Mn <sub>2</sub> <sup>IV</sup> ..... | 46   |
| Глава III. ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ<br>ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ В РАСТВОРАХ<br>СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.....                                                    | 51   |

|                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| § 1. Термостимулированное разложение<br>перманганата калия в концентрированной серной<br>кислоте.....                                                                                        | 51  |
| § 2. Квантово-химический расчет структуры<br>бидерных кластеров марганца, образующихся<br>в концентрированной серной кислоте.<br>Механизм термостимулированного<br>разложения последних..... | 54  |
| § 3. Многоэлектронное окисление воды перманганатом<br>калия в 12М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                                                                                       | 62  |
| § 4. Выводы по III главе.....                                                                                                                                                                | 75  |
| Глава IV. ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ СУЛЬФАТОМ Mn(IV)<br>В 12 М СЕРНОЙ КИСЛОТЕ. МНОГОЭЛЕКТРОННОЕ<br>ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ КРАСНЫМИ МОРСКИМИ<br>ВОДОРОСЛЯМИ.....                                                 | 76  |
| § 1. Фотостимулированное окисление воды<br>комплексами Mn(IV) в 12 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                                                                                    | 76  |
| § 2. Многоэлектронное термостимулированное<br>окисление воды кластерами Mn(IV) в 12М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ...                                                                      | 77  |
| § 3. Многоэлектронное фотосинтетическое окисление<br>воды красными морскими водорослями.....                                                                                                 | 92  |
| § 4. Выводы по IV главе.....                                                                                                                                                                 | 98  |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....                                                                                                                                                                              | 99  |
| ВЫВОДЫ.....                                                                                                                                                                                  | 101 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....                                                                                                                                                                       | 102 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ.....                                                                                                                                                                              | 116 |

## ВВЕДЕНИЕ.

Фотосинтез является самым крупномасштабным физико-химическим процессом на Земле. Продукты фотосинтеза являются энергетической основой существования всего живого, из этих же продуктов произошли все запасенные в недрах земли ископаемые топлива – уголь, нефть, природный газ. Со временем скорость истощения ископаемых топлив непрерывно возрастает, так что не за горами время их полного исчерпания. В связи с этим остро стоит проблема энергетического обеспечения цивилизованной жизни в будущем.

Большим вкладом в решение энергетических проблем будущего может оказаться создание эффективных преобразователей солнечной энергии в потенциальную энергию химических топлив. А для создания таких преобразователей, для осуществления “искусственного фотосинтеза” необходимо знать в деталях механизм действия природного фотосинтеза. В 1961 г. президент АН СССР М.В.Келдыш на Всесоюзном Совещании научных работников поставил следующую задачу: “Наука должна достигнуть решительных успехов в области познания механизма фотосинтеза и подготовки к осуществлению искусственных фотосинтетических процессов вне растения.” По мнению А.Н.Теренина, полученные при изучении фотосинтеза теоретические выводы должны быть использованы для воспроизведения вне клетки некоторых простых фотореакций, сходных с реакцией фотосинтеза и представляющих практическую ценность для проблемы химического использования энергии солнечного света.

Целью настоящей диссертационной работы было изучение функциональной химической модели марганцевого кофактора оксидазы, окисляющей воду до кислорода в фотосистеме II природного фотосинтеза. В частности, следовало выяснить, может ли вода окисляться до озона в химической модели – сернокислых растворах

Mn(IV). И если может, то возможны ли такие же процессы в природе. На оба поставленных вопроса в ходе выполнения работы были получены положительные ответы, что и выносятся на защиту.

Основным вкладом данной диссертационной работы в науку являются изучение многоэлектронных процессов, в результате которых в координационных сферах полиядерных кластеров  $Mn_n^{IV}$ , где  $n$  меняется от 2 до 12 и более, окисляются более десятка молекул воды и образуются в этом коллективном процессе до шести молекул кислорода или четырех молекул озона.

Другим основным вкладом является открытие реакции шестиэлектронного окисления воды до озона в красных морских водорослях в процессе фотосинтеза, осуществляемой одновременно с четырехэлектронным окислением до кислорода.

#### **Актуальность темы.**

Изучение механизма действия природного фотосинтеза является актуальной темой не только из-за важности этого процесса для поддержания жизни на земле, но и для подготовки к осуществлению “искусственного фотосинтеза” вне клетки. В этой связи весьма актуально исследование химической функциональной модели марганцевого кофактора оксидазы фотосистемы II фотосинтеза. На решение этой актуальной темы и направлена настоящая диссертационная работа.

#### **Цель работы.**

Целью диссертационной работы было уточнение механизма окисления воды до кислорода и выяснение возможности окисления воды до озона в химической функциональной модели марганцевого кофактора оксидазы фотосистемы II природного фотосинтеза – сернокислых растворах марганца (IV). Для достижения поставленной цели следовало, кроме всего прочего, разработать математический аппарат для описания кинетики коллективных процессов,

осуществляемых в координационных сферах многоядерных кластеров марганца.

#### **Научная новизна.**

В ходе выполнения работы обнаружена новая реакция многоэлектронного окисления воды до озона (или нескольких молекул озона) в координационных сферах многоядерных кластеров марганца. В дополнение к известной реакции окисления воды до молекулы кислорода на биядерных и тетраядерных кластерах Mn(IV) изучены коллективные процессы окисления воды с образованием нескольких молекул кислорода.

Открыто неизвестное ранее явление – шестиэлектронное окисление воды до озона хлоропластами красных морских водорослей *Phyllophora nervosa* и *Polysiphonia*.

#### **Практическая ценность.**

Установлены новые механизмы многоэлектронного окисления воды до кислорода и озона, которые могут служить теоретической базой для подбора эффективных катализаторов окисления воды в фотокаталитических преобразователях световой энергии, представляющих практическую ценность для проблемы утилизации солнечной энергии. Другой практической ценностью можно считать выделение O<sub>3</sub> водорослями. Многие водоросли используются для биоочистки сточных вод. Теперь становится ясным, что это связано, скорее всего, с выделением ими озона.

#### **Апробация работы.**

Результаты диссертационной работы обсуждались на следующих Всероссийских и международных конференциях и симпозиумах:

IV Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»

(Саратов, 2003), Конференция по химической физике к 80-летию со дня рождения академика В.И.Гольданского (Москва, 2003 г), XXII Всероссийская школа – симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Московская область, пансионат “Клязьма”, 2004), The Second international Conference « HIGHLY-ORGANIZED CATALYTIC SYSTEMS» (Moscow, Russia, 2004), XVI Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2004), XVII Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2005).

Кроме того, различные части работы докладывались на конкурсах молодых ученых ИПХФ РАН (конкурс имени С.М. Батурина) в 2004 и 2005 гг.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих статьях в рецензируемых журналах:

1) Джабиев Т.С., Денисов Н.Н., Моисеев Д.Н., Шилов А.Е.

Многоэлектронное окисление воды в химической модели активного центра фотосистемы-2 природного фотосинтеза // Докл. РАН. 2004. Т.396. № 2. С. 263-265.

2) Джабиев Т.С., Моисеев Д.Н., Шилов А.Е. Шестиэлектронное окисление воды до озона красными водорослями // Докл. РАН. 2005. Т.402. №4. С. 555-557.

3) Джабиев Т.С., Моисеев Д.Н., Шилов А.Е. Кинетика и механизм восстановления перманганата калия в сернокислотных растворах // Ж.Физ.Хим. 2005. Т.79. № 11. С. 1976-1981.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов исследования (главы 3-4), заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 118 страницах, иллюстрирована 39 рисунками, содержит 7 таблиц. Библиография включает 153 наименований.

## Глава I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### § 1. Термодинамика процесса окисления воды.

Окисление воды до кислорода представляет собой сложный четырехэлектронный процесс. Существует несколько способов окислить воду. Для одноэлектронного окисления воды с образованием  $\text{OH}^\cdot$  – радикала требуется наличие очень сильных окислителей  $E^h(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\cdot) = 2,38 \text{ В}$ ,  $\text{pH } 7$ . Значительно меньшие энергетические затраты требуются для двух- и трехэлектронного окисления воды, через промежуточное образование перекиси водорода  $E^h(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2) = 1,35 \text{ В}$ ,  $\text{pH } 7$ , и  $\text{O}_2\text{H}^\cdot$  – радикала  $E^h(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2\text{H}^\cdot) = 1,27 \text{ В}$ ,  $\text{pH } 7$  – соответственно, рис.1.

Для осуществления четырехэлектронного окисления воды до кислорода необходимы еще более слабые одноэлектронные окислители с  $E^h(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 0,815 \text{ В}$ ,  $\text{pH } 7$ . Это положение справедливо при любых значениях  $\text{pH}$  растворов [1,2].

Шестиэлектронное окисление воды до озона при  $\text{pH } 7$  термодинамически возможно, для этого требуется окислитель с окислительным потенциалом, превышающим  $1,51 \text{ В}$  при  $\text{pH } 0$ .

Однако под действием кванта света в первичном фотохимическом процессе в подавляющем числе случаев может быть получен только одноэлектронный окислитель. Поэтому при использовании для окисления воды относительно слабых одноэлектронных окислителей ( $E \sim 1 \text{ В}$ ,  $\text{pH } 7$ ) необходимо наличие в системе многоядерных кластеров. Кластеры могут аккумулировать окислительный потенциал нескольких одноэлектронных окислителей. Такие соединения способны “концертно” окислять воду до кислорода



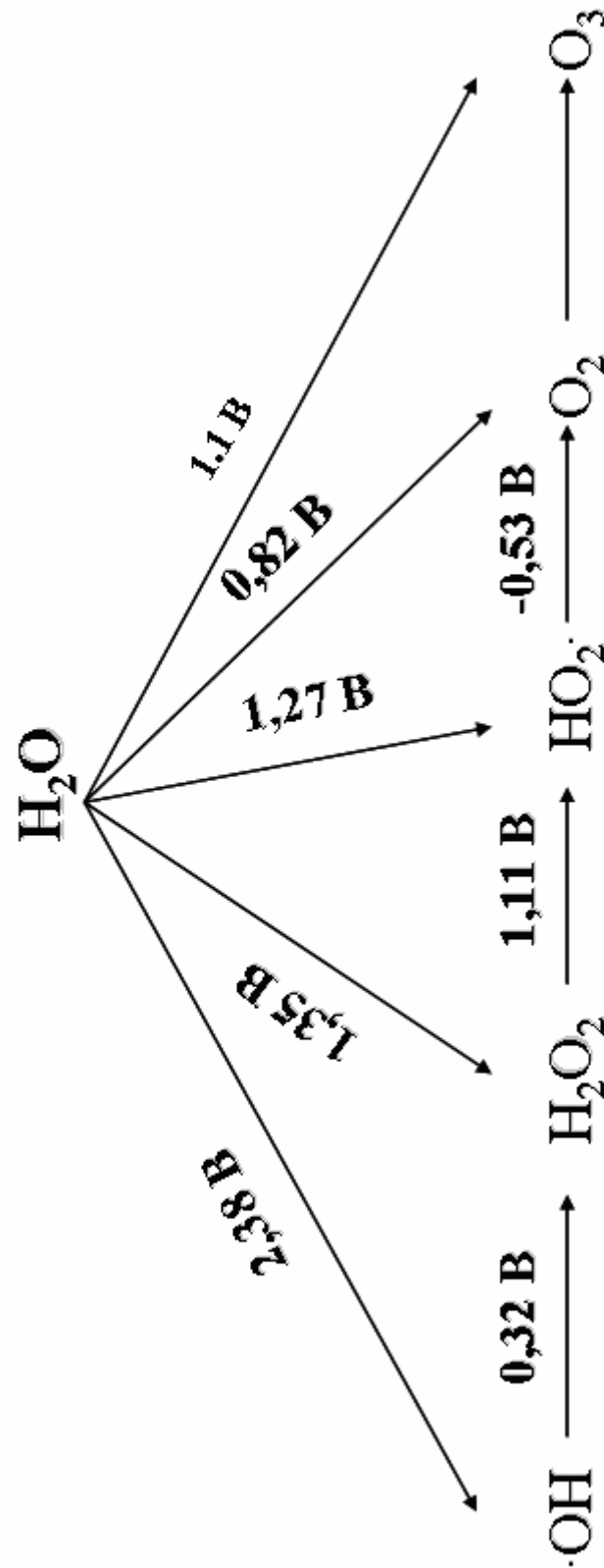


Рис.1. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для реакций окисления воды при pH 7 по данным [1].

без выхода в раствор промежуточных продуктов окисления ( $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  – радикалы,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [3].

Одноэлектронное окисление воды с образованием гидроксильных радикалов является наиболее простым процессом. Однако, для его осуществления требуется наличие очень сильных окислителей. Например, фтор ( $E^0(\text{F}_2/\text{HF}) = 3,06 \text{ В}$ ), атом хлора ( $E^0(\text{Cl}/\text{Cl}^\cdot) = 2,55 \text{ В}$  [1,2], соединения ксенона с фтором [4] могут генерировать  $\text{OH}^\cdot$  – радикал при окислении воды. Использование таких окислителей для окисления воды ограничивается трудностью их получения и сложностью хранения.

Для снижения энергетических затрат на одноэлектронное окисление воды  $\text{OH}^\cdot$  – радикал можно стабилизировать за счет образования комплекса с акцептором электронов. Такие процессы осуществляются при взаимодействии различных органических акцепторов (хиноны, нитросоединения и др. [5-7]), комплексов металлов (ферриций – катион [8]) с ионами гидроксила. Но эти реакции сопровождаются образованием анион – радикалов органических акцепторов и восстановлением иона переходного металла в комплексе и никогда не приводят к образованию  $\text{O}_2$ .

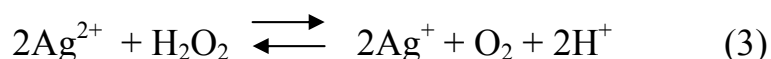
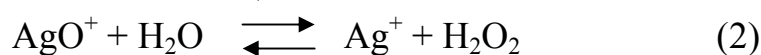
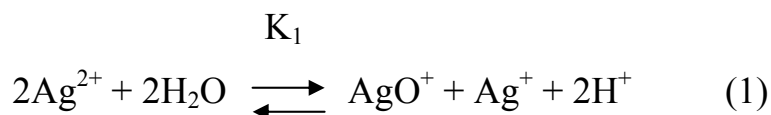
Свободные  $\text{OH}^\cdot$  – радикалы могут быть получены при облучении водных растворов акцепторов электронов светом с длинами волн, лежащими в области спектра поглощения акцепторов. Перенос электрона с  $\text{OH}^\cdot$  на молекулу акцептора в электронно-возбужденном триплетном состоянии является термодинамически выгодным, и поэтому в подобных реакциях образуются  $\text{OH}^\cdot$  – радикалы [5-7], которые далее реагируют с молекулами акцептора или другими органическими соединениями. Поэтому образование кислорода возможно только в неорганических системах, например, при облучении растворов  $\text{Ce(IV)}$ , не содержащих органических соединений [9]. Образование кислорода в чисто неорганических системах ограничено тем, что фотохимические процессы в этом случае идут с небольшими

квантовыми выходами и только при использовании УФ – излучения [10].

Таким образом, можно сделать вывод о полной непригодности одноэлектронного окисления воды для получения молекулярного кислорода. Независимо от того, образуется ли  $\text{OH}$  – радикал в свободном состоянии или в комплексе с акцептором в “клетке” растворителя, его высокая реакционная способность сохраняется, и поэтому образование кислорода через  $\text{OH}$  - радикал в присутствии органических веществ становится невозможным. Для успешного многоэлектронного окисления воды необходимо использовать многоядерные кластеры, которые содержат необходимое число одноэлектронных окислителей [3].

## § 2. Окисление воды сильными неорганическими окислителями.

Ряд соединений серебра и кобальта в высших степенях окисления, как известно, являются сильными неорганическими окислителями, способными в определенных условиях окислять воду [11,12]. Реакция окисления воды двухвалентным серебром в кислой среде была изучена Нойесом и сотрудниками [13-16]. На основе кинетических данных эти авторы предлагают следующий механизм реакции [13]:



Лимитирующей стадией процесса, как считают авторы, является реакция (2), а равновесие (1) устанавливается быстро; таким образом, можно получить кинетическое уравнение, которое хорошо соответствует экспериментальным данным:

$$-\frac{d[Ag^{2+}]}{dt} = k_1[AgO^+] = k_1 K_2 \frac{[Ag^{2+}]^2[H_2O]}{[Ag^+][H^+]^2}$$

Диспропорционирование ионов Ag(II) на Ag(I) и Ag(III) подтверждается исследованием кинетики реакции изотопного обмена между Ag(I) и Ag(II) [17]. Оказалось, что скорость реакции обмена можно описать уравнением:  $V = k_2[Ag(II)]^2$

Из вида кинетического уравнения следует, что лимитирующей стадией процесса является диспропорционирование:

$2Ag(II) \longrightarrow Ag(I) + Ag(III)$ , а не реакция переноса электрона от Ag(I) к Ag(II). Скорость реакции обмена и скорость выделения кислорода резко увеличиваются при уменьшении концентрации кислоты [17]. Более поздние работы по изучению окисления воды соединениями Ag(II) были посвящены выяснению природы влияния кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$  и др.) на свойства и устойчивость соединений Ag(II) в кислых растворах [18-21]. Из исследования спектров поглощения растворов Ag(II) в видимой и ультрафиолетовой части спектра следует, что Ag(II) образует комплексы с анионами. Однако качественная картина поведения Ag(II) в кислых растворах одна и та же во всех средах: скорость реакции прямо пропорциональна квадрату концентрации Ag(II) в кислых растворах и обратно пропорциональна концентрации Ag(I). Энергия активации процесса меняется в пределах 41,8-46 кДж/моль. Учитывая все имеющиеся данные, можно утверждать, что в кислых растворах ионы двухвалентного серебра диспропорционируют с образованием ионов Ag(III). Образование Ag(III) термодинамически возможно, т.к. величины стандартных редокс-потенциалов  $E^0(Ag^{2+}/Ag^+) = +1.98$  В и  $E^0(AgO^+/Ag^{2+}) = +2.01$  В [1] достаточно близки по своим численным значениям. Концентрация Ag(III) и, следовательно, скорость реакции определяется константой равновесия  $K_1$ . Увеличение кислотности раствора приводит к протонированию AgO и к увеличению его окислительной способности.

Равновесие, соответственно, смещается влево с уменьшением  $[\text{Ag(III)}]$ . Поэтому увеличение кислотности приводит к уменьшению скорости реакции, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. О механизме образования молекулы кислорода в этой системе известно мало. Предполагается [12-16], что  $\text{Ag(III)}$  двухэлектронно окисляет воду до  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которая в этих условиях быстро разлагается до  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Величины окислительно-восстановительных потенциалов не противоречат такому предположению:  $E^0(\text{AgO}^+/\text{Ag}^+) = 2.01 \text{ В}$ ,  $E^0(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1.77 \text{ В}$  [1]. В работе [21] Уэлс предлагает учитывать возможность окисления воды с промежуточным образованием атомов кислорода, с чем трудно согласиться.

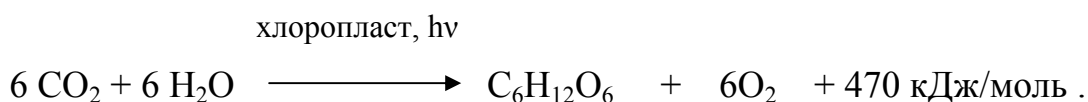
Окисление воды ионами кобальта (III) рассмотрено в ряде работ [11,12,22,23]. Реакция окисления воды осуществлялась в слабо кислой среде, т.к. скорость этой реакции резко увеличивается при понижении концентрации кислоты. Для объяснения механизма этой реакции было выдвинуто 3 гипотезы: 1) окисление воды происходит одноэлектронно через образование  $\text{OH}\cdot$ -радикала [12]; 2) в качестве промежуточного продукта образуется  $\text{H}_2\text{O}_2$  [18]; 3) трехэлектронное окисление воды через промежуточное образование  $\text{HO}_2\cdot$ -радикала [22,23]. Согласно данным работы [24], первый механизм невозможен термодинамически, т.к.  $E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.84 \text{ В}$  [1] слишком мал по сравнению с  $E^0(\text{OH}\cdot / \text{H}_2\text{O}) = 2.8 \text{ В}$  [1,2].

В литературе [11,23] имеются также немногочисленные публикации по окислению воды соединениями  $\text{Ni(IV)}$ . В этом случае предполагается образование  $\text{H}_2\text{O}_2$  из двух гидроксильных групп в координационной сфере переходного металла [11].

### § 3. Фотосинтетическое окисление воды.

Изучение процесса фотосинтетического окисления воды имеет большое теоретическое и практическое значение. Хорошее понимание этого сложного физико-химического процесса поможет в создании новых эффективных фотокаталитических систем окисления воды. Такие каталитические процессы в будущем будут осуществляться в фотокаталитических преобразователях световой энергии в химическую.

История изучения фотосинтеза насчитывает уже более 230 лет. За это время стало известно многое из механизма действия этого очень сложного процесса, обеспечивающего энергией все живое на Земле. Суммарное уравнение фотосинтеза можно представить в следующем виде [25]:



В 1650 г. Ван Гельмонт посадил ивовое дерево весом около 5 фунтов в 200 фунтах почвы. Через 5 лет дерево весило 570 фунтов, а почва – 199 фунтов. Ван Гельмонт предположил, что основная прибавка в весе дерева произошла за счет воды, добавлявшейся в почву. Он ничего не знал о роли  $\text{CO}_2$  в фотосинтезе [25].

В 1860 г. Бонне обнаружил, что погруженные в воду листья на солнце выделяют пузырьки газа [25]. В 1771 г. Джозеф Пристли показал, что мышь не может жить в сосуде, воздух которого «испорчен» пламенем свечи. Пристли установил, что зеленые части растений вырабатывают кислород [25], что позволяет той же мыши жить в таких условиях.

Сегодня ни у кого не вызывает сомнений тот факт, что фотосинтез – это один из важнейших природных окислительно-

восстановительных процессов, отвечающий за накопление биомассы и формирование атмосферы Земли.

Основу фотосинтетического аппарата растений составляют две фотосистемы: ФС I и ФС II. Первая отвечает за ассимиляцию  $\text{CO}_2$  и накопление органической биомассы, вторая отвечает за окисление воды с последующим выделением молекулярного кислорода. Таким образом, из двух неорганических молекул ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ) в процессе фотосинтеза образуются углеводы, т.е. органические соединения.

В ранних работах по изучению окисления воды растениями господствовала точка зрения, согласно которой фотосинтетический кислород отщепляется от  $\text{CO}_2$ , однако А.П.Виноградовым [26] методом изотопного анализа кислорода, а также Рубеном и Каменом [27] с помощью введения изотопной метки  $^{18}\text{O}$  в воду и карбонат-ион было доказано, что кислород выделяется из воды. В.М. Кутюрин в своих работах методом масс-спектрометрии показал, что вода является единственным источником фотосинтетического кислорода [28-30]. Сравнительный анализ изотопного состава  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и других кислородсодержащих соединений показал, что изотопный состав кислорода, выделяемого растениями, полностью соответствует составу воды.

Большое значение для понимания механизма окисления воды играет исследование выделения кислорода хлоропластами растений под действием коротких импульсов света [31]. В 1960-х годах благодаря работам П.Жолио [32,33] была обнаружена зависимость выхода  $\text{O}_2$  от порядкового номера действующей на образец вспышки света. Период такой зависимости оказался равен четырем, т.е. когда адаптированные к темноте водоросли *Chlorella* освещали серией последовательных световых импульсов, максимальный выход выделения  $\text{O}_2$  наблюдали в ответ на вспышки номер 3,7,11 и т.д. На рис.2 показаны результаты проведенных экспериментов [25]. Первые

две вспышки практически не вызывают выделения  $O_2$ , наблюдающиеся колебания в количестве выделяющегося на одну вспышку кислорода постепенно затухают, поэтому при достаточно больших порядковых номерах вспышек выход  $O_2$  приблизительно одинаков. Для объяснения такого характера зависимости Б.Кок [34] предложил четырехквантовый механизм, получивший название “цикла S – состояний” (рис.3).

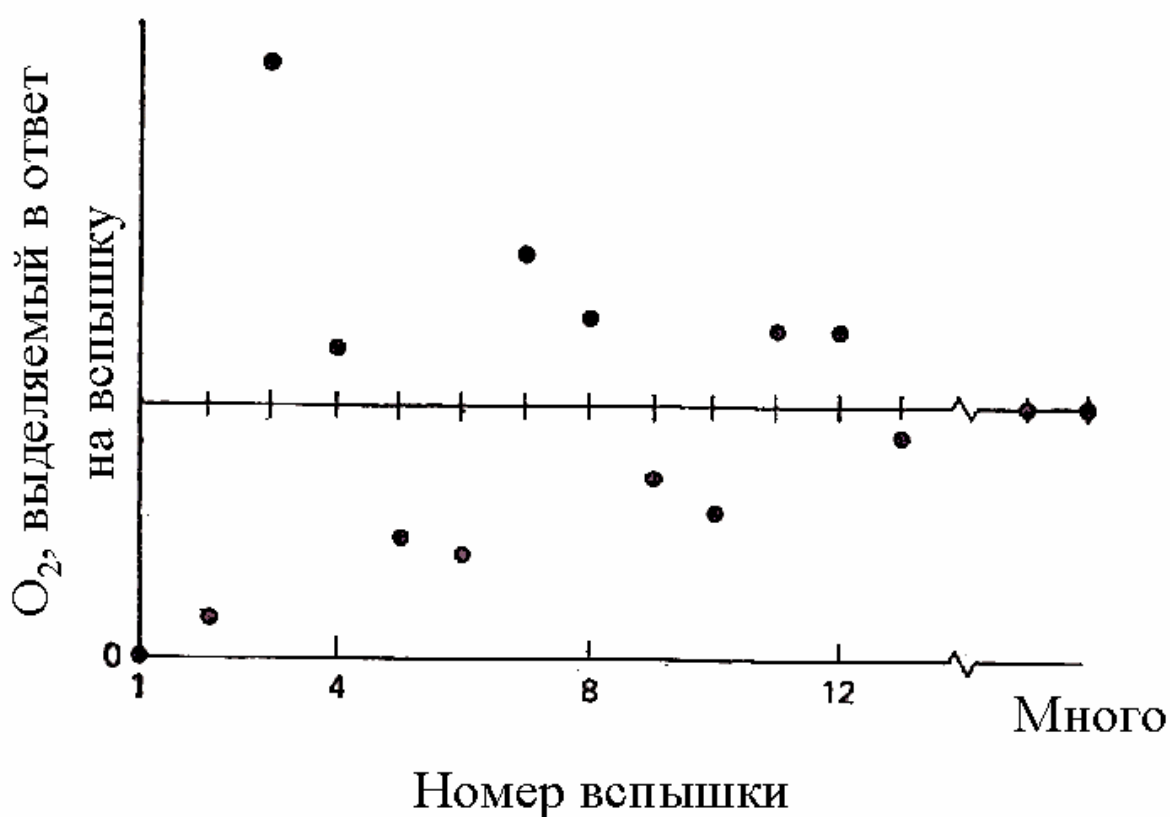


Рис.2. Выделение кислорода хлоропластами в ответ на последовательные короткие вспышки света [25].

Согласно этому механизму, состояния  $S_0$  и  $S_1$  и т.д. представляют собой последовательно все более высокоокисленные состояния марганцевого кофактора окисляющего воду фермента ФС II. Под действием кванта света электрон-транспортная цепь ФС II удаляет электрон из состояния  $S_0$  и переводит его в состояние  $S_1$ , затем, аналогично,  $S_1$  состояние переходит в состояние  $S_2$ , и после четырех



таких фотоактов – в состояние  $S_4$ . Состояние  $S_4$ - нестабильно, оно самопроизвольно возвращается в исходное состояние  $S_0$  с одновременным выделением молекулы  $O_2$ . В суммарном процессе, включающем четыре фотоакта, происходит окисление двух молекул  $H_2O$ , от которых четыре электрона последовательно доставляются для восстановления  $CO_2$  в ФС I, образуются одна молекула  $O_2$  и четыре протона, которые выделяются внутрь тилакоида (рис. 4 [35,36]). Сам марганцевый кофактор Mn-со оксидазы в ФС II содержит 4 атома Mn и

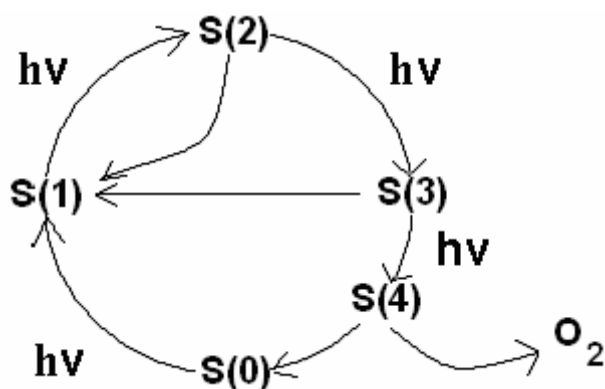
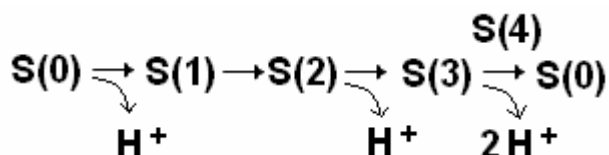


Рис.3. Цикл Кока S – состояний.

имеет следующую структуру (рис.5):

Периодичность в четыре вспышки (рис.2) можно наблюдать не только для выхода кислорода. В работе [37] аналогичное явление наблюдалось для скорости релаксации протонов воды. Процесс сопряженного с выделением  $O_2$  высвобождения  $H^+$  можно исследовать путем регистрации изменений pH внутри тилакоида и в окружающем растворе в ответ на короткие световые вспышки. Было показано, что в хлоропластах под действием последовательных световых вспышек происходит высвобождение протонов во внутритилакоидное пространство согласно схеме:



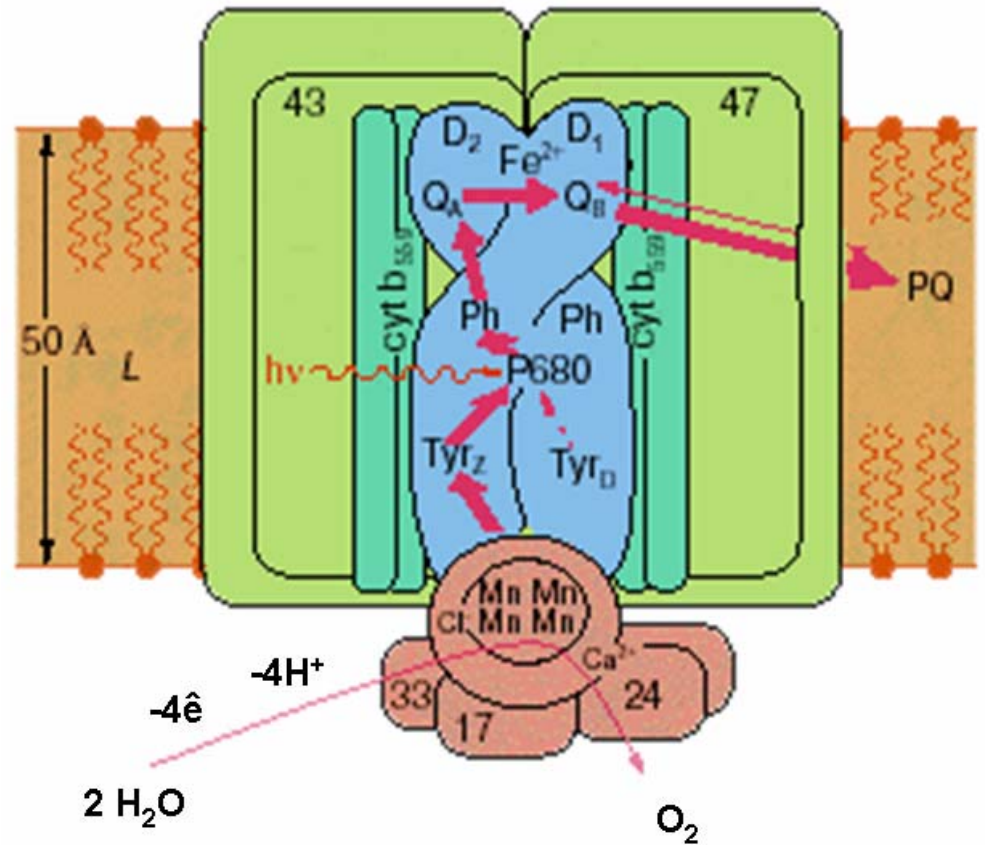


Рис.4. Расположение компонентов фотосистемы II в тилакоидной мембране [31].

P680 – димер хлорофилла;

Ph – молекула феофитина;

Q<sub>A</sub>, Q<sub>B</sub> – первичный и вторичный доноры электрона;

Tyr<sub>Z</sub> – вторичный донор электрона;

D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> – белки с молекулярной массой около 32000;

Cyt b<sub>559</sub> – цитохром;

L – липиды, образующие мембрану тилакоида.

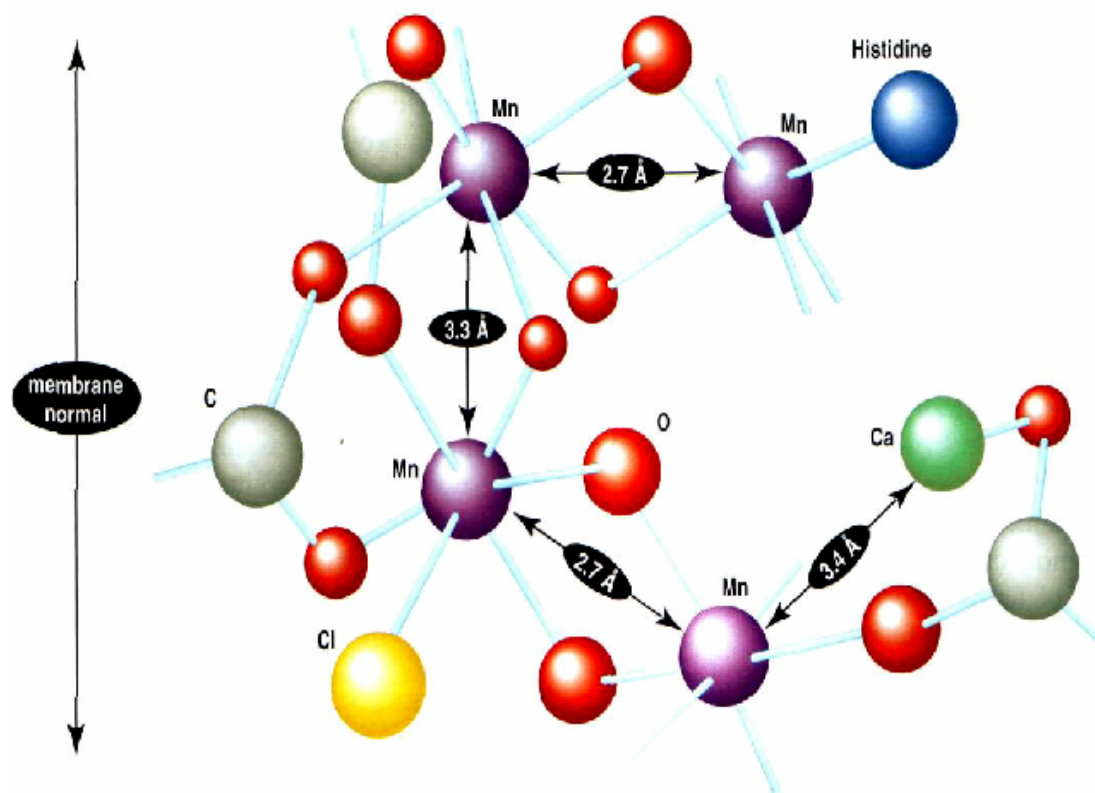


Рис.5. Тетраядерный марганцевый кофактор 4Mn-со оксидазы ФС II, в координационной сфере которого формируется молекула  $O_2$  при окислении воды состоянием  $S_4$  [31].

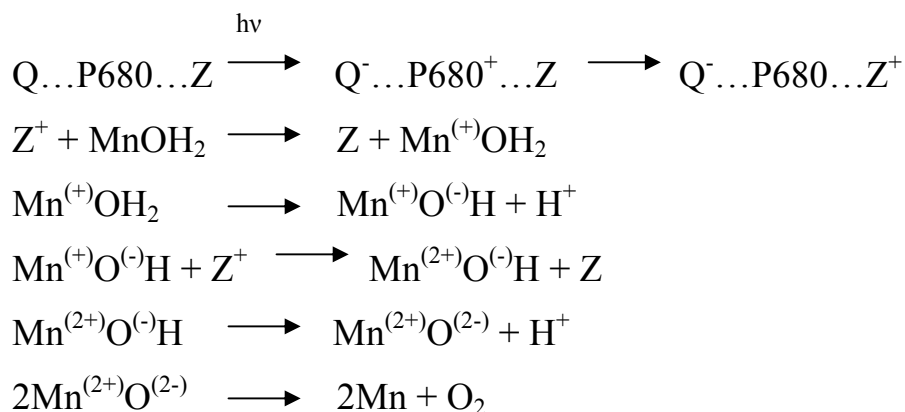
На каждой стадии цикла происходит перенос одного электрона через реакционный центр. Так удаляются четыре электрона с марганцевого кофактора оксидазы ФС II при окислении воды до молекулярного кислорода.

Совершенно необходимым элементом для осуществления фотосинтетического окисления  $\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{O}_2$  является марганец [25]. Т.Ямасита и В.Батлер [25] показали, что экстрагированные из зеленых листьев хлоропласты содержат активные реакционные центры, и электроны могут поступать на  $\text{P680}^+$  от добавленных к хлоропластам внешних доноров, в том числе и  $\text{Mn}^{2+}$ .

Значительный шаг в понимании механизма выделения  $\text{O}_2$  был сделан Дж.Вингетом [25]. Было показано, что выделенные Mn-содержащие белки при освещении объединяются в димеры. По всей вероятности, эти димеры являются главной частью природной кислородвыделяющей системы. Возможно, предполагает Вингет, система, обозначаемая как S, представляет собой димер этого белка. В настоящее время эти представления считаются доказанными [31].

Очень важна задача изучения строения и свойств комплекса марганца, находящегося в оксидазе ФС II. В работе [38] было показано, что добавление ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) не влияет на процесс реактивации выделения кислорода. Следовательно, марганец образует более прочный комплекс с активным центром, чем с ЭДТА ( $K=10^{-14}$ ). В работе [39] была сделана попытка выяснить с помощью метода ЭПР ближайшее окружение марганца в хлоропластах. Было показано, что обработка хлоропластов трисом приводит к изменению зависимости интенсивности сигнала короткоживущих радикальных частиц ( $\tau_{1/2}=400-900$  мкс), относящихся, по-видимому, к семихинонам, от мощности СВЧ-излучения. Введение вместо  $\text{Mn}^{2+}$  другого парамагнитного иона –  $\text{Ni}^{2+}$  приводит к приблизительно такой же зависимости интенсивности сигнала от

мощности СВЧ, что и в случае  $\text{Mn}^{2+}$ ; следует отметить, что при добавлении  $\text{Ni}^{2+}$  вместо  $\text{Mn}^{2+}$ , кислородвыделяющая функция хлоропластов не восстанавливается. Таким образом, приведенные выше данные убедительно свидетельствуют о существовании в ФС II ферментативной системы Y, которая представляет собой белковый комплекс, содержащий четыре атома марганца. Этот комплекс является довольно непрочным и легко разрушается при обработке трисом, нагревании, облучении ультрафиолетовым светом и т.д. Возможный механизм действия системы Y представлен в работе [40]. Предполагается, что в начале происходит окисление ионов марганца, связанных с белками, и далее окисленный комплекс марганца выделяет кислород по следующей схеме:



Таким образом, согласно представлениям авторов работы [40], Mn – протеидный комплекс, сопряженный с первичным донором (Z), непосредственно участвует в окислении воды, причем образование кислорода происходит в координационной сфере тетраядерного кластера марганца. Впоследствии это представление получило развитие в работах [3,41], в которой предполагается, что система Y представляет собой четырехъядерный кластер.

#### § 4. Реакционные центры фотосинтезирующих организмов.

Первичные процессы фотосинтеза неразрывно связаны с процессами фоторазделения и стабилизации зарядов. При рассмотрении процесса фоторазделения зарядов удобно выделить два случая: 1 – перенос электрона осуществляется между реагентами, жестко закрепленными на определенном расстоянии, 2 – реакция протекает в результате диффузионного сближения реагентов. Удобство такого рассмотрения связано с наличием у возбужденных молекул некоторых красителей и родственных соединений, являющихся фотосенсибилизаторами, двух квантовых состояний – синглетного ( $^1S$ ) и триплетного ( $^3S$ ), резко различающихся по своей устойчивости [42]. Участие в фотосинтетическом процессе синглетновозбужденных молекул хлорофиллы было убедительно доказано в работах А.Ю.Борисова [43,44].

Пигменты фотосинтетического аппарата (хлорофиллы, каротиноиды) обеспечивают практически полное поглощение видимой области солнечного излучения. Энергия синглетно-возбужденных молекул пигментов передается в реакционные центры, в которых происходит разделение и стабилизация зарядов [43,44]. Реакционные центры расположены определенным образом в тилакоидной мембране, толщина которой составляет 50 Å. Заряд в результате работы реакционного центра, как известно, должен переноситься с одной стороны мембраны на другую. Обычно константа скорости переноса электрона через мембрану по цепи электронного транспорта, связывающей реакционный центр с ферментативными системами, составляет  $10^2 \text{ с}^{-1}$  [45]. Для согласования работы реакционного центра с мембранными процессами время жизни разделенных зарядов в реакционном центре в конечном состоянии должно быть больше 0,1-1с.

На один реакционный центр приходится примерно 100 – 1000 молекул хлорофилла [43-45].

Реакционные центры фотосинтезирующих бактерий выделены в чистом виде [46]. Типичный состав реакционного центра: три гидрофобные белковые субъединицы, четыре молекулы бактериохлорофилла, две молекулы феофитина, две молекулы уби- или семихинона ( $Q_1$ ,  $Q_2$ ) и один атом железа [47]. Две молекулы бактериохлорофилла объединены в димер – первичный донор электронов (P870 или P960). Рентгеноструктурный анализ реакционного центра из *Rhodopseudomonas rubrum* показал, что от P960 отходят почти симметричные цепочки из расположенных на определенном расстоянии и под определенным углом бактериохлорофилла b, феофитина и менахинона [48]. Исследования, как правило, проводятся с очищенными препаратами, обогащенными ФС I и ФС II [49,50].

В реакционном центре фотосистемы II зеленых растений первичным донором электрона является димер хлорофилла (P680), первичным акцептором электрона – феофитин (ФФ), вторичным акцептором электрона - хинон ( $Q_A$ ) [25]. Разделение и стабилизация зарядов в реакционных центрах фотосистемы II зеленых растений напоминает аналогичный процесс в реакционных центрах фотосинтезирующих бактерий [48,51]. Первичным процессом является быстрое образование состояния  $^1[P680^+ \text{ ФФ}^-]$  с временем жизни  $\sim 4$ нс, сопровождающееся небольшой потерей энергии  $\sim 0,08$ эВ (рис.6). Электрон от  $\text{ФФ}^-$  за время 400 пс переносится на  $Q_A$  с образованием сравнительно долгоживущего состояния  $[P\ 680^+ \text{ ФФ} Q_A^-]$  с временем жизни 100-600 мкс. Эта стадия, как и в бактериальных реакционных центрах, сопровождается сравнительно большой потерей энергии ( $\sim 0,5$  эВ).

Дальнейшая стабилизация разделенных зарядов осуществляется за счет переноса электрона от центра окисляющего воду с участием

двух переносчиков электрона ( $D_1$  и  $D_2$ ), являющихся производными пластихинона [52,53]. Характерное время восстановления  $P680^{+}$  увеличивается по мере окисления кислородвыделяющего центра и составляет  $\sim 23$ ,  $\sim 50$ ,  $\sim 260$  нс – для кислородвыделяющего центра в состояниях  $S_{0,1}$ ,  $S_2$  и  $S_3$ , соответственно. Электрон от  $Q_A^-$  переносится за несколько сотен микросекунд на вторую молекулу хинона ( $Q_B$ ), которая, по-видимому, входит в пластохиноновый пул, сопрягающий работу ФС II и ФС I.

Таким образом, первичные процессы преобразования солнечной энергии в энергию пространственно разделенных окислительно-восстановительных эквивалентов включают: 1. Быстрое разделение зарядов с участием синглетно возбужденных молекул пигментов, характеризующееся образованием ион-радикальных состояний без существенной потери энергии (0,02-0,1 эВ) и устойчивых в течение нескольких наносекунд. Перенос электрона (в наносекундном диапазоне) на соседний компонент реакционного центра, предотвращающий рекомбинацию разделенных зарядов, приводит к быстрому увеличению расстояния между окислителем и восстановителем. 2. Стабилизацию разделенных зарядов за счет переноса электрона на акцептор с большой потерей энергии ( $\sim 0,5$  эВ). Рекомбинация образующихся ион-радикальных состояний замедлена из-за довольно высокого энергетического барьера (через систему переносчиков реакционного центра) и слишком большого расстояния между ними. Поэтому процесс разделения и стабилизации зарядов в фотосинтезирующих бактериях и зеленых растениях решается на кинетическом уровне за счет оптимального подбора последовательных стадий переноса электрона между жестко закрепленными в мембране компонентами электрон – транспортной цепи.



## § 5. Модели марганцевого кофактора оксидазы в фотосистеме II.

Различные аспекты фотосинтетического выделения кислорода в хлоропластах растений, а также в функциональных модельных системах освещены в [54,55]. В этой области особенно важны исследования простых модельных систем, способствующих лучшему пониманию механизма природного процесса окисления воды.

Одна из первых химических моделей окисляющего воду активного центра ФС II была создана на основе комплексов марганца с порфиринами Калвином с сотрудниками [56-58]. Ими были получены устойчивые в водных щелочных растворах комплексы Mn(IV) с гематопорфирином и изучены реакции их восстановления при снижении pH раствора. Редокс - переход  $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(III)}$  авторами был связан с отрывом электрона от карбоксильной группы порфирина. Однако обнаружить  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{O}_2$  в продуктах реакции авторам не удалось. Было высказано предположение, что если стабилизировать порфириновое кольцо путем образования комплекса с белком, то возможно будет создать систему, способную окислять воду до  $\text{O}_2$ .

Т.С. Гликман и др. [59-61] изучили комплексы Mn(III) с водорастворимыми производными хлорофилла (хлорин  $e_6$ , феофорбид). В результате экспериментов авторы обнаружили, что при освещении комплексы Mn(III) окисляют воду, давая  $\text{OH}^\bullet$  – радикалы, которые, рекомбинируя, дают сначала  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а затем кислород. Остается только открытым вопрос, как  $\text{OH}^\bullet$ - радикалы ухитряются дожидаться друг друга и не отрывают атомы водорода от органических молекул. Поэтому логично, что Мюллеру [62] не удалось подтвердить данные работ [59-61]. Им было установлено, что с точностью до  $10^{-6}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  в изученной системе не образуется. Была также опровергнута возможность образования гидроксильных радикалов в ходе этой реакции.

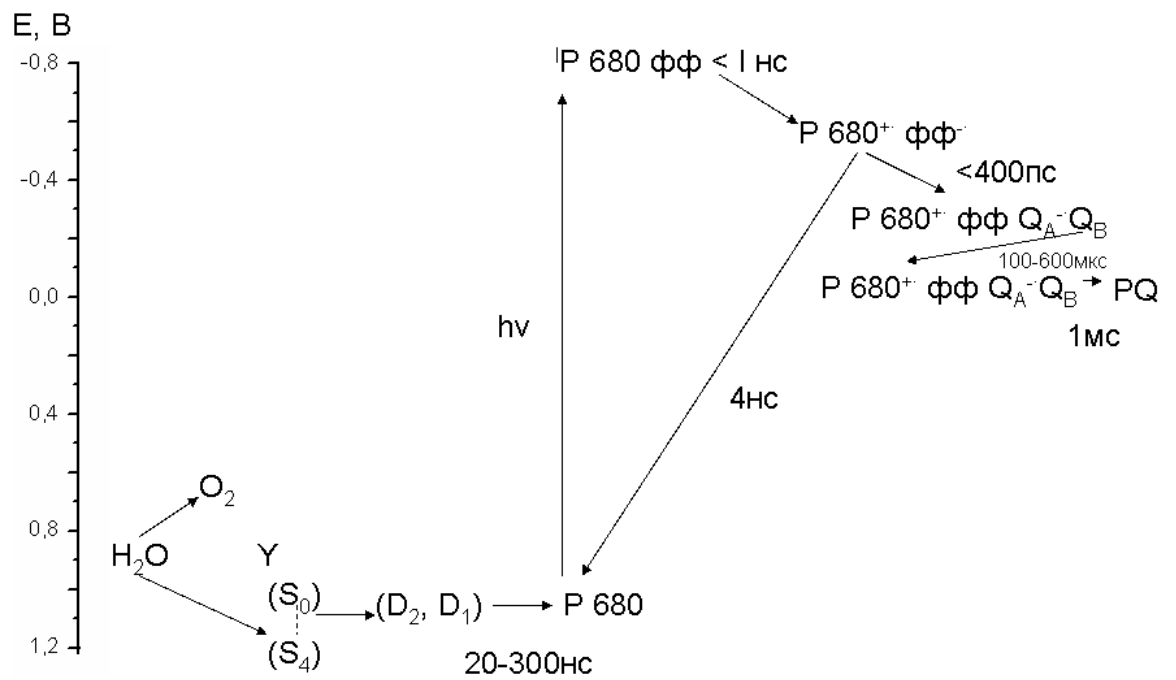


Рис.6. Схема переноса электрона в фотосистеме II зеленых растений [48,52,53].

P 680 – первичный донор электрона, димер Хл 680;

ФФ – первичный акцептор электрона, феофитин;

$Q_A$ ,  $Q_B$  – хиноны;

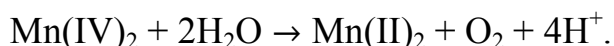
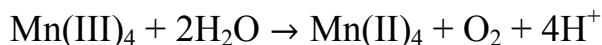
PQ - пластохинон;

$D_1$ ,  $D_2$  – переносчики электрона;

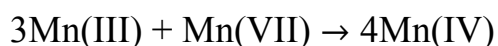
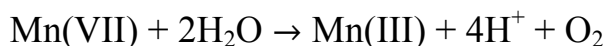
$S_{1-4}$  – состояния кислородвыделяющего центра (ферментная система Y).

В работах [63,64] была изучена реакция выделения кислорода комплексом рутения  $[(\text{NH}_3)_5\text{RuO}(\text{NH}_3)_4\text{RuORu}(\text{NH}_3)_5]^{7+}$ , который в щелочных растворах восстанавливается с образованием  $\text{O}_2$ . В работе [64] было высказано предположение, что кислородвыделяющий центр ФС II представляет собой трехъядерный комплекс марганца. Однако осуществить реакцию окисления воды с выделением  $\text{O}_2$  комплексами Mn этим авторам не удалось.

Следующим этапом развития моделей ФС II был учет того факта, что для выделения кислорода необходимо оторвать четыре электрона от двух молекул воды [3]. Для осуществления такого процесса требуется катализатор, представляющий собой либо тетраядерный, либо биядерный кластер Mn [3]. Согласно предположению авторов работы [3], вода при фотосинтезе окисляется в коллективном “концертном” четырехэлектронном процессе по следующим схемам:



Промежуточные продукты окисления воды (ОН-радикалы,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$ -радикалы) в этих гипотетических схемах не образуются. Ранее высказывались идеи, что молекула кислорода может образовываться при распаде моноядерного иона Mn в высоких степенях окисления. Поэтому было уделено большое внимание реакции восстановления Mn(VII) в кислых растворах. В работе [65] было показано, что в растворах серной кислоты при концентрациях последней больше 4 моль/л возможна реакция окисления воды соединениями Mn(VII). По мнению авторов эта реакция является автокаталитической, а механизм ее следующий:



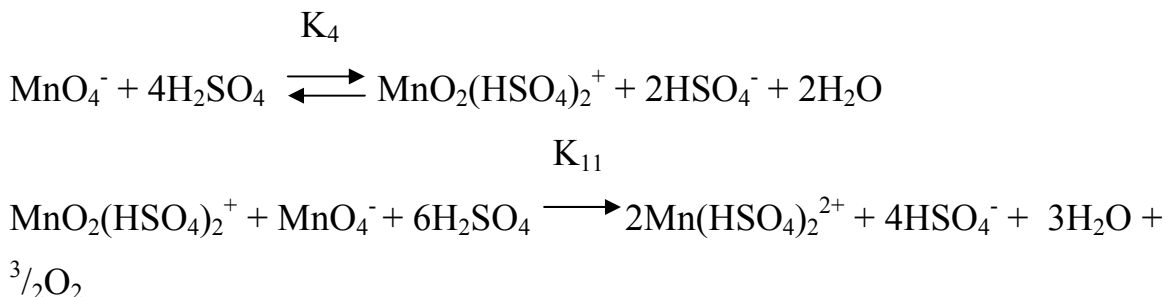
Авторами приводится кинетическое уравнение, соответствующее процессу:

$$-\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = k_8[MnO_4^-] + k_9[MnO_4^-][Mn(III)]$$

В работе [66] получено совершенно другое кинетическое уравнение для этой же реакции:

$$-\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = k_{10}[MnO_4^-]^2[H_2SO_4]^{-2}$$

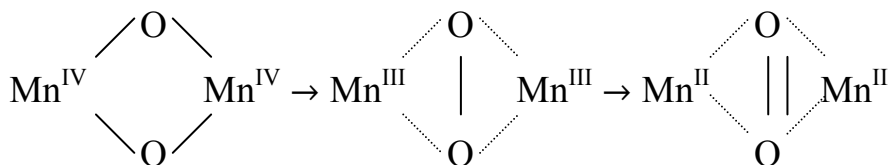
На основании этого уравнения авторы предложили такой механизм реакции:



Данные этих работ содержат внутреннее противоречие, т.к. в работе [65] отмечается, что реакция разложения перманганата является автокаталитической, в то время как по данным работы [66] это реакция второго порядка по концентрации перманганата. Следует отметить, что механизм реакции, предложенный в работе [65], не соответствует кинетическому уравнению для автокаталитической реакции.

Большое значение имеют работы по исследованию биядерных комплексов  $Mn(IV)$ , проведенные Сойером [67-72]. Этими исследователями были синтезированы и исследованы комплексы  $Mn(IV)$ ,  $Mn(III)$ ,  $Mn(II)$  с глюконовой кислотой [67-69], дипиридилом [71,72]. В работах [67-69] было обнаружено, что комплексы  $Mn(II)$  с глюконовой кислотой способны связывать  $O_2$  в щелочной среде, при этом  $Mn(II)$ -переходит в  $Mn(IV)$ , который при подкислении вновь восстанавливается в комплекс  $Mn(II)$  и при этом выделяется  $O_2$ .

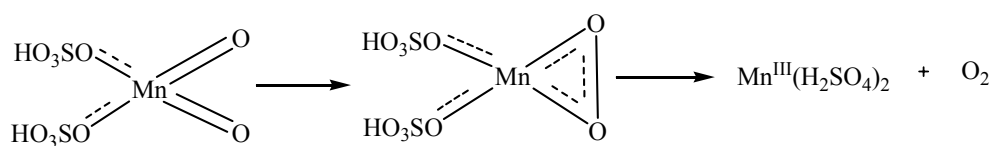
Учитывая это, авторы предложили следующий механизм окисления воды:



Таким образом, авторы считают, что реакция окисления воды является обратной реакции восстановления  $\text{O}_2$ , и в определенных условиях эти реакции могут осуществляться с помощью одних и тех же комплексов.

В работе [73] была получена зависимость количества перманганата калия, самопроизвольно разложившегося за один день, от концентрации серной кислоты. По данным этой работы, количество прореагировавшего перманганата возрастает при увеличении концентрации кислоты до 12 моль/л, затем уменьшается, проходит минимум при 16 моль/л и далее снова возрастает. Уменьшение скорости реакции в растворе с концентрацией  $>12$  моль/л серной кислоты связано, по мнению авторов, с образованием гидрата  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Увеличение скорости реакции в концентрированных растворах серной кислоты и олеуме было изучено в работах [74,75], авторами был предложен следующий механизм реакции:



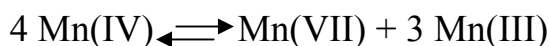
В нейтральных и слабо кислых средах чистый раствор перманганата калия очень устойчив и не разлагается даже при кратковременном нагревании до  $300^\circ \text{C}$  [76]. Разложение растворов  $\text{KMnO}_4$ , катализируемое  $\text{MnO}_2$  и другими примесями, рассмотрено в работах [76-79].

Для создания химической функциональной модели марганцевого кофактора оксидазы ФС II природного фотосинтеза наибольший интерес, безусловно, представляет реакция окисления воды кластерами Mn(IV) в растворах серной кислоты [80]. Такие кластеры наиболее адекватны марганцевому кофактору оксидазы ФС II.

Известно [3], что выделение кислорода в реакциях Mn[IV] с водой может осуществляться как в тетраядерном, так и биядерном кластере марганца. Однако в литературе имеется иная точка зрения, согласно которой основная роль отводится Mn(VII). В работах [81-86] предполагается, что в трех различных системах в водной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1) при разложении MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>; 2) при окислении воды сульфатом Mn(IV); 3) при катализированном соединениями Mn<sup>2+</sup> окислении воды сильным окислителем PbO<sub>2</sub> кислород образуется с участием Mn(VII) в соответствии с одним и тем же кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[H_2MnO_4^+]a_\omega + k_2a_\omega[HMnO_4][Mn(IV)]^{\frac{1}{2}}$$

В системе 2, где вначале присутствует только Mn(IV), MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, по мнению авторов, образуется при равновесном диспропорционировании четырех ионов Mn(IV):



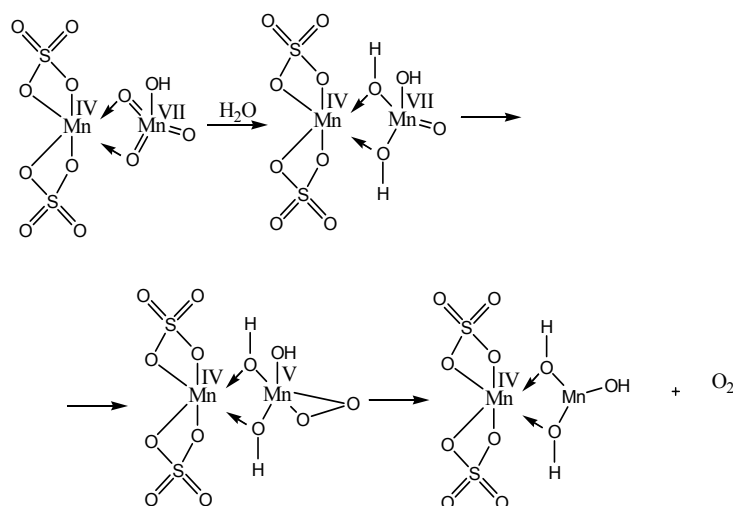
В главе IV будет показано, что Mn(VII) появляется в реакционной смеси совсем по другой реакции.

В системе 3 PbO<sub>2</sub> окисляет ионы марганца (II) до Mn(VII). Авторы показали, что в реакции образования кислорода первично из Mn(VII) вместе с O<sub>2</sub> образуется Mn(III), т.е. Mn(VII) действительно изменяет свою валентность на 4 единицы [83]. В соответствии с этим в системе промежуточно не образуется перекись водорода, т.е.

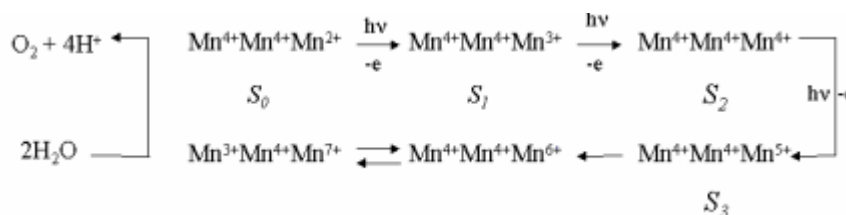
образование  $O_2$  действительно происходит по четырехэлектронному механизму.

Второй член в вышеприведенном кинетическом уравнении указывает на катализ реакции ионами четырехвалентного марганца. Роль  $Mn(IV)$ , как считают авторы, заключается в снятии запрета по спину, так как без  $Mn(IV)$  реакция  $Mn(VII) + 2 H_2O \longrightarrow Mn(III) + O_2$  обязательно должна быть спинзапрещенной.

В работе [83] предлагается следующий механизм образования  $O_2$  в сернокислотных средах, содержащих  $Mn(VII)$ :



Исходя из своих данных по изучению химической модели кофактора оксидазы ФС II растительного фотосинтеза, авторы [83] предлагают следующее содержание различных состояний ( $S_i$ ) в так называемой схеме Кока (рис.3) последовательного фотоокисления марганцевого активного центра ФС II с темновой реакцией образования кислорода из воды:



Следует отметить, что предложенная трехъядерная структура марганцевого кофактора не согласуется с современными данными о

составе Mn-co (два димера марганца, связанные друг с другом, см.рис.5).

Наиболее детально химическая модель марганцевого кофактора оксидазы ФС II была изучена в ИПХФ РАН [55,87-94]. Было показано, что вода окисляется до кислорода в координационных сферах би- и тетраядерных комплексов без выхода в объем промежуточных продуктов окисления воды (ОН-радикал,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$  радикал). Более того, на основании кинетического поведения процесса окисления воды кластерами Mn(IV) была предположена реакция шестиэлектронного окисления воды до озона [92]. Однако, прямых экспериментальных доказательств образования озона получено не было. Не была рассмотрена также возможность образования озона при окислении воды соединениями Mn(VII), хотя реакции восстановления  $\text{KMnO}_4$  в сернокислотных растворах было посвящено достаточно много работ.

Все эти не выясненные до конца детали механизма многоэлектронного окисления воды до кислорода и озона соединениями Mn(IV) и Mn(VII) побудили нас к постановке настоящего исследования, основными целями которого являются:

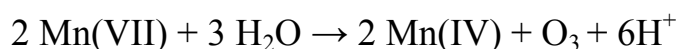
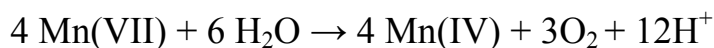
1. Изучить кинетику и механизм процесса многоэлектронного окисления воды до кислорода и озона в химических моделях марганцевого кофактора оксидазы ФС II; при этом имеются в виду как наиболее адекватные марганцевому кофактору кластеры Mn(IV) в сернокислых растворах, так и соединения Mn(VII), которые в настоящее время уже не рассматриваются в качестве адекватных химических моделей.
2. Провести поиск природных фотосинтезирующих организмов, способных осуществлять шестиэлектронное окисление воды до озона.



## Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### § 1. Реактивы и методы исследования реакций окисления воды до кислорода и озона.

Перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$  “х.ч.”) и сульфат марганца ( $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  “х.ч.”) использовали после перекристаллизации и сушки в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Для работы применяли серную кислоту марки “х.ч.” для пробы Савая. Для приготовления реагентов использовали дистиллированную воду. Растворы  $\text{Mn(IV)}$  получали разложением  $\text{Mn(VII)}$  в 12 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 10 часов при комнатной температуре [65,95] по следующим самопроизвольным реакциям:



Последняя реакция открыта и изучена нами (подробнее в главе III).

Концентрации образующегося в реакции  $\text{Mn(IV)}$  и исчезающего  $\text{Mn(VII)}$  определяли спектрофотометрически и, дополнительно, титрованием реакционных растворов солью Мора.

Растворы  $\text{Mn(VII)}$  в 12 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  были получены при смешивании раствора  $\text{KMnO}_4$  в 18М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с соответствующим количеством раствора  $\text{KMnO}_4$  в 9М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сернокислотные растворы  $\text{Mn(IV)}$  и  $\text{Mn(III)}$  в некоторых случаях готовились смешиванием сернокислотных растворов  $\text{Mn(VII)}$  с растворами  $\text{Mn(II)}$ . Сернокислотные растворы  $\text{Mn(II)}$  легко получить нагреванием выше 110° С соответствующих растворов  $\text{Mn(VII)}$ .

Коэффициенты экстинкции  $\text{Mn(III)}$ ,  $\text{Mn(IV)}$  и  $\text{Mn(VII)}$  определяли при 417, 517 и 465 нм в независимых опытах. Эти длины волн были выбраны потому, что при 417 нм  $\text{Mn(IV)}$  имеет большой коэффициент экстинкции при незначительных

коэффициентах экстинкции Mn(III) и Mn(VII). Максимум поглощения Mn(VII) в видимой области наблюдается при 527 нм. Полученные коэффициенты экстинкции близки к величинам, имеющимся в литературе [65,96,97].

Расчет концентраций реагирующих веществ упрощается при наличии изобестических точек при изменении спектра реагирующей смеси в ходе реакции. При разложении Mn(VII) при высоких концентрациях H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, [Mn(VII)] вычисляли по формуле:

$$[Mn(VII)]_t = \frac{D_t - D_\infty}{(\varepsilon_{Mn^{7+}} - \varepsilon_{Mn^{4+}}) \cdot l}$$

где  $D_t$  – оптическая плотность раствора в момент времени  $t$ ,  $D_\infty$  – оптическая плотность раствора после окончания реакции,  $\varepsilon_{Mn^{7+}}$ ,  $\varepsilon_{Mn^{4+}}$  – коэффициенты экстинкции Mn(VII) и Mn(IV) при длине волны  $\lambda = 517$  нм,  $l$  – толщина кюветы в см. В случае совместного присутствия Mn(III), Mn(IV) и Mn(VII) концентрации реагирующих веществ находили из системы уравнений:

$$D_{417} = l (\varepsilon_{Mn^{3+}}^0 [Mn(III)] + \varepsilon_{Mn^{4+}}^0 [Mn(IV)] + \varepsilon_{Mn^{7+}}^0 [Mn(VII)])$$

$$D_{517} = l (\varepsilon_{Mn^{3+}}^1 [Mn(III)] + \varepsilon_{Mn^{4+}}^1 [Mn(IV)] + \varepsilon_{Mn^{7+}}^1 [Mn(VII)])$$

Коэффициенты экстинкции  $\varepsilon_i^0$  и  $\varepsilon_i^1$  для компонентов раствора при разных длинах волн (417 и 517 нм) определяли в независимых опытах. Правильность спектрофотометрического определения [Mn(III)], [Mn(IV)] и [Mn(VII)] контролировали титрованием анализируемых растворов солью Мора Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·NH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Для количественного определения озона использовался нейтральный раствор йодида калия, KI, марки “х.ч.”. Раствор KI во избежание фотохимических реакций хранился в темном месте. Озон окисляет йодид-ион по реакции  $O_3 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow O_2 + H_2O + I_2$  [159]. Образующийся йод в форме трийодида  $I_3^-$  определяли спектрофотометрически [99] на длине волны  $\lambda = 350$  нм,  $\varepsilon(I_3^-) = 26400$

л/моль·см. Спектр поглощения раствора трийодида изображен на рис.7а.

Помимо йодометрического метода количественного определения озона в ряде случаев использовался колориметрический метод, основанный на окислении флюоресцеина озоном [100-102]. Флюоресцеин в растворе окисляется озоном с образованием бесцветного и не флюоресцирующего соединения. Количество окисленного таким образом флюоресцеина определяли по оптической плотности на длине волны  $\lambda = 500$  нм,  $\epsilon_{500} = 73086$  л/моль·см, рис.8а. Спектр поглощения озона в газовой фазе определялся только качественно, ввиду неустойчивости последнего в реакционной среде. Максимум полосы поглощения  $O_3$  наблюдается при  $\lambda = 254$  нм (полоса Хартли) [103].

## § 2. Методика определения кислорода.

Кинетику выделения кислорода в ходе реакции изучали волюмометрическим методом. Выделяющийся кислород собирали в мерный цилиндр, заполненный водой, количество выделившегося кислорода (в молях) рассчитывали по формуле для идеального газа. Измерение объема выделившегося к моменту времени  $t$  газа проводилось при комнатной температуре. Схема установки для изучения кинетики образования кислорода волюмометрическим методом приведена на рис.9. Реакцию окисления воды соединениями  $Mn$  проводили в сосуде Риттенберга (двухколенном). После смешивания нагретых до определенной температуры реагентов реакционный сосуд помещался в термостат. Кинетика процесса снималась при разных температурах и концентрациях реагирующих веществ.

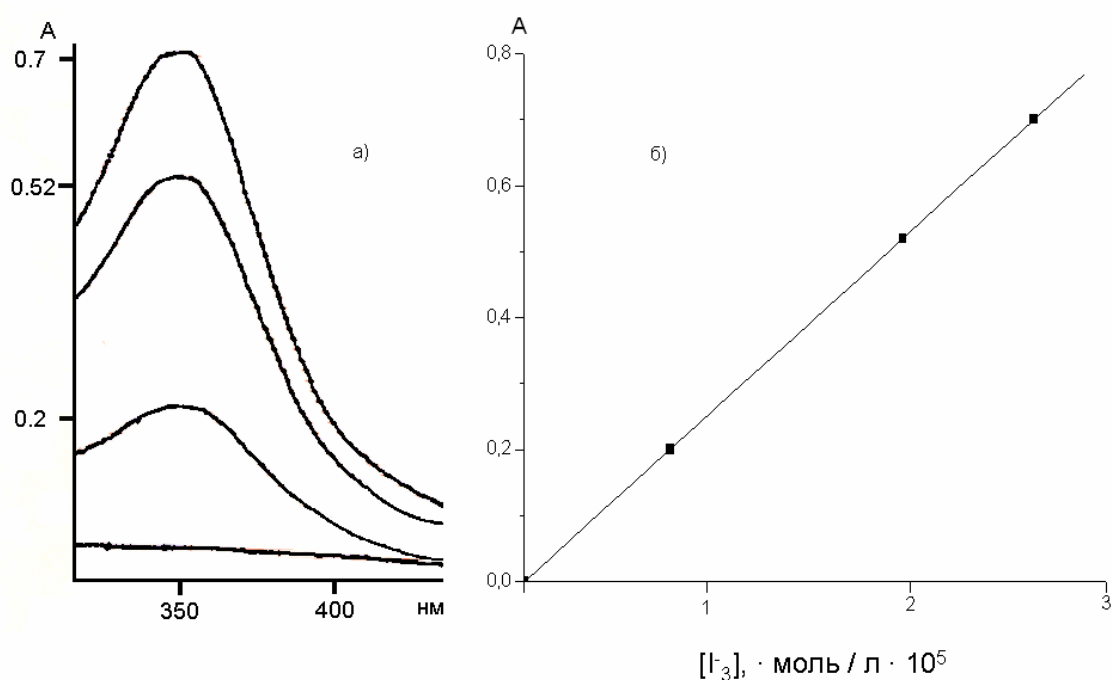


Рис 7. Спектры поглощения водных растворов  $I_3^-$  в ближней ультрафиолетовой области (а) и калибровочная кривая для количественного определения концентрации трийодид-иона (б) по оптической плотности  $A$  при  $\lambda = 350 \text{ nm}$ ,  $l = 1 \text{ cm}$ .

Хорошая воспроизводимость экспериментальных данных зависит от способа смешения реагентов. Когда требовалось только суммарное определение количества кислорода, поступали следующим образом: в одно колено помещался кристаллический  $KMnO_4$ , в другое – 12M нагретый раствор  $H_2SO_4$ . В нужный момент реагенты смешивались, реакционный сосуд помещался в термостат, объем выделившегося кислорода измеряли в конце процесса. Для детального изучения кинетики процесса эксперимент проводился в ином варианте: раствор  $KMnO_4$  в концентрированной 18 M  $H_2SO_4$  смешивался с определенным количеством 9M  $H_2SO_4$  для получения нужной концентрации Mn и желаемого температурного разогрева реакционной смеси. Последний происходил за счет смешивания концентрированной кислоты с разбавленной. Нужная температура при смешивании реагентов достигалась путем варьирования количеств  $H_2SO_4$  и  $H_2O$ .

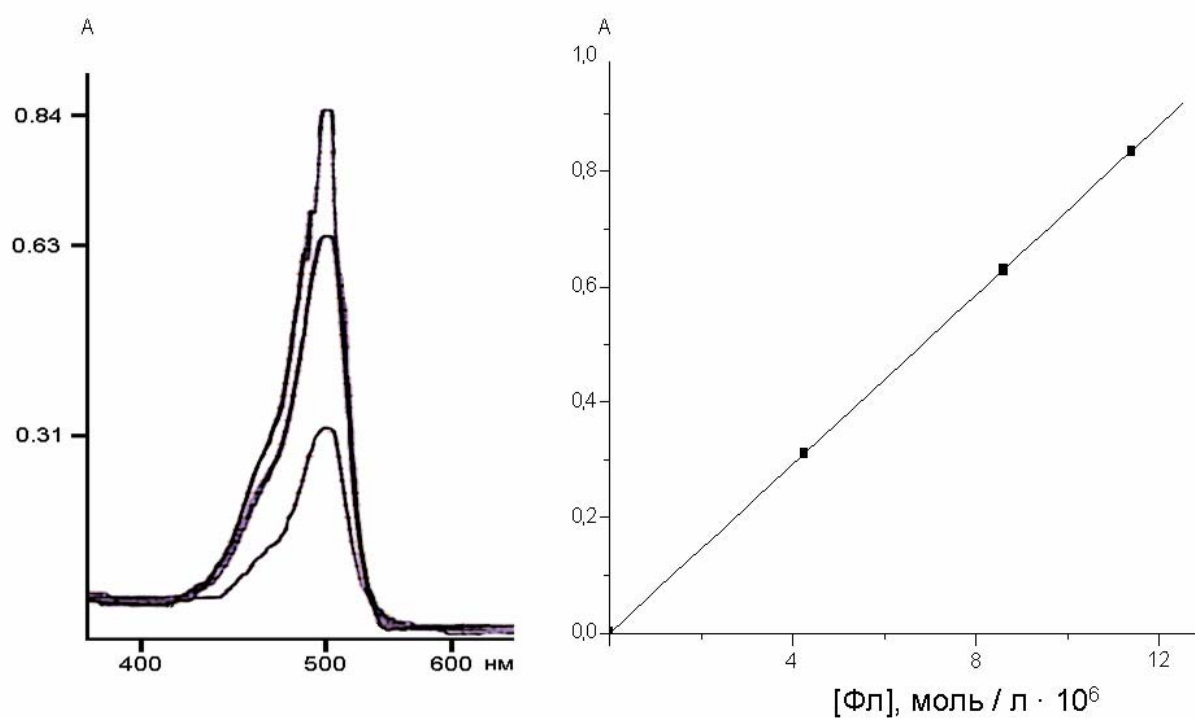


Рис.8.Спектр и калибровочный график поглощения водного раствора флюоресцеина, комнатная температура,  $l = 1$  см.

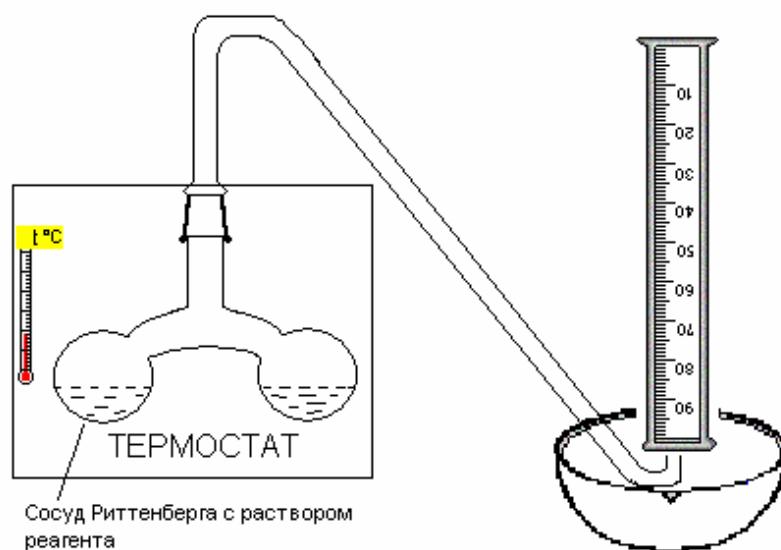


Рис.9. Схема установки для изучения кинетики образования кислорода волюмометрическим методом.

Таким способом удавалось полностью исключить индукционный период на кинетических кривых, связанный с недостаточно быстрым (около 50 сек) прогревом реакционной смеси до рабочей температуры в термостатированной измерительной кювете.

### § 3. Методика определения озона.

Для экспериментального доказательства шестиэлектронного окисления воды до озона в химической модели марганцевого кофактора оксидазы ФС II мы использовали термостатированный кварцевый реактор рис.10, который продувался чистым аргоном с постоянной скоростью 0.2 л/мин. Навеску  $\text{KMnO}_4$  растворяли в 12 молярной серной кислоте и вводили в термостатированный реактор. В 12 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  скорость восстановления  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  с образованием кислорода достигает максимума, и при дальнейшем повышении кислотности среды круто снижается [73]. После исчезновения  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  при температурах выше  $50^\circ$  происходит дальнейшее восстановление  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  в  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , и в продуктах окисления воды полиядерными соединениями  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  кроме кислорода наблюдаются небольшие количества озона. При восстановлении соединений  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  в сернокислотных растворах (а не только  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ) также образуются следы озона. Концентрация марганца в наших опытах менялась от 0,002 до 0.3 М. Растворы  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  после выдерживания в течение 10 часов при комнатной температуре восстанавливались полностью до растворов  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Эти растворы могут быть восстановлены далее до  $\text{Mn}^{\text{III}}$  водой при повышенных температурах (более  $50^\circ\text{C}$ ). При этом также образуются кислород и озон. **Внимание!** При концентрациях  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  в сернокислотных растворах выше 0,05 М возможны непредвиденные взрывы. Поэтому мы, как и другие исследователи этих систем, не рекомендуем превышать концентрации 0,05 М.

Количество идентифицируемого в йодидной кювете озона составляет лишь малую долю от восстановленных ионов марганца ( $\text{Mn}^{\text{VII}} \longrightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ ), и растет с ростом концентрации марганца. Максимальное в наших опытах количество озона (5,7 %) было получено при восстановлении 0.3 М сернокислого раствора  $\text{KMnO}_4$ . Уносимая током аргона из реактора летучая марганцевая кислота  $\text{HMnO}_4$ , окрашивающая воду в ловушке в красно-фиолетовый цвет иона  $\text{MnO}_4^-$ , также составляет 1 – 2 % от исходного количества  $\text{KMnO}_4$ . Можно думать, что в действительности образуется значительно большее количество озона, часть которого в реакционной среде превращается в кислород. Далее мы покажем, что в определенных условиях эксперимента шестиэлектронный канал окисления воды до озона может превышать 90% от израсходованных “дырок”, т.е. акцепторов электронов из окисляемых молекул воды. Однако львиная доля  $\text{O}_3$  каталитически разлагается в реакционной среде или расходуется на окисление восстановленных соединений марганца до перманганата.

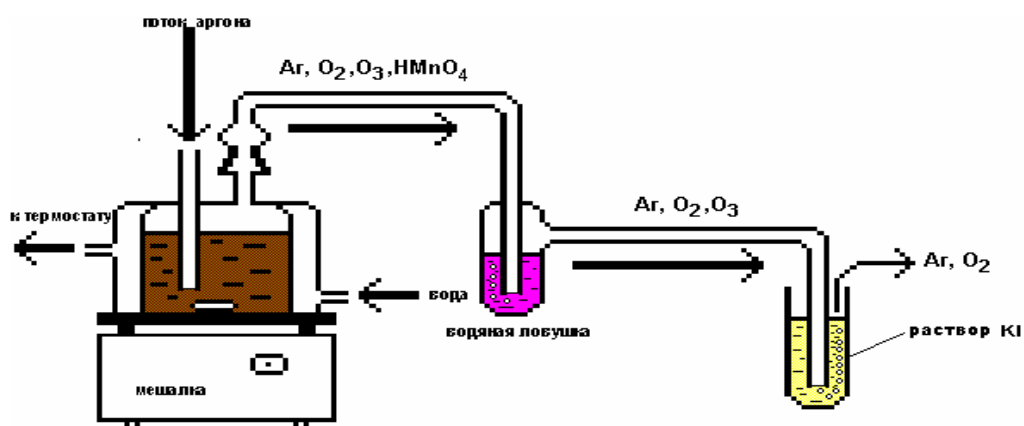


Рис.10. Установка для термостимулированного окисления воды в химической модели марганцевого кофактора активного центра ФС II.

Для количественного определения озона в газовом потоке, выходящем из реактора, использовались колориметрические методы анализа: флуоресцентный и йодометрический. После водной

ловушки поток аргона с кислородом и озоном проходил через водный раствор KI [98] или щелочной раствор флюоресцеина [98] для количественного определения озона.

#### § 4. Методика работы с красными морскими водорослями.

Для изучения газообразных продуктов фотосинтетической деятельности водорослей в стеклянную трубку длиной 36 и диаметром 2.5 см (рис.11) загрузили увлажненную морской водой смесь красных водорослей *Polysiphonia* и *Phyllophora nervosa*, которые были собраны на северо-восточном побережье Черного моря (в районе г. Туапсе). Трубчатый реактор продувался чистым аргоном со скоростью 0.1 л/мин, газовый поток на выходе проходил через водный раствор йодида калия для количественного определения озона (рис.11). При облучении смеси красных морских водорослей двумя лампами накаливания по 100 ватт каждая раствор йодида калия в кювете 2 желтел в результате окисления йодида озоном. Количество образующегося йода (в форме  $I_3^-$ ) определяли спектрофотометрическим методом на приборе Specord UV-VIS по калибровочной кривой рис.6б. По мере старения водорослей их фотосинтетическая активность снижается. Суммарный выход озона за 20 ч освещения водорослей снижается примерно вдвое при работе с препаратами водорослей, хранившимися три дня на воздухе после первого длительного опыта (20 ч). Примерно через месяц опытов водоросли практически теряли свои фотосинтетические способности и переставали выделять кислород и озон. При снятии кинетики выделения кислорода входной патрубком на рис.11. перекрыт краном 4, а из выходного патрубка он поступает в мерный стакан 3 для определения количества кислорода волюмометрическим методом.



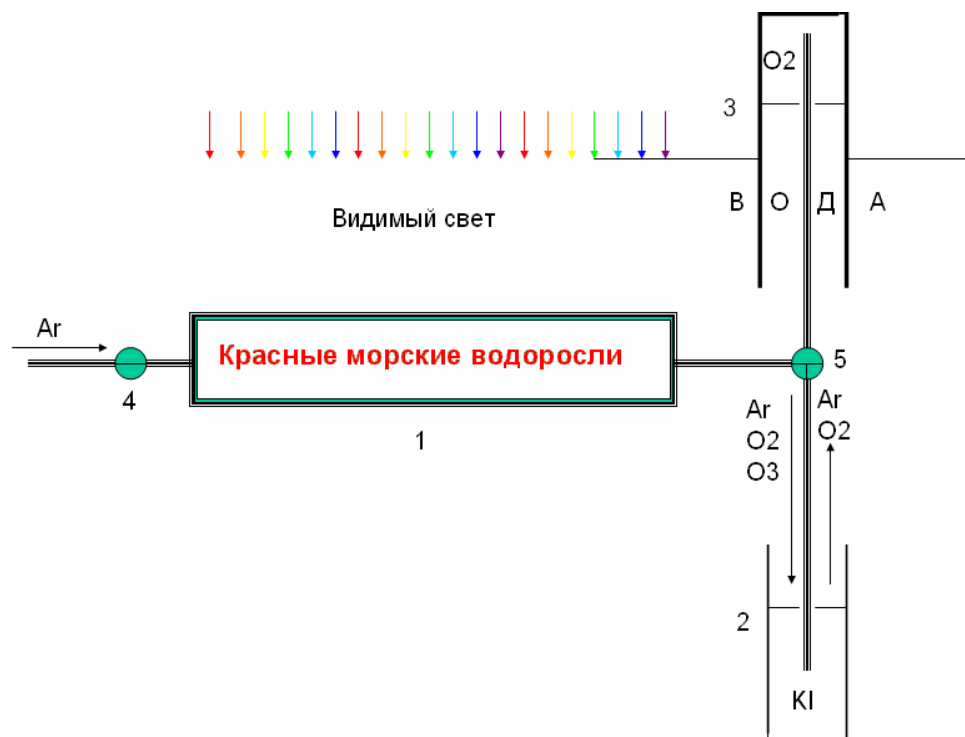


Рис.11. Схема экспериментальной установки для изучения кинетики образования кислорода и озона при облучении видимым светом красных морских водорослей.

## § 5. Спектрофотометрическая методика исследования кинетики окисления воды.

Соединения трех-, четырех- и семивалентного марганца в растворах серной кислоты интенсивно окрашены. Растворы индикаторов в воде тоже имеют характерную окраску. Поэтому для исследования, как кинетики реакций, так и для определения количества образующихся продуктов, широко использовался спектрофотометрический метод, который позволял быстро и с большой точностью измерять изменения количества реагентов в ходе процесса. Регистрацию спектров проводили на приборе "Specord UV-VIS". Для работы были изготовлены специальные кварцевые термостатируемые

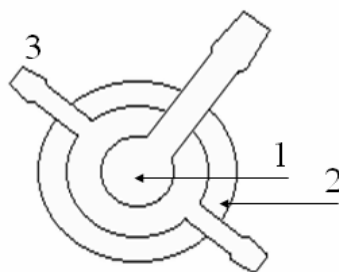


Рис.12. Термостатируемая кювета для спектрофотометрических исследований. 1 - объем для исследуемого раствора (длина светового пути 0,073 см); 2 – теплоизоляционная рубашка; 3 – трубки для подключения к термостату.

кюветы (рис.12) с различной толщиной слоя, в которых внешняя рубашка для термоизоляции была откачана до  $10^{-3}$  Торр.

Необходимая температура внутри кюветы поддерживалась за счет циркуляции воды из термостата с точностью до  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Набор кювет с длиной оптического пути от 0,073 до 0,5 см позволил варьировать концентрации реагентов в широких пределах.

Измерение оптической плотности растворов флюоресцеина и трийодид-иона ( $\text{I}_3^-$ ) проводилось в кварцевых кюветах с толщиной слоя от 0,5 до 1 см.

Определение газообразного озона по его светопоглощению в УФ области осуществлялось на приборе М-40 в кварцевой кювете с толщиной слоя 12 см.

## §6. Определение скоростей химических реакций методом Грегори – Ньютона. Алгоритмизация метода.

Существует ряд графических и аналитических методов определения скоростей реакций [105-108]. Графический метод заключается в определении тангенса угла наклона касательной к кинетической кривой в нужный момент. Метод этот простой и широко распространенный, но точность графических определения начальной скорости химической реакции недостаточно высока.

Аналитический метод Грегори-Ньютона [109,110] достаточно точен, но из-за относительной громоздкости расчетов используется незаслуженно мало.

Математическая сторона метода проста и сводится к двум этапам. Во-первых, экспериментальные данные аппроксимируют с помощью интерполяционного полинома Ньютона, в результате чего получается необходимая для расчетов математическая функция [111,112]. С помощью этой функции находят 4-5 значений концентраций реагента на начальной или любой другой стадии процесса.

Полученные через одинаковые временные интервалы  $\Delta t$  значения функции подставляются в формулу 1 для определения начальной скорости ( $W_0$ ).

Для аппроксимации экспериментальных значений концентрации реагента от времени используется первая интерполяционная формула Ньютона [112-117]:

$$y(t) = y_0 + \frac{\Delta y_0}{\Delta t} t + \frac{\Delta^2 y_0}{2!(\Delta t)^2} t(t-t_1) + \dots + \frac{\Delta^k y_0}{k!(\Delta t)^k} t(t-t_1)(t-t_2)\dots(t-t_{k-1}).$$

Этот полином вводится с помощью разностей различных порядков, найденных по значениям функций  $y_1, \dots, y_n$  в точках  $t_1, \dots, t_n$ .

По определению разности  $k$ -го порядка равны:

$$\Delta^k y_i = \Delta^{k-1} y_{i+1} - \Delta^{k-1} y_i.$$

Экспериментальные данные ( $y$  и  $t$ ), как и разности  $\Delta^i y_j$  заносятся в таблицу 1 [112]. Полученные таким образом разности  $\Delta^i y_0$  и  $t_i$  подставляются в формулу метода Грегори-Ньютона определения  $W_0$  [109].

Таблица 1

| $t_i$  | $y_i$  | $\Delta y_i$               | $\Delta^2 y_i$                           | $\Delta^3 y_i$                               | $\Delta^4 y_i$                               |
|--------|--------|----------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $t(0)$ | $y(0)$ | $\Delta y_0 = y(1) - y(0)$ | $\Delta^2 y_0 = \Delta y_1 - \Delta y_0$ | $\Delta^3 y_0 = \Delta^2 y_1 - \Delta^2 y_0$ | $\Delta^4 y_0 = \Delta^3 y_1 - \Delta^3 y_0$ |
| $t(1)$ | $y(1)$ | $\Delta y_1 = y(2) - y(1)$ | $\Delta^2 y_1 = \Delta y_2 - \Delta y_1$ | $\Delta^3 y_1 = \Delta^2 y_2 - \Delta^2 y_1$ | -                                            |
| $t(2)$ | $y(2)$ | $\Delta y_2 = y(3) - y(2)$ | $\Delta^2 y_2 = \Delta y_3 - \Delta y_2$ | -                                            | -                                            |
| $t(3)$ | $y(3)$ | $\Delta y_3 = y(4) - y(3)$ | -                                        | -                                            | -                                            |
| $t(4)$ | $y(4)$ | -                          | -                                        | -                                            | -                                            |

$$w_0 = \frac{\Delta y_0}{\Delta t} - \frac{\Delta^2 y_0}{2!(\Delta t)^2} t_1 + \frac{\Delta^3 y_0}{3!(\Delta t)^3} t_1 t_2 - \frac{\Delta^4 y_0}{4!(\Delta t)^4} t_1 t_2 t_3$$

Все перечисленные операции для определения  $W_0$  проводятся с помощью ПК. Компьютерная программа для определения  $W_0$ , написанная на простейшем алгоритмическом языке Qbasic приведена в приложении 1.

В качестве примера использования данного алгоритма приведем расчет начальной скорости реакции образования озона в ходе окисления воды.

Экспериментальные данные приведены в таблице 2.

После запуска программы в компьютер вводятся первые пять значений концентраций озона в начале реакции (до 24 мин), после чего производится расчет. Результаты представляются на экране в следующей форме:

Таблица 2

| t(мин) | O <sub>3</sub> ,моль×10 <sup>-8</sup> |
|--------|---------------------------------------|
| 0      | 0                                     |
| 4      | 2,34                                  |
| 9,14   | 3,45                                  |
| 14,29  | 4,48                                  |
| 24     | 5,52                                  |
| 34,29  | 6,55                                  |
| 49,71  | 7,59                                  |
| 70,86  | 8,62                                  |
| 94,86  | 8,97                                  |

\*\*\* Введите первые 5 точек \*\*\*

$$x(1) = 0 \quad y(1) = 0$$

$$x(2) = 4 \quad y(2) = 0.0000000234$$

$$x(3) = 9.14 \quad y(3) = 0.0000000345$$

$$x(4) = 14.29 \quad y(4) = 0.0000000448$$

$$x(5) = 24 \quad y(5) = 0.0000000552$$

Построение интерполяционного полинома Ньютона

\*\*\*\*\*

Число точек = 5

Коэффициенты полинома вида

$$Y = F(N) * X^{(N-1)} + \dots + F(2) * X + F(1)$$

---


$$F(5) = -1.38882E-12$$

$$F(4) = 6.894218E-11$$

$$F(3) = -1.17458E-09$$

$$F(2) = 1.002352E-08$$

$$F(1) = 0$$


---

| НОМЕР ТОЧКИ | ЗНАЧЕНИЕ АРГУМЕНТА | ЗНАЧЕНИЕ ФУНКЦИИ |
|-------------|--------------------|------------------|
| I           | XR(I)              | YR(I)            |
| 0           | 0                  | 0                |
| 1           | 1.2                | 8.494809E-09     |
| 2           | 2.4                | 1.623957E-08     |

|   |     |              |
|---|-----|--------------|
| 3 | 3.6 | 2.188713E-08 |
| 4 | 4.8 | 2.597949E-08 |
| 5 | 6   | 2.898954E-08 |

---

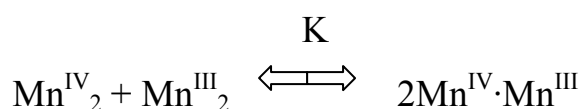
$$W(0) = 0.00000000934,$$

$$\text{Или } W_0 = 1,54 \times 10^{-10} \text{ моль/л}\cdot\text{с.}$$

В отличие от предложенного в работе [95] метода определения  $W_0$  мы предлагаем аппроксимировать лишь начальный участок кинетической кривой (степень превращения 10-15%). В этом случае аппроксимация экспериментальной кривой соответствующим полиномом Ньютона вносит значительно меньшую неточность.

### § 7. Построение фазовых траекторий процесса на примере окисления воды биядерными кластерами $\text{Mn}_2^{\text{IV}}$ .

Пусть имеется бинарный раствор соединений  $\text{Mn(IV)}$  и  $\text{Mn(III)}$  с суммарной аналитической концентрацией марганца  $a$ , в котором идет реакция восстановления  $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ . Обозначим мольную долю  $\text{Mn(IV)}$  через  $x = [\text{Mn(IV)}] / a$ , тогда мольная доля  $\text{Mn(III)}$  будет равна  $(1-x) = [\text{Mn(III)}] / a$ . Пусть все марганецсодержащие частицы в растворе представляют собой биядерные комплексы (например, ди-μ-оксокомплексы) состава  $\text{Mn}_2^{\text{IV}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}} \cdot \text{Mn}^{\text{III}}$  и  $\text{Mn}_2^{\text{III}}$ , которые находятся в очень быстро устанавливающемся равновесии друг с другом по сравнению с характерным временем реакции (внутреннее равновесие с константой равновесия  $K$ ):



Пусть в координационной сфере биядерного комплекса осуществляется реакция четырехэлектронного окисления воды до молекулы кислорода  $\text{O}_2$ . Такой процесс  $\text{Mn}_2^{\text{IV}} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}_2^{\text{II}} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$  может быть осуществлен только в координационной сфере комплекса

$\text{Mn}^{\text{IV}}_2$ , причем каждый ион марганца должен выступить в качестве двухэлектронного окислителя с переходом  $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ . Образовавшиеся в процессе соединения  $\text{Mn}^{\text{II}}$  быстро конпропорционируют с  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  в  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , так что в бинарном растворе в заметных концентрациях присутствуют только соединения  $\text{Mn}(\text{IV})$  и  $\text{Mn}(\text{III})$ . Два других биядерных комплекса,  $\text{Mn}^{\text{IV}} \cdot \text{Mn}^{\text{III}}$  и  $\text{Mn}^{\text{III}}_2$ , не могут осуществить реакцию четырехэлектронного окисления воды до кислорода, поскольку в них нет необходимого количества «дырок» для рассматриваемой реакции. Определим концентрацию единственной реакционноспособной частицы среди всех димеров, т.е.  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2$ , которая окисляет воду до молекулярного  $\text{O}_2$ . Для этого запишем два очевидных уравнения материального баланса:

$$ax = [\text{Mn}(\text{IV})] = 2[\text{Mn}(\text{IV})_2] + [\text{Mn}(\text{IV}) \cdot \text{Mn}(\text{III})]$$

$$a(1-x) = [\text{Mn}(\text{III})] = 2[\text{Mn}(\text{III})_2] + [\text{Mn}(\text{IV}) \cdot \text{Mn}(\text{III})]$$

Исключив из этих трех уравнений (третьим уравнением является равновесие 29) концентрации разновалентных димеров и  $\text{Mn}(\text{III})_2$ , для нахождения  $[\text{Mn}(\text{IV})_2]$  получим квадратное уравнение

$$(8-2K) [\text{Mn}^{\text{IV}}_2]^2 + (2aKx - 8ax - aK) [\text{Mn}^{\text{IV}}_2] + 2a^2x^2 = 0$$

Концентрация реакционноспособных димеров из этого уравнения равна  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2] = [a/4(4-K)] \{K + 2x(4-K) - (K^2 + 4Kx(1-x)(4-K))^{1/2}\}$ .

Второй корень квадратного уравнения (со знаком плюс перед радикалом в 33) отбрасывается, как не имеющий физического смысла.

При отсутствии электронного обмена между димерами  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2$  и  $\text{Mn}^{\text{III}}_2$  равновесие 29 смещено полностью влево ( $K = 0$ ), и концентрация активных димеров  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2$  равна  $ax/2$ . Отсутствие отрицательной обратной связи никак не будет вмешиваться в динамику изменения концентрации реагента. В этом случае кинетика расходования  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  будет подчиняться кинетическому закону реакции первого порядка, как по начальным скоростям процесса, так и в ходе отдельного опыта. Кинетическая кривая должна будет спрямляться в координатах  $\{\ln x, t\}$ ,

как во всех мономолекулярных реакциях. На рис.13. построена фазовая траектория [117] этой кинетической кривой, т.е. динамики расходования реагента в любой мономолекулярной реакции (прямая 1), в координатах  $(w, x)$ , где  $w$  – безразмерная скорость процесса, т.е. отношение текущей скорости к начальной  $w/w_0$ , а  $(1-x)$  – безразмерная химическая переменная, т.е. степень превращения,  $x$  – мольная доля окислителя  $Mn^{IV}$ .

При  $K \gg 1$  равновесие 29 полностью смещено вправо, так что весь образующийся в ходе реакции  $Mn^{III}$  будет входить в состав разновалентных димеров, и концентрация реакционноспособных частиц опять оказывается пропорциональной мольной доле окислителя  $x$ :  $[Mn^{IV}_2] = (a - [Mn^{III}])/2 = [a - a(1-x)]/2 = ax/2$ .

Следовательно, и в этом случае процесс гибели  $Mn^{IV}$  будет описываться кинетическим законом реакции первого порядка, причем процесс полностью прекратится после восстановления половины взятого  $Mn^{IV}$  (самоторможение продуктом реакции), поскольку образовавшиеся соединения  $Mn^{III}$  вошли в состав всех имеющихся димеров  $Mn^{IV} \cdot Mn^{III}$ . Фазовая траектория процесса в этом случае изображается прямой 2 на рис.13. Согласно кинетическому методу определения числа окислителей, входящих в реакционноспособный кластер, это число равно первой производной фазовой траектории при нулевой степени превращения, т.е. при  $x=1$  [118]. Поскольку эта производная равна двум (прямая 2 на рис.13.), то в активный кластер входят 2 иона  $Mn^{IV}$ .

Если  $K=4$ , то  $[Mn^{IV}_2] = ax^2/2$ . При этом кинетическая кривая гибели  $Mn^{IV}$  описывается законом реакции второго порядка, а начальные скорости процесса возрастают с ростом  $[Mn^{IV}]_0$  линейно, как в случае реакции первого порядка. Действительно,  $w = - d[Mn^{IV}]/dt = 2k_d[Mn^{IV}_2]$ , поскольку процесс восстановления димера  $Mn^{IV}_2$  до  $Mn^{III}_2$  эквивалентен исчезновению двух соединений  $Mn^{IV}$ . Если переписать



выражение для скорости процесса через мольные доли  $w = -d[ax]/dt = 2k_0[ax^2/2] = (k_0/a)[ax]^2$ , то, очевидно, что для аналитической концентрации  $Mn^{IV}$  получается уравнение, соответствующее бимолекулярному процессу  $w = -d[Mn^{IV}]/dt = (k_0/a)[Mn^{IV}]^2$  с константой скорости реакции  $(k_0/a)$ . Начальная скорость равна  $k_0[Mn^{IV}]_0$ , поскольку в начале реакции  $[Mn^{IV}]_0 = a$ . Интегрирование уравнения реакции  $-d[ax]/dt = (k_0/a)[ax]^2$  дает линейную анаморфозу кинетической кривой  $x^{-1} - 1 = k_0 t$ .

Фазовая траектория в этом случае (как и для всех бимолекулярных реакций) соответствует кривой 3 на рис.13. Первая производная фазовой траектории равна двум и указывает на присутствие в активном кластере двух молекул окислителя [118].

В случае  $K=1$  текущая концентрация реакционноспособных димеров равна  $[Mn^{IV}_2] = (a/12)[1 + 6x - (1 + 12x - 12x^2)^{1/2}]$ , поэтому для скорости восстановления  $Mn^{IV}$ , выраженной через мольные доли, получим уравнение

$$-dx/dt = k_0[1 + 6x - (1 + 12x - 12x^2)^{1/2}]/6 \quad (*)$$

Кривая 4 на рис.13. представляет собой фазовую траекторию процесса при  $K=1$ . Первая производная указывает на присутствие в активном кластере двух окислителей, а сама кинетическая кривая не согласуется с кинетическим законом реакций второго порядка (см. кривую 3). Таким образом, по фазовым траекториям во многих случаях (при наличии обратной связи) удастся определить число окислителей в реакционноспособном кластере. Однако, для определения констант скорости распада активного кластера на продукты фазовые траектории (кинематическое представление решения дифференциального уравнения автономной системы) непригодны, для этого необходима соответствующая обработка кинетических кривых (геометрическое представление решения).

Интегрирование уравнения (\*) мы провели на ПК с помощью программы Mathematica 5. Выражение для линейной анаморфозы кинетической кривой при  $K = 1$  имеет вид:

$$\Psi(x) = 8k_0 t + \text{const},$$

где  $\text{const} = 11.932$ , а

$$\begin{aligned} \Psi(x) = & x^{-1} \{ 1 + 3.464 [(x + 0.07735)(1.07735 - x)]^{1/2} \} + +6.928 \arctg[(x + \\ & 0.07735)/(1.07735 - x)]^{1/2} + 6 \ln x^{-1} + \\ & +6 \ln \{ (x + 0.07735)^{1/2} + [0.0718(1.07735 - x)]^{1/2} \} / \{ (x + 0.07735)^{1/2} - \\ & [0.0718(1.07735 - x)]^{1/2} \}. \end{aligned}$$

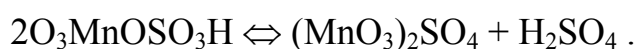
На рис.14. показана графическая зависимость  $\Psi(x)$  от  $x$ . Так что если имеется сложная кинетическая кривая расходования окислителя в координационной сфере димерного активного кластера, то константа скорости реакции при  $K=1$  может быть определена следующим образом. В определенный момент  $t$  находим степень превращения реагента  $(1-x)$  и по оси ординат над точкой  $t$  откладываем значение  $\Psi(x)$ , взятое на рис.14. Через массив таких точек проводим прямую линию (метод наименьших квадратов здесь совсем не помешает), наклон которой даст нам значение  $8k_0$ . Отсюда находится константа скорости реакции первого порядка  $k_0$  многоэлектронного некомплементарного процесса, осуществляемого в координационной сфере димерного активного кластера, содержащего два реагента при существовании внутрикластерного равновесия с константой равновесия  $K=1$ .

### Глава III. ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ [119,120].

§ 1. Термостимулированное разложение перманганата калия в концентрированной серной кислоте.

Известно, что при растворении  $\text{KMnO}_4$  в серной кислоте образуется достаточно стабильное соединение  $\text{Mn(VII)}$ , имеющее зеленую окраску в отраженном свете и красную в проходящем [121].

В концентрированной (18M) серной кислоте, согласно спектрофотометрическим, криоскопическим и кондуктометрическим исследованиям  $\text{Mn(VII)}$  существует в виде молекулы  $\text{O}_3\text{MnOSO}_3\text{H}$  [122,123], которая при концентрациях ниже 0,01 моль/л может равновесно диссоциировать на ионы  $\text{MnO}_3^+$  и  $\text{HSO}_4^-$  [124]. Мы считаем, что соль  $\text{O}_3\text{MnOSO}_3\text{H}$  в сильно полярных сернокислотных растворах полностью ионизирована, а снижение числа образующихся на одну добавленную в раствор молекулу  $\text{KMnO}_4$  ионов  $m$  с 6 до 4 [124] при увеличении  $[\text{KMnO}_4]$  до 0,01 моль/л связано не с рекомбинацией ионов  $\text{MnO}_3^+$  и  $\text{HSO}_4^-$ , а с ассоциацией соединений  $\text{Mn(VII)}$ :



По-видимому, с этим и связано наблюдавшееся нами положительное отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера в изученных сернокислотных растворах  $\text{KMnO}_4$  при комнатной температуре. Интересно отметить, что образование димера  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$  в сернокислотном растворе  $\text{KMnO}_4$  предполагалось еще в XIX веке [125]. Молекула  $\text{O}_3\text{MnOSO}_3\text{H}$  при нагреве раствора теряет молекулу кислорода и превращается в продукт, содержащий  $\text{Mn(III)}$  (рис.15.) При термостимулированном распаде  $\text{Mn(VII)}$  в концентрированной серной кислоте озон не образуется.

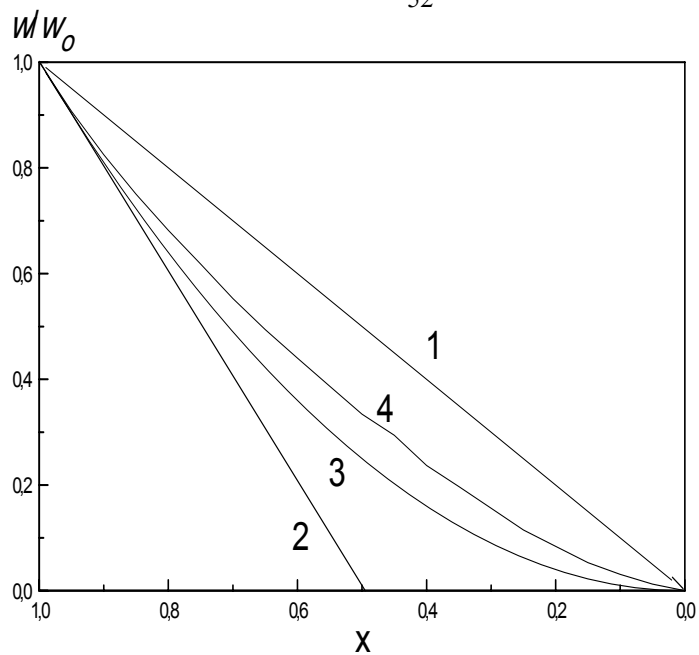


Рис. 13. Фазовые траектории процессов.

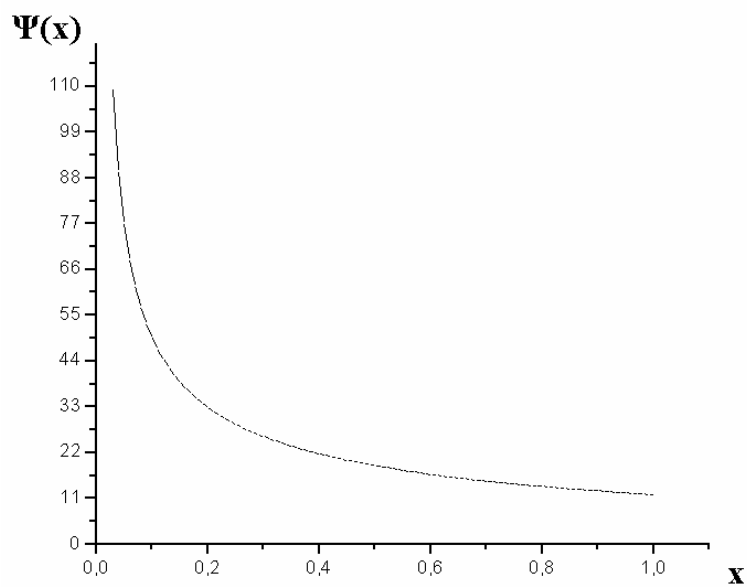


Рис. 14. Зависимость функции  $\Psi(x)$  от степени превращения  $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$  в процессе, осуществляемом в координационной сфере димера  $\text{Mn}_2^{\text{IV}}$  при константе равновесия переноса электрона между различными димерами  $K \equiv 1$ .

Оптические спектры поглощения  $\text{KMnO}_4$  в 18 молярной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  имеют две полосы поглощения в видимой области при 460 и 640 нм (рис.15.) При нагревании этих зеленых растворов до  $80 - 100^\circ \text{C}$   $\text{Mn(VII)}$  восстанавливается до соединений  $\text{Mn(III)}$  (в видимом спектре появляется полоса поглощения с максимумом при  $\lambda = 540 \text{ нм}$ ) с одновременным выделением кислорода. Кинетика превращения  $\text{Mn(VII)}$  при этом экспоненциальная, причем наблюдаемая энергия активации равна  $28 \pm 2$  ккал/моль, что следует из нижеприведенной таблицы.

| Температура процесса, К | $W_0$ (моль/л•мин) | $\ln W_0$ |
|-------------------------|--------------------|-----------|
| 306.7                   | 0.0026             | -5.95     |
| 319.5                   | 0.022              | -3.82     |
| 320.5                   | 0.02591            | -3.65     |
| 344.8                   | 0.4768             | -0.74     |

Предэкспоненциальный множитель в константе скорости мономолекулярного распада  $\text{Mn(VII)}$   $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$  оказывается равным  $5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , что характерно для нормальных реакций первого порядка. Четыре изосбестических точки при 24050, 19300, 16200 и  $13250 \text{ см}^{-1}$ , которые наблюдаются при термическом разложении  $\text{Mn(VII)}$  (рис.15) в 18 молярной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , позволяют утверждать [126], что в системе кроме исходного комплекса  $\text{O}_3\text{MnOSO}_3\text{H}$  и образующихся из него соединений  $\text{Mn(III)}$  нет заметных концентраций других соединений марганца. Интересно отметить, что в концентрированной серной кислоте соединения  $\text{Mn(IV)}$  неустойчивы и очень быстро диспропорционируют на  $\text{Mn(VII)}$  и  $\text{Mn(III)}$ , тогда как в менее кислых растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  неустойчивы, наоборот, соединения марганца (III), которые диспропорционируют на  $\text{Mn(IV)}$  и  $\text{Mn(II)}$  [127].

Таким образом, в концентрированной серной кислоте, при полном отсутствии свободной воды, при повышенных температурах возможно только мономолекулярное разложение комплексов Mn(VII) с выделением кислорода:  $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(III)} + \text{O}_2$ . К сожалению, нет возможности установить действительное строение предполагаемых комплексных соединений Mn(VII), поскольку состав раствора меняется как при изменении концентрации реагентов, так и температуры реакции. В связи с этим мы решили подтвердить предполагаемые структуры квантово-химическими расчетами. В следующем параграфе (§2) мы приведем рассчитанную структуру биядерного кластера, образующегося в концентрированной серной кислоте, рассмотрим механизм и энергетику образования последнего, обсудим возможные пути распада этого кластера с образованием конечных соединений марганца и образованием молекулы кислорода.

§ 2. Квантово-химический расчет структуры биядерных кластеров марганца, образующихся в концентрированной серной кислоте. Механизм термостимулированного разложения последних.

В предыдущем параграфе мы отметили, что в концентрированной серной кислоте соединения марганца частично находятся в форме димера  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$  (рис.16, §1). Также было показано, что при термостимулированной активации реакционной смеси ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 18\text{M}$ ,  $[\text{Mn}] = 0,01$  моль/л, рис.15, §1) наблюдается разложение соединений Mn(VII) с образованием соединения Mn(III) и выделением молекулярного кислорода. Это простая реакция первого порядка. Ни о каком окислении воды в 18 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  говорить, разумеется, не приходится, т.к. активность  $\text{H}_2\text{O}$  в системе практически равна нулю. Речь может идти только о разложении соединения Mn(VII).

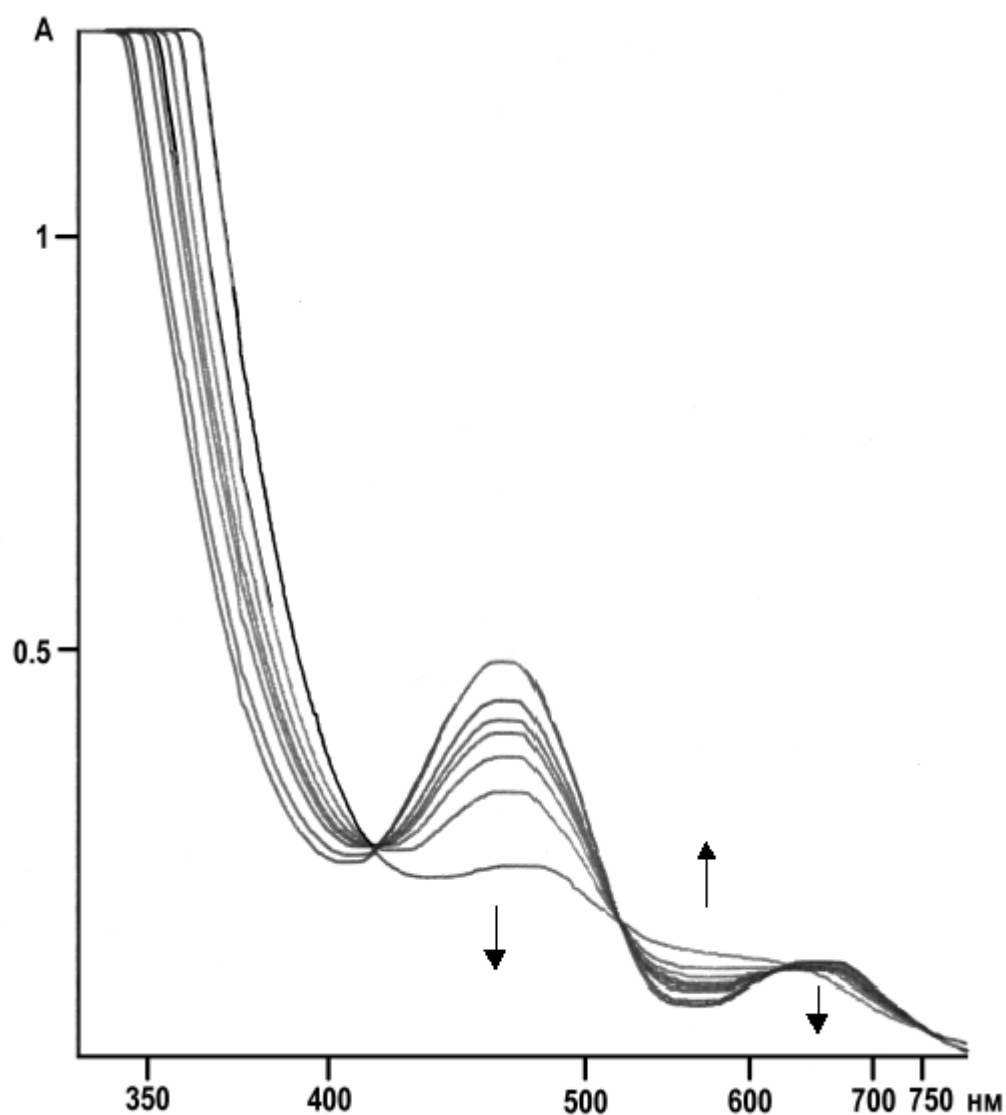
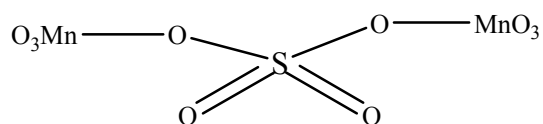


Рис 15. Изменение оптических спектров при термическом распаде 0,01 молярного перманганата калия в концентрированной серной кислоте при  $78^{\circ}\text{C}$ .

При высоких концентрациях серной кислоты соединения  $\text{Mn(VII)}$ , как было показано в §1, образуют димерные соединения  $\text{Mn}$ , в которых, по-видимому, атомы марганца связаны сульфатным мостиком:



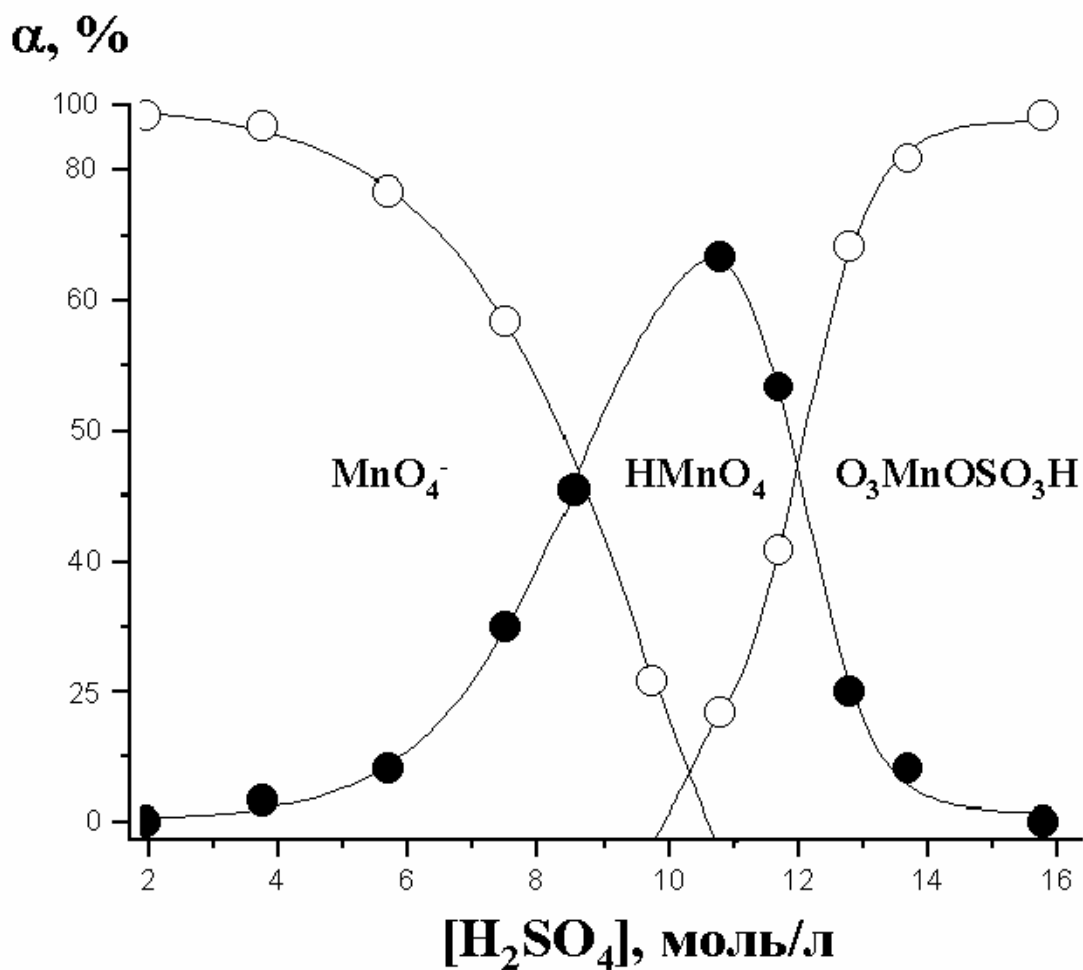


Рис.16. Распределение форм семивалентного марганца в зависимости от концентрации серной кислоты [127].

Реакция образования димерного соединения марганца в концентрированной серной кислоте может быть представлена следующей схемой:



Механизм образования димерных кластеров марганца в среде 18M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приведен на рис.18.



Для изучения структуры и энергетики превращений биядерных комплексов марганца использовался метод функционала плотности B3LYP. Расчеты проводились с использованием программного комплекса GAUSSIAN 98 [128]. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при изучении реальных химических систем, в том числе, для изучения марганцевых комплексов в работах [129-131]. Оптимизация геометрии проводилась в 6-31G\* базисе. Далее геометрия рассматривалась в расширенном 6-311++G\*\* - базисе с учетом нулевых колебаний в 6-31G\* базисе. На основе найденных частот гармонических колебаний определены температурные и энтропийные вклады при оценке энтальпий и свободных энергий реакций в стандартных условиях. Сольватационные эффекты учитывались в модели поляризуемого континуума (PCM) в базисе 6-311++G\*\* для геометрии, найденной в 6-31G\* базисе для газовой фазы. В качестве растворителя рассматривалась вода. Специальный расчет для молекулы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показал, что оптимизация ее геометрии с учетом сольватационных эффектов приводит к незначительному изменению длины связей и углов не более 0,02Å и 5° соответственно. Рассчитанные энергии рассмотренных соединений приводятся в таблице 1. Соответственно, из таблицы 1 получаем абсолютные значения термодинамических величин (таблица 2). Всего было рассчитано 4 структуры, изображенные на рис.17.

Для комплекса [(MnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] найдены близкие по энергии две цепочечные структуры 1 и 2, различающиеся взаимной ориентацией MnO<sub>3</sub>- групп. Эти структуры переходят друг в друга при вращении MnO<sub>3</sub>- групп вокруг –S-O- связей рис.18. Это вращение не является свободным и при определенных углах происходит «пересечение» MnO<sub>3</sub>- групп. Таким образом, можно ожидать, что это обстоятельство облегчает образование химической связи между терминальными атомами О двух групп. При этом образуется циклический комплекс 3.

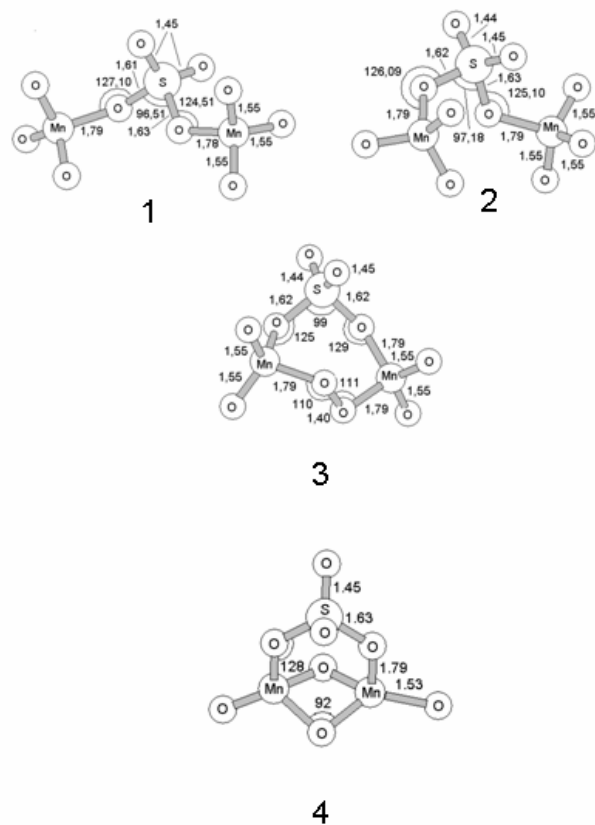


Рис 17. Геометрия биядерных марганцевых комплексов.

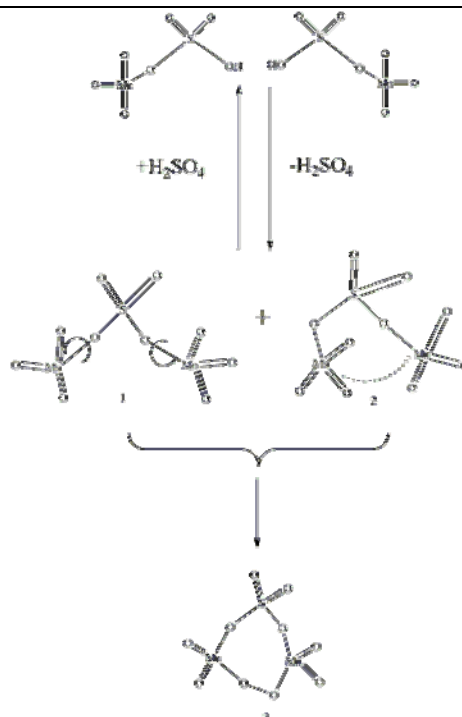


Рис.18. Механизм образования димерных кластеров марганца в среде 18M  $H_2SO_4$ .

Наличие перекисного мостика в **3** рис.19. обуславливает возможность мономолекулярного распада биядерного комплекса с выделением свободного кислорода. В качестве наиболее вероятного продукта реакции, представляется кольцевой комплекс **4**, в структуре которого

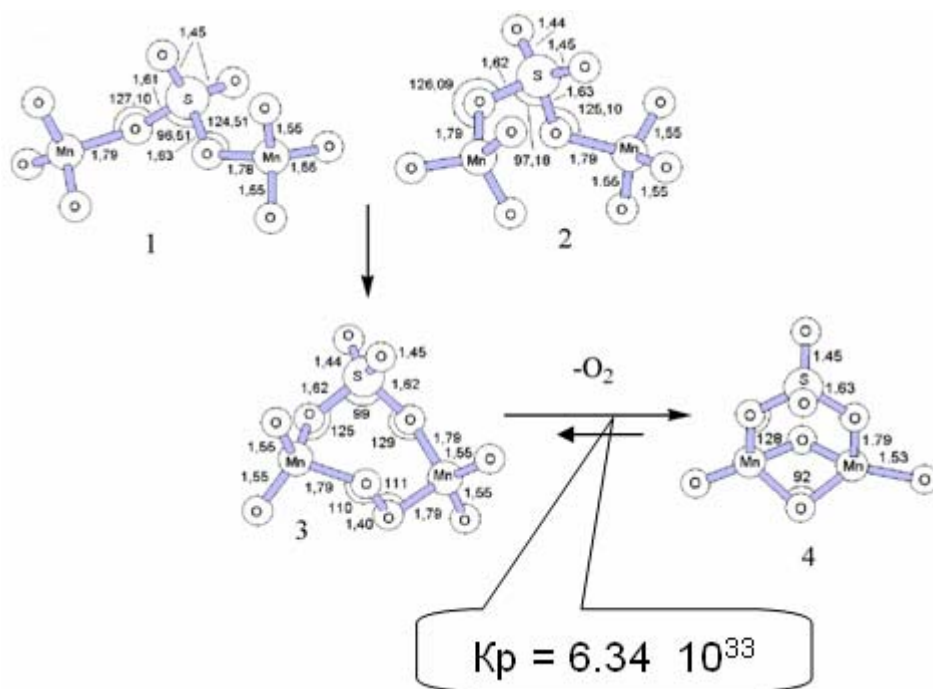


Рис.19. Возможная схема распада комплекса **3**.

координационные числа у атомов Mn сохраняется. Эта реакция оказывается термодинамически выгодной, как будет показано ниже.

Структура **3**, понятно, может служить в качестве источника молекулярного кислорода, с образованием структуры **4**. Термодинамические данные по образованию циклического комплекса **3** приведены в табл.3-4, расчетные данные для реакции разложения циклического димера с выделением молекулярного кислорода - в табл.5. Из таблицы 5 видно, что распад **3** с образованием **4** и молекулярного кислорода весьма благоприятен.

Таким образом, теоретический расчет полностью подтверждает экспериментальные данные, описанные в главе 3, параграфе 2.

Таблица 1

| Structure                      | 6-31G *        |          |                        |                        | 6-311++G **    | Solv.  |
|--------------------------------|----------------|----------|------------------------|------------------------|----------------|--------|
|                                | E <sub>0</sub> | ZPE      | $\Delta H(\text{gas})$ | $\Delta G(\text{gas})$ |                |        |
| <sup>1</sup> O <sub>2</sub>    | -150.320042083 | 0.003780 | 0.007087               | -0.016199              | -150.3706663   | 2.58   |
| H <sub>2</sub> O               | -76.4089532    | 0.021160 | 0.024939               | 0.002838               | -76.458418     | -7.66  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | -700.2030549   | 0.038215 | 0.04488                | 0.009743               | -700.338813    | -26.98 |
| <sup>1</sup> [1]               | -3452.061948   | 0.040319 | 0.055195               | -0.006325              | -3452.4627379  | 5.87   |
| <sup>1</sup> [2]               | -3452.0621863  | 0.040343 | 0.055179               | -0.005542              | -3452.4624474  | 7.00   |
| <sup>1</sup> [3]               | -3452.0632216  | 0.039174 | 0.053807               | -0.002167              | -3452.46323898 | 1.61   |
| <sup>3</sup> [3]               | -3452.0639464  | 0.039137 | 0.053773               | -0.003228              | -3452.36805    | 3.98   |
| <sup>5</sup> [4]               | -3301.7762053  | 0.032988 | 0.044821               | -0.005728              | -3302.1357041  | -7.42  |

Таблица 2

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $^1\text{O}_2$ | $E_0 = -150.3706663 + 0.003780 = -150.367$<br>$\Delta H_{298} = -150.3706663 + 0.007087 = -150.364$<br>$\Delta G_{298} = -150.3706663 + -0.016199 = -150.387$<br>$\Delta G_{298}(\text{solv}) = -150.387 + 0.0041 = -150.383$                                              |
| $^1[1]$        | $E_0 = -3452.462738 + 0.040319 = -3452.422419$<br>$\Delta H_{298} = -3452.462738 + 0.055195 = -3452.407543$<br>$\Delta G_{298} = -3452.462738 + (-0.006325) = -3452.469063$<br>$\Delta G_{298}(\text{solv}) = -3452.462738 + (-0.006325) + 0.0094 = -3452.459663$          |
| $^1[2]$        | $E_0 = -3452.462447 + 0.040343 = -3452.422104$<br>$\Delta H_{298} = -3452.462447 + 0.055179 = -3452.407268$<br>$\Delta G_{298} = -3452.462447 + (-0.005542) = -3452.467989$<br>$\Delta G_{298}(\text{solv}) = -3452.462447 + (-0.005542) + 0.0112 = -3452.456789$          |
| $^1[3]$        | $E_0 = -3452.46323898 + 0.039174 = -3452.424065$<br>$\Delta H_{298} = -3452.46323898 + 0.053807 = -3452.409432$<br>$\Delta G_{298} = -3452.46323898 + (-0.002167) = -3452.465406$<br>$\Delta G_{298}(\text{solv}) = -3452.46323898 + (-0.002167) + 0.002566 = -3452.46284$ |
| $^5[4]$        | $E_0 = -3302.1357041 + 0.032988 = -3302.102716$<br>$\Delta H_{298} = -3302.1357041 + 0.044821 = -3302.0909$<br>$\Delta G_{298} = -3302.1354041 + (-0.005728) = -3302.141432$<br>$\Delta G_{298}(\text{solv}) = -3302.1357041 + (-0.005728) + (-0.01182) = -3302.153252$    |

Таблица 3

| X                               | Kp                                 |                                    | $\Delta X_{\text{реакции}}, \text{ В}$<br>Hartree | $\Delta X_{\text{реакции}}, \text{ В}$<br>ккал/моль |
|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|                                 | $^1[1]$                            | $^1[3]$                            |                                                   |                                                     |
|                                 | $\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{S}$ | $\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{S}$ |                                                   |                                                     |
| $\Delta E_0$                    | -3452.422419                       | -3452.424065                       | -0.001646                                         | -1.03288                                            |
| $\Delta H_{298}$                | -3452.407543                       | -3452.409432                       | -0.001889                                         | -1.18537                                            |
| $\Delta G_{298}, (\text{Solv})$ | -3452.459663                       | -3452.462840                       | -0.003177                                         | -1.99360                                            |

Таблица 4

| X                              | Kp                                            |                                               | $\Delta X_{\text{реакции}}, \text{ В}$ | $\Delta X_{\text{реакции}}, \text{ В}$ |
|--------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|                                | $^1[2]$<br>$\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{S}$ | $^1[3]$<br>$\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{S}$ | Hartree                                | ккал/моль                              |
| $\Delta E_0$                   | -3452.422204                                  | -3452.424065                                  | -0.001861                              | -1.678                                 |
| $\Delta H_{298}$               | -3452.407268                                  | -3452.409432                                  | -0.002164                              | -1.358                                 |
| $\Delta G_{298,(\text{Solv})}$ | -3452.456789                                  | -3452.46284                                   | -0.006051                              | -3.797                                 |

Таблица 5

| Y                              | Kp                                          |                                          |                  | $\Delta Y_{\text{реакции}}, \text{ В}$ | $\Delta Y_{\text{реакции}}, \text{ В}$ |
|--------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|                                | $[3]$<br>$\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{S}$ | $[4]$<br>$\text{Mn}_2\text{O}_8\text{S}$ | + O <sub>2</sub> | Hartree                                | ккал/моль                              |
| $\Delta E_0$                   | -3452.424065                                | -3302.102716                             | -150.367         | -0.045651                              | -28.6464                               |
| $\Delta H_{298}$               | -3452.409432                                | -3302.090900                             | -150.364         | -0.045468                              | -28.5316                               |
| $\Delta G_{298,(\text{Solv})}$ | -3452.462840                                | -3302.153252                             | -150.383         | -0.073412                              | -46.0667<br>Kp=6.34·10 <sup>33</sup>   |

### § 3. Многоэлектронное окисление воды перманганатом калия в 12M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Механизм восстановления соединений Mn(VII), как уже было показано в предыдущих главах, сильно зависит от концентрации кислоты в реакционной смеси[73]. Кластеры марганца (VII), образующиеся в концентрированной серной кислоте, могут лишь распадаться по мономолекулярному закону с выделением кислорода, вовсе не окисляя молекулу воды, как было показано в §2 и §3. При переходе к разбавленным сернокислым растворам в восстановлении Mn(VII) принимают участие молекулы воды. В зависимости от

кислотности реакционной среды скорость восстановления перманганата меняется, достигая максимума при  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 12$  моль/л [73]. Последующее снижение скорости восстановления перманганата с ростом  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  объясняется тем, что активность воды в этих средах уменьшается [127].

Мы изучили кинетику реакции окисления воды и продукты, образующиеся при восстановлении перманганата в этой среде. Оптический спектр поглощения  $\text{KMnO}_4$  в 12 молярной серной кислоте похож на спектр перманганата калия в концентрированной серной кислоте, приведенный на рис.15, только имеется небольшой (примерно 5 нм) батохромный сдвиг. Цвет раствора, однако, из зеленого переходит в красно – бурый. Красную окраску раствору придают, очевидно, молекулы  $\text{HMnO}_4$ , поскольку половина всего  $\text{Mn(VII)}$  в 12 молярной серной кислоте присутствует в этой форме [123,127] (рис.16). Кинетика восстановления перманганата калия в 12 молярной кислоте сильно отличается от экспоненциального распада в 18 молярной серной кислоте. При высоких температурах и низких концентрациях перманганата кинетика расхождения окислителя экспоненциальная, как и термостимулированный распад  $\text{KMnO}_4$  в концентрированной серной кислоте, тогда как при низких (до 50 °C) температурах и относительно высоких  $[\text{KMnO}_4]$  (от 0.005 до 0.05 моль/л) процесс не подчиняется кинетическому закону первого порядка. Наблюдаемая кинетика в этом случае хорошо описывается уравнением для многоэлектронного окисления воды в координационной сфере активного кластера, состоящего из двух кинетически независимых окислителей, т.е. из двух биядерных комплексов  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$  [132], (как мы убедились в независимых опытах, реакционными частицами моноядерные комплексы не являются). Вместо этого кинетическая кривая расхождения  $\text{Mn(VII)}$  (рис.20, кривая 1) имеет линейную анаморфозу (рис.20, прямая 2)  $\Psi(x) = 8 \cdot k_0 \cdot t + \text{const}$ , характерную для

внутрикластерного коллективного процесса в активном кластере, содержащем два кинетически независимых окислителя при константе равновесия  $K = 1$  (см. экспериментальную часть). Значит, активный кластер является тетраядерным кластером  $Mn(VII)$ , поскольку кинетически независимый окислитель в этом случае сам является биядерным комплексом  $(MnO_3)_2SO_4$ . Из линейной анаморфозы 2 на рис.20 нетрудно определить тангенс угла наклона, который равен  $8k_0$ , и, соответственно  $k_0 = 0.005 \text{ с}^{-1}$ . Это и есть константа скорости распада тетраядерного кластера на продукты – 2 молекулы озона и  $Mn_4^{IV}$ .

При спектрофотометрическом изучении кинетики восстановления 0.05 молярных растворов  $KMnO_4$  в 12 молярной серной кислоте была определена энергия активации процесса  $E_a = 17 \pm 2$  ккал/моль при температурах процесса ниже  $50^\circ C$ . Однако при температурах выше  $70^\circ C$  в этих же растворах наблюдаемая энергия активации, определенная по константам скорости реакции первого порядка, значительно выше ( $27 \pm 2$  ккал/моль) (рис.21). Все это мы связываем с диссоциацией реакционноспособных кластеров марганца (тетрамеры  $[(MnO_3)_2SO_4]_2$ ), в координационной сфере которых, очевидно, и осуществляется многоэлектронное окисление воды, в их менее активные фрагменты  $((MnO_3)_2SO_4)$  при повышении температуры. Для исключения небольшого индукционного периода, связанного с прогревом (в течение примерно 1 минуты) раствора в рабочей кювете, смешивали необходимые количества кислоты и водного раствора перманганата. В зависимости от соотношения компонентов раствор в течение 1 – 2 секунд сам нагревался до определенной температуры, затем немедленно впрыскивался в термостатированную при этой же температуре кювету, которая расположена в спектрофотометре.

Начальная скорость восстановления перманганата возрастает нелинейно с ростом  $[KMnO_4]_0$  (рис.22), и при  $T = 75^\circ C$  хорошо описывается уравнением  $w_0 = 6,5 \cdot 10^{-4} [KMnO_4]_0 + 0.168 [KMnO_4]_0^2$



(кривая 1 на рис. 22). Линейная анаморфоза зависимости начальной скорости процесса от начальной концентрации окислителя в координатах ( $w_0/[KMnO_4]_0$ ,  $[KMnO_4]_0$ ) представлена прямой 2 на рис.22. Детальный механизм формирования продуктов окисления воды может быть выявлен, если известна кинетика образования как Mn(IV), так и Mn(III) при восстановлении Mn(VII). Марганец в других степенях окисления, например марганец(II), в условиях наших опытов в растворе не присутствует.

Для определения в ходе процесса концентраций Mn(IV) и Mn(III) следили за кинетикой восстановления Mn(VII) и накопления продуктов при  $\lambda = 517$  нм, где коэффициенты экстинкции Mn(IV) и Mn(III) равны друг другу ( $\epsilon^{IV} = \epsilon^{III} = 175 - 195$  л/моль·см в зависимости от температуры реакции). Таким образом, на этой длине волны были определены как  $[Mn(VII)]$  с  $\epsilon^{VII} = 540$  л/моль·см, так и суммарная концентрация Mn(IV) и Mn(III). Для раздельного определения концентраций Mn(IV) и Mn(III) анализировалась кинетика изменения оптической плотности  $D$  при  $\lambda = 417$  нм. Так как сумма концентраций продуктов в разные моменты реакции уже известна из данных при  $\lambda = 517$  нм, то легко было определить сами концентрации с учетом всех коэффициентов экстинкции при  $\lambda = 417$  нм:  $\epsilon^{VII} = 410$ ,  $\epsilon^{IV} = 820$  и  $\epsilon^{III} = 124$  л/моль·см, которые были определены в независимых опытах.

Кинетические кривые расходования Mn(VII) и образования Mn(IV) и Mn(III) в различных условиях проведения экспериментов приведены на рис.23-24. Видно, например, что при 75 °C перманганат расходуется в основном за 10 – 15 минут, и далее образовавшийся при восстановлении Mn(VII) Mn(IV) превращается далее в Mn(III) (в течение  $\sim 1$  ч). При низких температурах ( $< 50$  °C) восстановление Mn(VII) идет только до Mn(IV). Дальнейшего восстановления до Mn(III) не происходит. Следует отметить, что стандартный

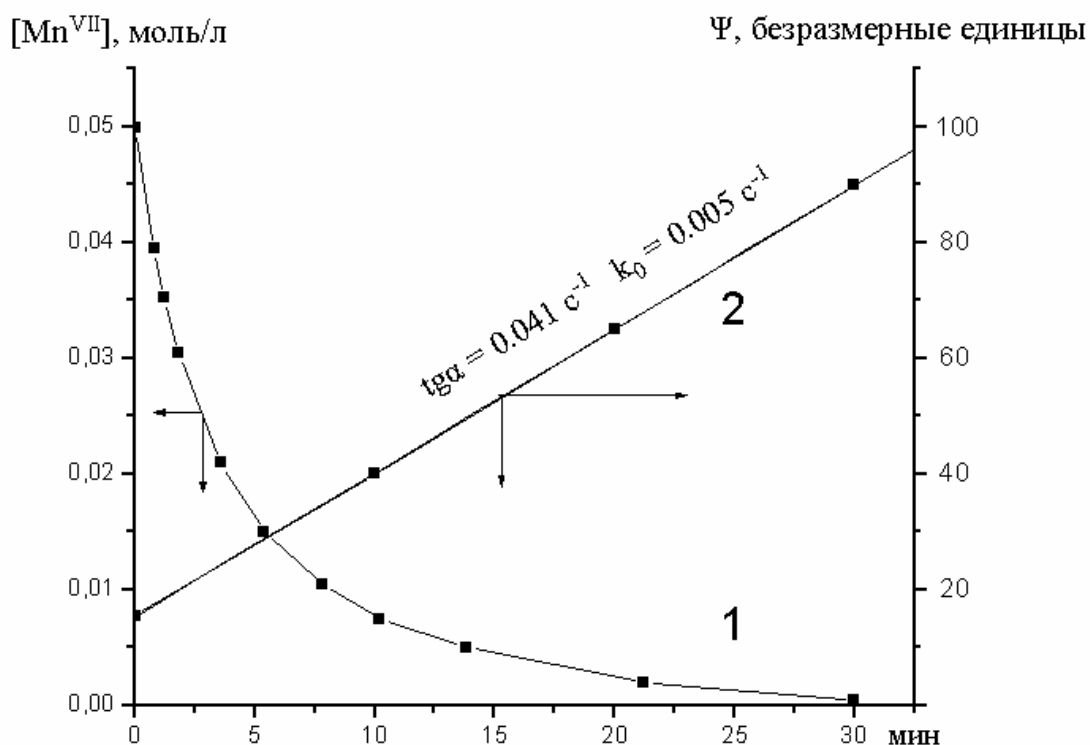


Рис.20. Кинетика расщедования  $\text{Mn}^{\text{VII}}(1)$  при  $48^{\circ}\text{C}$  и ее линейная анаморфоза (2) в координатах  $(\psi, t)$  гибели окислителей  $\text{Ox}$  в координационной сфере димерного комплекса  $(\text{Ox})_2$  при  $K = 1$ .

$$\Psi(x) = 8k_0t + 11.93, \text{ где}$$

$$\Psi = x^{-1} \{ 1 + 4(\alpha - \beta)^{-1} [(\alpha - x)(x - \beta)]^{1/2} \} + 8(\alpha - \beta)^{-1} \arctg[(x - \beta)/(\alpha - x)]^{1/2} + 6 \ln \{ ((x - \beta)^{1/2} + [\beta / \alpha(x - \alpha)]^{1/2}) / ((x - \beta)^{1/2} + [\beta / \alpha(x - \alpha)]^{1/2}) \} 1/x \},$$

$$\alpha = 1.07735,$$

$$\beta = -0.07735,$$

$(1-x)$  – степень превращения окислителя  $\text{Ox}$ .

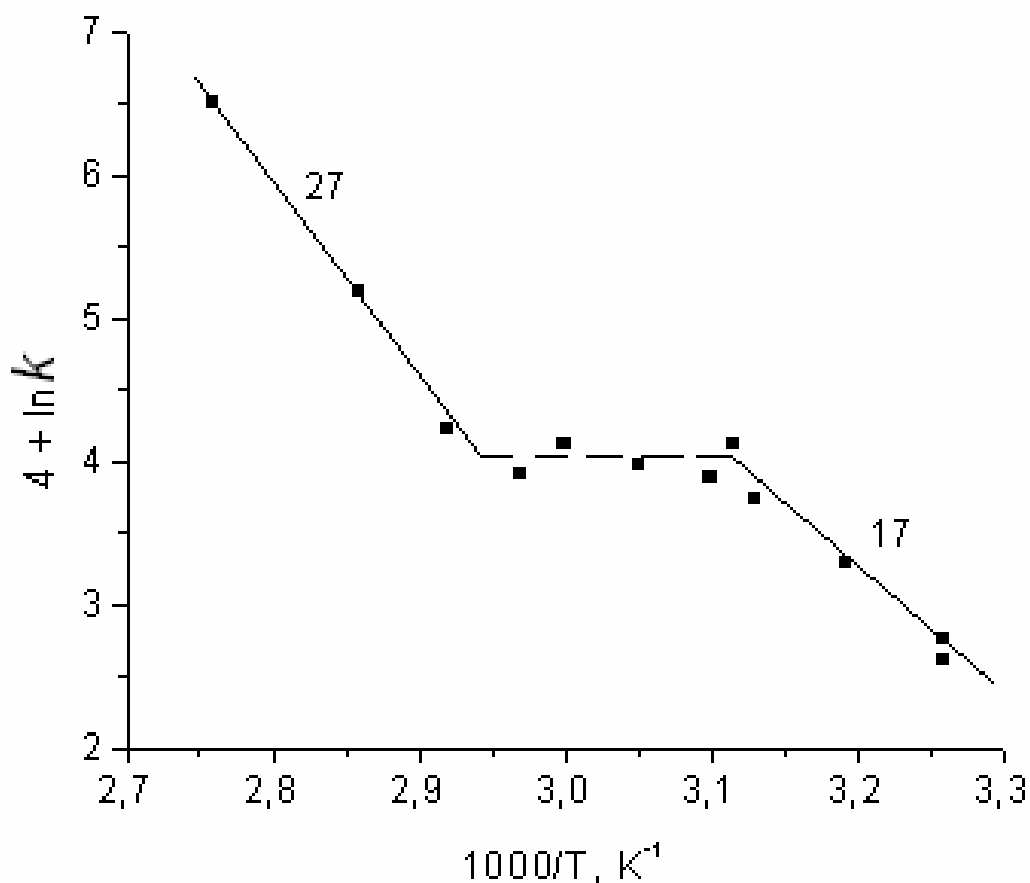


Рис.21. Температурная зависимость константы скорости реакции восстановления  $KMnO_4$  в аррениусовских координатах.  $[KMnO_4]_0 = 0,05$  М,  $[H_2SO_4] = 12$  М.

окислительно-восстановительный потенциал пары  $Mn(VII)/MnO_2$  (1.69 В) заметно больше, чем для пары  $Mn(VII)/Mn(III)$  (1.51 В) [1], Параллельно с хорошо изученным четырехэлектронным окислением воды до молекулярного кислорода [82-85] по реакции



$Mn(VII) \longrightarrow Mn(III) + O_2$  осуществляется также процесс шестиэлектронного окисления воды до озона



$Mn(VII) \longrightarrow Mn(IV) + O_3$ . Вклад этого канала (т.е. трехэлектронного восстановления  $Mn^{7+} + 3e \longrightarrow Mn^{4+}$  каждого из нескольких соединений  $Mn(VII)$ , входящих в состав активного кластера, назовем его

(«озоновым» вкладом) в восстановление Mn(VII) возрастает при увеличении  $[\text{KMnO}_4]_0$ . Если при  $[\text{Mn(VII)}] = 0.002$  моль/л этот вклад соответствует менее, чем 20%, то при  $[\text{Mn(VII)}] = 0.05$  моль/л, наоборот, «озоновый» канал превышает 80%, хотя и «кислородный» канал

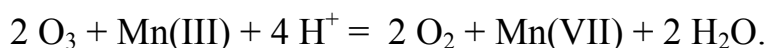


(Mn(VII)  $\longrightarrow$  Mn(III) + O<sub>2</sub>) при этом возрастает по абсолютной величине.

Непосредственно трехэлектронное окисление воды до HO<sub>2</sub> одним кластером исключено, т.к. при восстановлении перманганата калия свободные радикалы не образуются [82]. Это было доказано осуществлением реакции в присутствии ловушек радикалов. Двухэлектронное окисление воды до пероксида водорода также не имеет места [82]. Следовательно, наблюдаемый процесс Mn(VII)  $\longrightarrow$  Mn(IV) можно связать с шестиэлектронным окислением воды до озона в координационной сфере кластера Mn<sub>n</sub>(VII) («озоновый» маршрут окисления воды):

$(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Mn}_2(\text{IV})\text{SO}_4 + \text{O}_3$  в случае биядерного комплекса, либо  $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2 \longrightarrow [\text{Mn}_2(\text{IV})\text{SO}_4]_2 + 2 \text{O}_3$ , или, возможно,  $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2 \longrightarrow [(\text{MnO}_3)\text{Mn}(\text{IV})\text{SO}_4]_2 + \text{O}_3$  в случае тетраядерного кластера. В этих реакциях не показаны три, шесть и т.д. молекул воды, которые окисляются до O<sub>3</sub>, 2O<sub>3</sub> и т.д. Кинетика выделения озона приведена на (рис. 25). Однако полученное количество озона весьма незначительно по сравнению с количеством восстановленного перманганата калия и плохо воспроизводимо. В лучшем случае при восстановлении 0.05 молярного KMnO<sub>4</sub> при 30 °C было получено около 5.7% от ожидаемого по кинетическим данным. Это связано с тем, что основная масса образовавшегося при окислении воды озона каталитически разлагается еще в растворе до кислорода в присутствии соединений марганца. Ведь известно, что наиболее активным

промышленным катализатором распада озона является гопкалит [133,134], более чем на 50% состоящий из окислов марганца. Такие катализаторы образуются также в стеклянных трубках, по которым озон поступает в сосуд с индикаторным раствором KI (рис.10), при разложении на стенках трубок  $\text{HMnO}_4$ , выносимого из раствора потоком аргона. Кроме того, озон является сильнейшим окислителем ( $E^\circ (\text{O}_3/\text{O}_2) = 2.07 \text{ В}$ ), уступающим только фтору и некоторым другим окислителям, и в кислой среде окисляет соединения марганца до иона перманганата [122]. «Провал» на кинетической кривой выхода  $\text{Mn(III)}$  (кривая 3 на рис.23) связан, очевидно, с окислением части образующегося  $\text{Mn(III)}$  озоном:



То, что в действительности образуются значительно большие количества озона, чем мы определяем по количеству окисленного йодида, показывает следующее наблюдение. При очень осторожном нагревании над газовой горелкой пробирки с несколькими миллилитрами 0.1 молярного сернокислотного раствора перманганата над поверхностью раствора можно наблюдать вспышки выделяющегося газа. Если учесть тот факт, что самовоспламенение озона в кислороде, азоте и аргоне возможно только при содержании озона 48% весовых и выше [135], то наблюдаемые вспышки указывают на образование значительно больших количеств озона, чем приводимая выше цифра в 5.7%, определяемых в индикаторной кювете по количеству окисленного йодид – иона. Биномиальная зависимость начальной скорости  $W_0$  от концентрации перманганата показывает, что реакционноспособные комплексы марганца(VII) (вероятнее всего,  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ ) с ростом концентрации перманганата димеризуются далее в тетраядерные комплексы  $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2$ , которые реагируют с водой еще энергичнее, чем  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ , расходуясь экспоненциально.

Мономолекулярное восстановление биядерного комплекса показывает, что в этих условиях именно этот комплекс является реакционноспособным. В отличие от термического распада перманганата в концентрированной серной кислоте, где возможен только мономолекулярный распад самого комплекса  $\text{Mn(VII)}$ , при взаимодействии с водой кинетика расходования окислителя при повышенных концентрациях уже не подчиняется кинетическому закону мономолекулярной реакции. Этому закону восстановление  $\text{Mn(VII)}$  подчиняется лишь при низких  $[\text{Mn(VII)}]$  и высоких температурах. Кинетика расходования окислителя при высоких  $[\text{Mn(VII)}]$  хорошо описывается уравнением, полученным для распада димера, составленного из двух кинетически независимых частиц [132,136]. Такое поведение согласуется с “концертным”

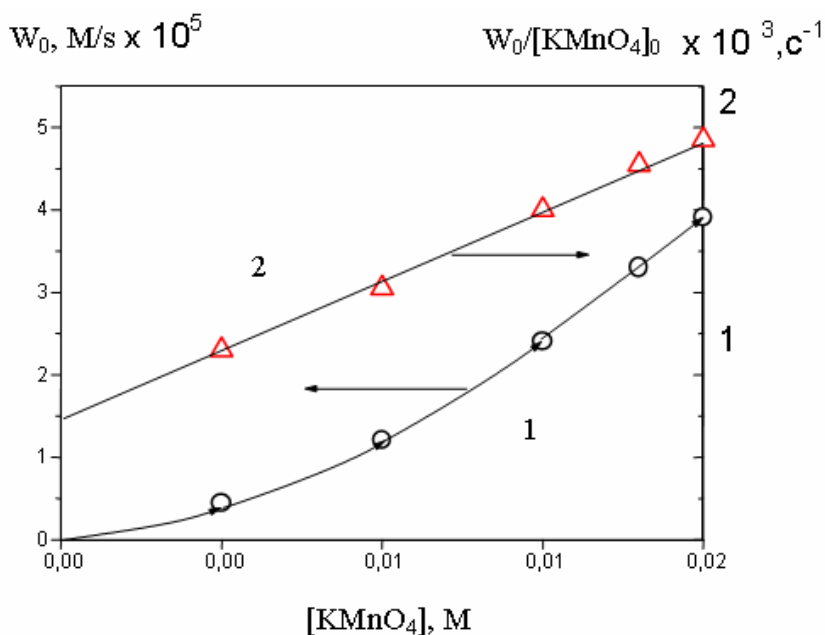


Рис.22. Зависимость начальной скорости процесса от концентрации перманганата калия (1) и ее линейная анаморфоза (2) в координатах  $(W_0/[\text{KMnO}_4]_0, [\text{KMnO}_4])$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 12$  моль/л; температура процесса  $78^\circ\text{C}$ .

многоэлектронным окислением воды в координационной сфере димерного кластера  $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2$ , образованного из двух биядерных

комплексов марганца  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$  [132,136]. Поскольку образование озона на мооядерном комплексе  $\text{Mn(VII)}$  термодинамически запрещено (о.в. потенциал пары  $\text{Mn(VII)/Mn(I)}$  значительно ниже необходимых для этого 1.51 В), шестиэлектронное окисление воды возможно только в координационной сфере би- или полиядерного кластера  $\text{Mn(VII)}$ , как обсуждалось выше. Мы определили число  $n$  кинетически независимых молекул окислителя в реакционноспособном кластере, окисляющем воду до озона при высокой концентрации перманганата (0.05 моль/л), когда вклад 6-электронного окисления воды значительно выше кислородного канала восстановления  $\text{Mn(VII)}$ . Для этого из кинетической кривой, аналогичной кривой 1 на рис.20, были определены скорости процесса и построена фазовая траектория [132] в безразмерных координатах  $\{w/w_0, x = [\text{Mn(VII)}]/[\text{Mn(VII)}]_0\}$  (рис.26). Первая производная безразмерной скорости по глубине превращения окислителя в начале процесса ( $x = 1$ ) равна числу кинетически независимых окислителей  $n$ , входящих в состав реакционноспособного кластера [132,136]. В нашем случае  $n = 2$  (рис.26), т.е. окисление воды осуществляется в координационной сфере кластера  $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2$ , состоящего из двух биядерных комплексов  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ . Эти комплексы являются кинетически независимыми окислителями. Отметим, что кинетика выделения кислорода в газовую фазу также описывается аналогичной фазовой траекторией. Число молекул  $\text{O}_2$ , выделяющихся при распаде активного кластера, в зависимости от условий опыта могло достигать значения  $n = 6$ . Фазовая траектория процесса восстановления  $\text{Mn(VII)}$  при низкой  $[\text{KMnO}_4] = 0.002$  моль/л показывает, что реакционноспособный кластер в этом случае состоит всего из одного кинетически независимого окислителя, а именно, из  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ . В этом биядерном комплексе происходит шестиэлектронное окисление трех координированных молекул воды до озона.

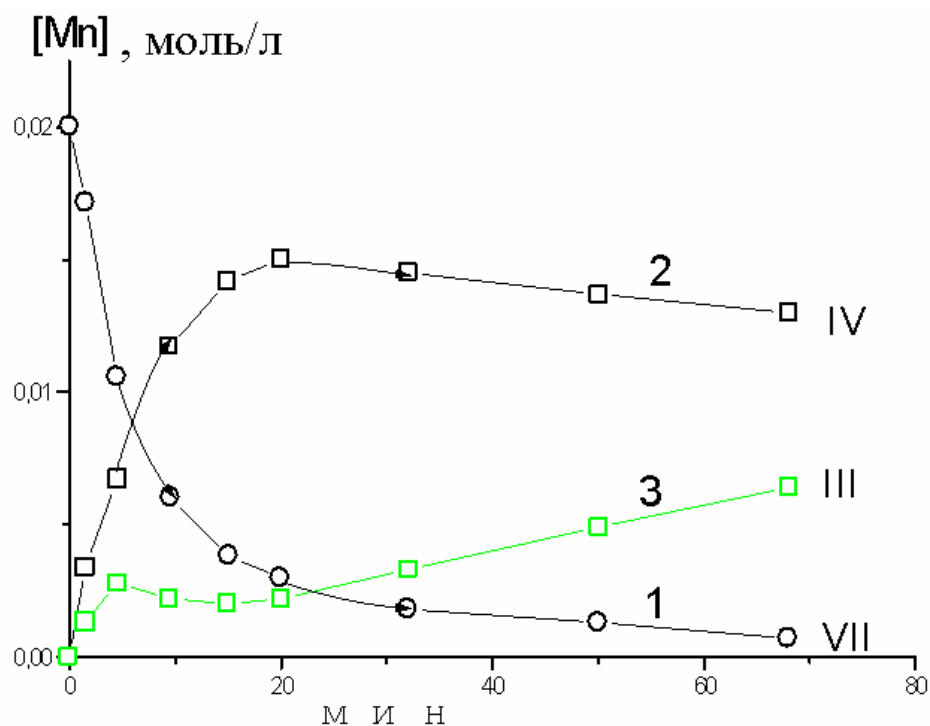


Рис.23. Восстановление 0,02 молярного раствора перманганата калийной серной кислоте (1) и накопление соединений  $Mn(III)$ (3) и  $Mn(IV)$ (2) при 64°C.

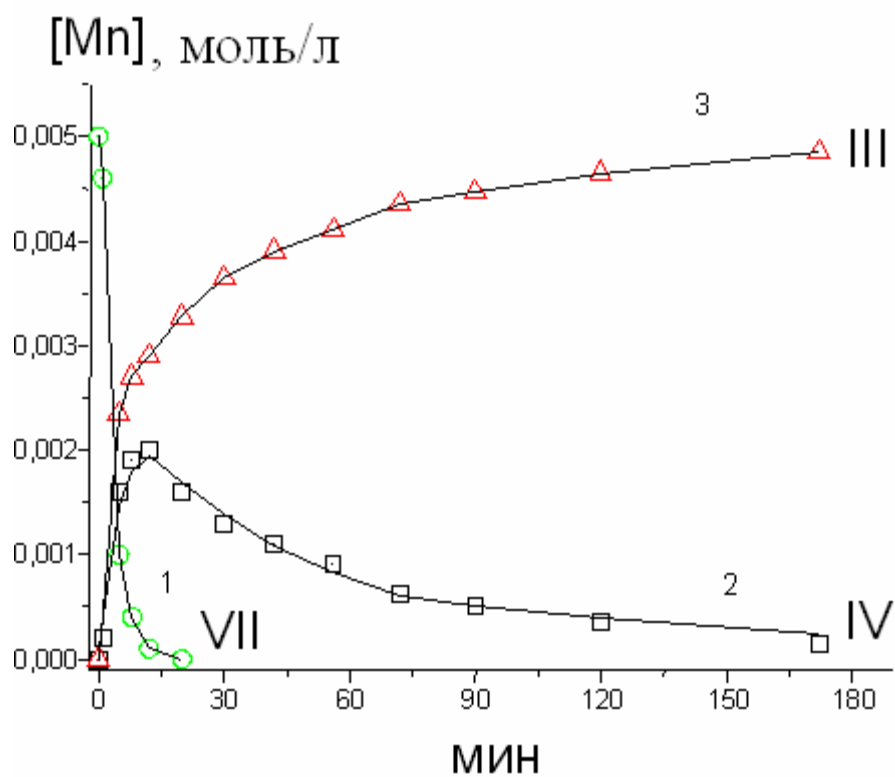


Рис.24. Восстановление 0,005 молярного раствора перманганата калия в 12 молярной серной кислоте (1) и накопление соединений  $Mn(III)$ (3) и  $Mn(IV)$ (2) при 75°C.



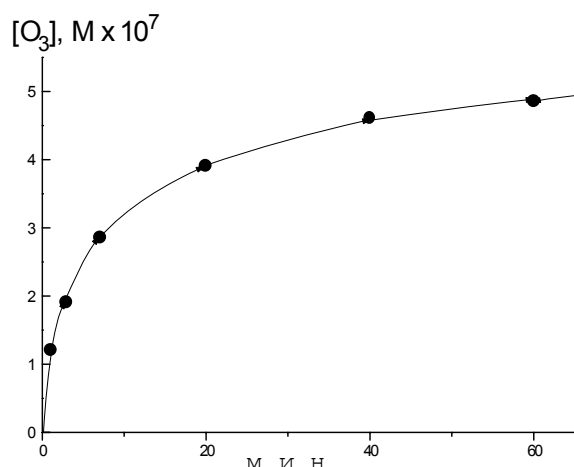
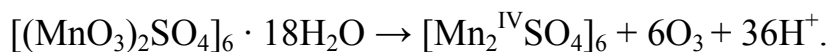


Рис.25. Кинетика выделения озона из 0,05 молярного раствора перманганата калия в 12 молярной серной кислоте при 60<sup>0</sup>С. Реакционный объем смеси 13 мл.

Однако, при высокой концентрации  $[\text{Mn(VII)}] = 0,1$  моль/л и низкой температуре опыта число выделяющихся молекул озона может достигать значения  $n = 6$ . Это значит, что распадается значительно более крупный кластер  $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_6$ , представляющий собой гексамер кинетически независимого окислителя  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ . В координационной сфере этого гексамера (додекаядерного кластера марганца) окисляются одновременно 18 молекул воды, и при этом в среду выделяется 36 протонов:



При образовании двух молекул  $\text{O}_3$  на тетрамере  $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2$  Свободная энергия Гиббса процесса  $\Delta G^0 = -nF(E_1^0 - E_2^0) = -12 \cdot 23,06 \cdot (1,69 - 1,51) = -49,8$  ккал/моль оказывается вдвое больше, чем образование одной молекулы  $\text{O}_3$  в координационной сфере димера  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ . Поэтому, в соответствии с правилом Бренстеда-Поляни-Семенова, следует ожидать снижения энергии активации примерно на

$\alpha \cdot 25$  ккал/моль, т.е. на 12,5 ккал/моль при  $\alpha = 0,5$ . Экспериментально наблюдается снижение энергии активации на 10 ккал/моль, с 27 ккал/моль до 17 ккал/моль (рис.21).

Можно думать, что в «кислородном» канале восстановления кластеров марганца при высоких концентрациях Mn(VII) более эффективно восьмиелектронное окисление до  $O_4$  (димоль, димер кислорода, оксозон), чем четырехэлектронное образование  $O_2$ . Здесь кроме всего прочего нет необходимости преодолевать спиновый запрет при образовании из двух молекул воды молекулы кислорода в основном триплетном состоянии  $X^3\Sigma_g^-$  и получать молекулу кислорода в синглетном возбужденном состоянии  $a^1\Delta_g$ , что примерно на 1 эВ менее выгодно. Для доказательства такого механизма окисления воды до оксозона необходимы дополнительные экспериментальные данные. Пока же мы будем говорить о четырехэлектронном и шестиелектронном каналах окисления воды, подразумевая получающиеся молекулярные продукты кислород и озон (при восьмиелектронном окислении воды  $O_4$  сразу после образования в течение  $10^{-12}$  с [137] превращается в молекулярный кислород, как и большая часть получающегося озона).

Таким образом, в растворах серной кислоты перманганат калия окисляет воду по двум многоэлектронным маршрутам: а) четырехэлектронное окисление воды до кислорода (или нескольких молекул  $O_2$ ), б) шестиелектронное окисление воды до озона (или нескольких молекул озона). Эти “концертные” процессы [3] протекают в координационных сферах двоядерных, четырехъядерных и более крупных кластеров Mn(VII),  $(MnO_3)_2SO_4$  и  $[(MnO_3)_2SO_4]_n$ , где  $n = 2 - 6$  соответственно.

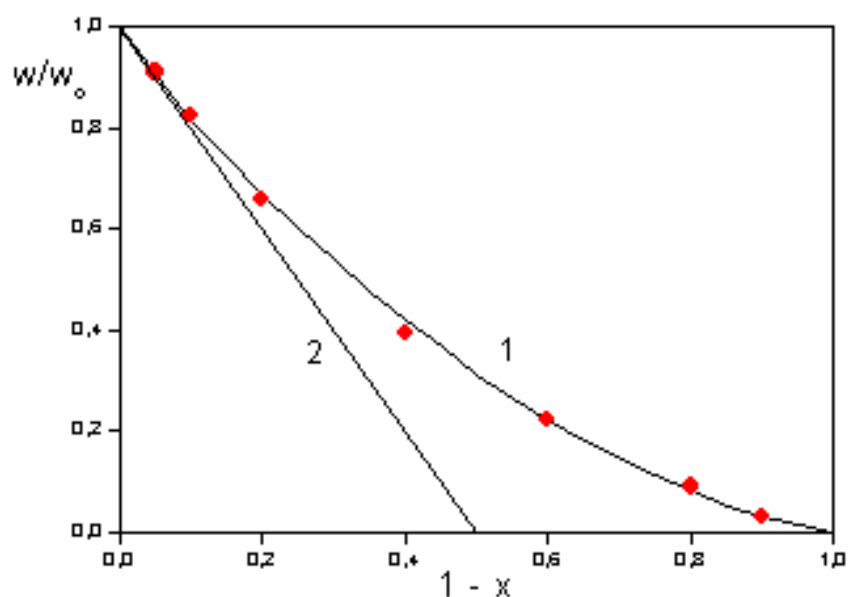


Рис.26. Фазовая траектория процесса восстановления 0,05 молярного перманганата калия в 12 молярной серной кислоте при 48<sup>0</sup>С.

#### § 4.Выводы по главе III.

Восстановление растворов перманганата калия в концентрированной серной кислоте, где отсутствует вода, возможно только при повышенных температурах и связано с образованием молекулы кислорода и соединений Mn(III) (Распад молекулы).

В разбавленных растворах серной кислоты соединения Mn(VII) восстанавливаются водой, причем в зависимости от условий эксперимента могут осуществляться различные маршруты процесса. При низких концентрациях Mn(VII) и высоких температурах осуществляется только четырехэлектронное окисление воды до кислорода. При высоких концентрациях Mn(VII) и относительно низких температурах реакции возможны как четырехэлектронное, так и шестиэлектронное окисление воды до озона в координационных

сферах биядерного  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ , тетраядерного  $[(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2$  и более крупных кластеров, соответственно по реакциям:

- 1)  $6\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Mn(IV)} + 3\text{O}_2 + 12\text{H}^+$ ;
- 2)  $3\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn(IV)}_2\text{SO}_4 + \text{O}_3 + 12\text{H}^+$ ;
- 3)  $6\text{H}_2\text{O} \cdot [(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_2 \rightarrow (\text{Mn}_2^{\text{IV}}\text{SO}_4)_2 + 2\text{O}_3 + 12\text{H}^+$ ;
- 4)  $18\text{H}_2\text{O} \cdot [(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4]_6 \rightarrow (\text{Mn}_2^{\text{IV}}\text{SO}_4)_6 + 6\text{O}_3 + 36\text{H}^+$ .

Таким образом, соединения Mn(VII) в сернокислых растворах в различных экспериментальных условиях способны окислять воду многоэлектронно как до кислорода (или нескольких молекул кислорода), так и до озона (или нескольких молекул озона). Наши предшественники не заметили реакцию окисления воды до озона, поскольку он практически полностью расходуется в побочных реакциях. Правда, есть и такие предшественники, которые ухитрились не заметить даже образование кислорода [138].

#### Глава IV. ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ СУЛЬФАТОМ Mn(IV)

В 12 М СЕРНОЙ КИСЛОТЕ МНОГОЭЛЕКТРОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДЫ КРАСНЫМИ МОРСКИМИ ВОДОРОСЛЯМИ [139,140].

##### § 1. Фотостимулированное окисление воды комплексами Mn(IV) в 12 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Сернокислотные растворы Mn(IV) способны окислять воду как при нагревании, так и при освещении их светом при комнатной температуре. На рис.27. показано изменение спектров поглощения сернокислого раствора Mn(IV) при облучении его полным светом ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-1000. Видно, что в ходе облучения раствора соединения Mn(IV) исчезают, и вместо них появляются соединения Mn(III) – полоса поглощения при  $\lambda = 517$  нм возрастает. При этом из раствора выделяются газообразные кислород и озон. Эта же реакция окисления воды соединениями Mn(IV) может

быть осуществлена путем нагревания раствора до температур  $T$ , превышающих  $50^{\circ}\text{C}$ .

## § 2. Многоэлектронное термостимулированное окисление воды кластерами $\text{Mn(IV)}$ в $12\text{M H}_2\text{SO}_4$ .

Для выяснения сложного механизма действия ферментов существенное значение имеет исследование их простых функциональных химических моделей, выполняющих основные реакции природных катализаторов в значительно более контролируемых условиях [141]. В настоящем параграфе обсуждаются данные по кинетике и продуктам многоэлектронного окисления воды соединениями  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  в сернокислотных растворах – простейшей химической модели марганцевого кофактора оксидазы, которая окисляет воду в фотосистеме II (ФС II) природного фотосинтеза. Помимо выяснения некоторых деталей механизма действия ФС II в природе исследование модельных систем важно также для создания искусственных фотокаталитических преобразователей световой энергии в потенциальную энергию химических связей на основе реакции разложения воды на кислород и водород [142].

В результате изучения реакции окисления воды до кислорода сульфатом  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  в сернокислых растворах ранее было установлено [81-85], что этот сложный процесс осуществляется в координационных сферах би- или тетраядерных комплексов  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  без выхода в раствор промежуточных продуктов окисления воды ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}$  и  $\text{HO}_2$ -радикалы). Кинетическое поведение процесса в определенных условиях проведения опытов привело к выводу о шестиэлектронном окислении воды до озона [94], однако образование озона в этих опытах не было подтверждено экспериментально.

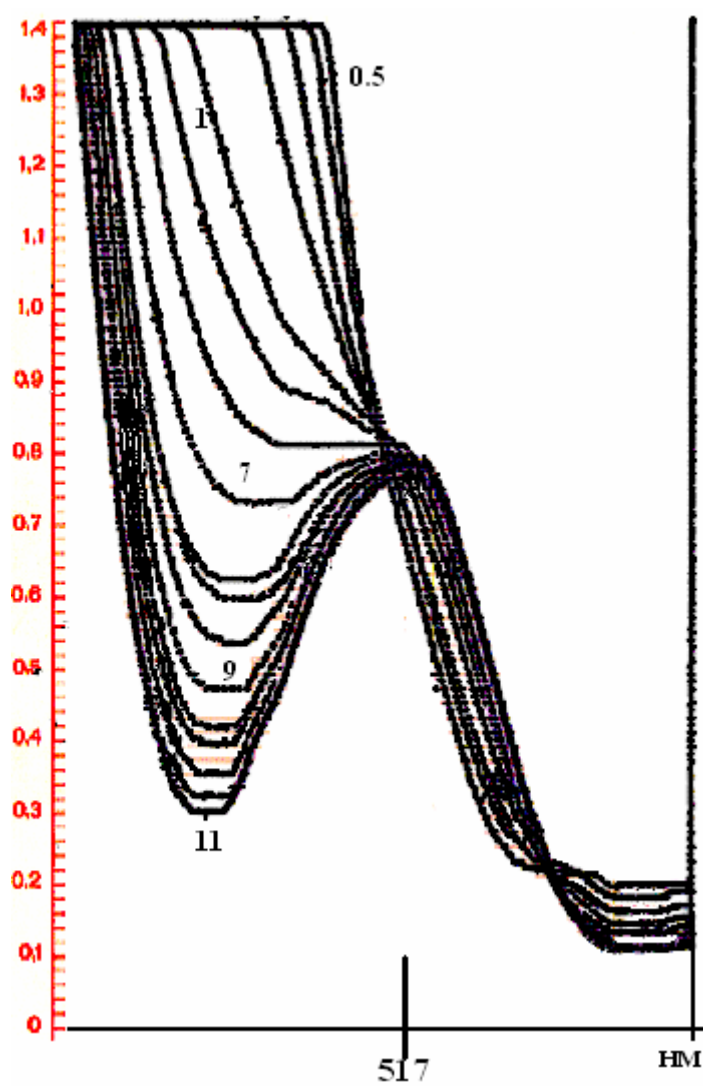


Рис.27. Фотостимулированное восстановление  $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$  в 12 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}] = 0,01\text{M}$  при облучении реакционной смеси полным светом лампы ДРШ-1000. Числа на кривых обозначают время облучения в часах. Т – комнатная.

Как видно из наглядного аналога диаграммы Фроста предложенного А.Е.Шиловым (рис.28.), термодинамического запрета на шестиэлектронное окисление воды до озона нет. Если учесть, что  $E^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$  в серной кислоте равен 1,64В, а  $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3) = 1.51\text{В}$ , то, в принципе, образование озона в модельной системе возможно в случае наличия в растворе кластеров  $\text{Mn}^{\text{IV}}_6$ , способных акцептировать шесть электронов с трех молекул воды.

Из литературы известно, что при низких концентрациях  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  (меньше 3 ммоль/л) и высоких температурах (85 – 100<sup>0</sup>С) окисление воды происходит в координационной сфере биядерного комплекса:



В этом случае каждый ион  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  выступает в качестве двухэлектронного окислителя (переход  $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ ), а сам биядерный комплекс является четырехэлектронным окислителем. Образующиеся в реакции соединения  $\text{Mn}^{\text{II}}$  быстро окисляются марганцем(IV) до  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , поскольку наличие двух изосбестических точек при 510 и 645 нм указывает на отсутствие в реакционной смеси заметных количеств иных соединений марганца, кроме  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  и  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Ясно, что биядерный комплекс  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2$ , являющийся четырехэлектронным окислителем, не способен генерировать озон – продукт шестиэлектронного окисления воды. Чтобы получить озон, необходимо использовать более высокие концентрации  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , когда становится возможным образование более крупных кластеров марганца, чем биядерный комплекс  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2$ . Поиск продуктов окисления воды, отличных от кислорода, был проведен в 12 молярной серной кислоте, т.е. в той же среде, где скорость восстановления перманганата калия максимальна.

На рис.29. приведены оптические спектры поглощения раствора в ходе реакций восстановления  $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ . На рис.30. приведены кинетические кривые накопления  $\text{Mn}^{\text{III}}$  при восстановлении  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  (кривая 1) и образования озона (кривая 2) при высокой концентрации марганца (0.05 моль/л) и высокой температуре 82 °С. Анализ кривой расходования окислителя  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  на фазовой плоскости показывает, что реакционноспособный кластер является тримером из кинетически

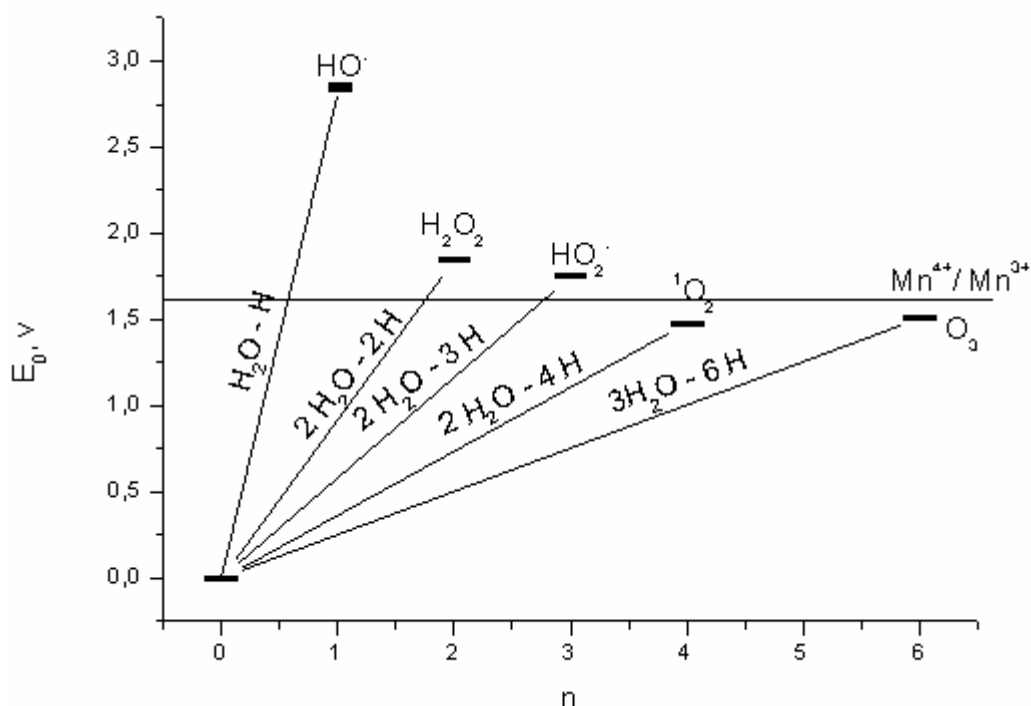


Рис.28. Диаграмма А.Е.Шилова для окисления воды соединениями  $\text{Mn}(\text{IV})$  при  $\text{pH} = -1$  и  $T = 82^\circ\text{C}$ .

независимых молекул окислителя  $\text{Ox}$ .

Чтобы выяснить кинетическое поведение коллективного многоэлектронного процесса, осуществляемого в координационной сфере тримерного кластера  $\text{Ox}_3$ , рассмотрим идеализированную схему процесса. Пусть практически весь окислитель  $\text{Ox}$  включен в состав тримерных кластеров. В эти активные кластеры  $\text{Ox}_3$  в ходе процесса могут входить продукты восстановления  $\text{Ox}$ , которые мы обозначим  $\text{Red}$ . Тогда полная система в определенный момент реакции будет состоять из ансамбля тримеров  $\text{Ox}_3$ ,  $\text{Ox}_2\text{Red}$ ,  $\text{OxRed}_2$  и  $\text{Red}_3$ , причем в



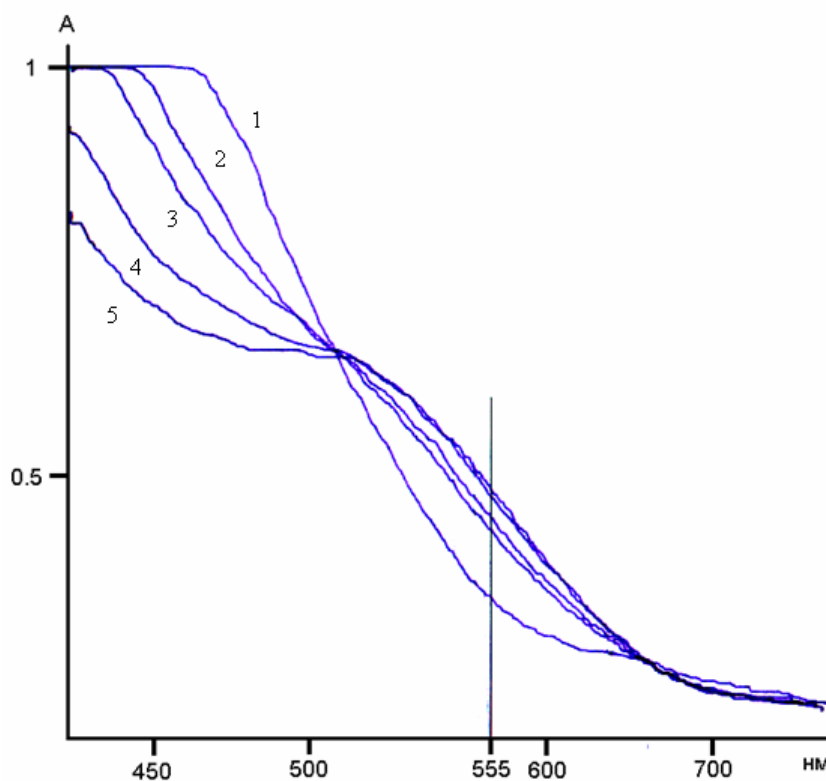


Рис.29. Изменение спектра поглощения реакционной смеси при восстановлении  $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ . Температура процесса  $81^\circ\text{C}$ , в 12М серной кислоте,  $[\text{Mn(IV)}] = 0,05$  моль/л.

начале процесса присутствуют только активные кластеры  $\text{Ox}_3$ , тогда как в конце реакции остаются только неактивные кластеры. В зависимости от глубины превращения концентрация кластеров  $\text{Ox}_3$  закономерно изменяется (остальные три тримерных кластера, включающие в свой состав хотя бы одну молекулу Red, согласно нашей схеме не могут осуществить рассматриваемый многоэлектронный процесс из-за отсутствия необходимого числа окислительных эквивалентов, т.е. трех  $\text{Ox}$ ). Для определения концентрации кластеров  $\text{Ox}_3$  в определенный момент реакции рассмотрим систему необходимых уравнений. Обозначим мольную долю окислителя  $\text{Ox}$  буквой  $x$ , т.е.  $x = [\text{Ox}] / ([\text{Ox}] + [\text{Red}])$ , тогда мольная доля продукта восстановления  $\text{Ox}$  будет равна  $(1 - x) = [\text{Red}] / ([\text{Ox}] + [\text{Red}])$ . Предполагается, что в реакционной смеси присутствуют соединения марганца в двух степенях окисления ( $\text{Mn}^{\text{IV}}$  и  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ). В определенный

момент реакции  $t$  мольные доли окислителя  $Ox$  и продукта его восстановления  $Red$  подчиняются двум очевидным уравнениям баланса:

$$ax = 3Ox_3 + 2Ox_2Red + OxRed_2 \text{ и } a(1 - x) = 3Red_3 + 2OxRed_2 + Ox_2Red,$$

где  $a$  – полная концентрация всех тримеров, т.е. треть от начальной аналитической концентрации  $[Mn^{IV}]_0$  в идеализированной схеме. Кроме этих уравнений необходимо учесть также быстро устанавливающиеся окислительно-восстановительные равновесия внутри ансамбля тримеров (так называемые внутренние равновесия [118]):  $Ox_3 + OxRed_2 \rightleftharpoons 2 Ox_2Red$  (константа равновесия  $K_{31}$ ),  $Ox_3 + Red_3 \rightleftharpoons Ox_2Red + OxRed_2$  ( $K_{30}$ ) и  $Ox_2Red + Red_3 \rightleftharpoons 2 OxRed_2$  ( $K_{20}$ ). Этих уравнений с избытком достаточно, чтобы определить концентрации всех тримеров при любой степени превращения  $(1 - x)$  в ходе процесса окисления воды соединениями  $Mn^{IV}$  в координационной сфере кластера  $Ox_3$ . Зная концентрацию  $Ox_3$ , легко определить скорость всего процесса, представляющего собой распад активного кластера  $Ox_3$  с координированными на нем молекулами воды на  $Red_3$  и продукты окисления воды. Если в тримеры входит лишь часть взятого окислителя, то величина  $a$  будет соответственно меньше, чем треть исходной концентрации  $Mn^{IV}$ , однако все наши рассуждения остаются в силе. При этом, конечно, внутренние равновесия между тримерами могут быть сильно искажены навязыванием тримерам определенного распределения внешней средой. В частности, при полной замене внутренних равновесий внешними, зачастую можно наблюдать биномиальные распределения  $Ox$  и  $Red$  по кластерам. В таких случаях внутрикластерный распад активированного комплекса имитирует классическую  $n$  – молекулярную реакцию расходования окислителя  $Ox$  [118]. В тех случаях, когда в системе полностью отсутствуют отрицательные обратные связи [143], т.е. все константы равновесия  $K_{ij} = 0$ , фазовая траектория коллективного внутрикластерного процесса

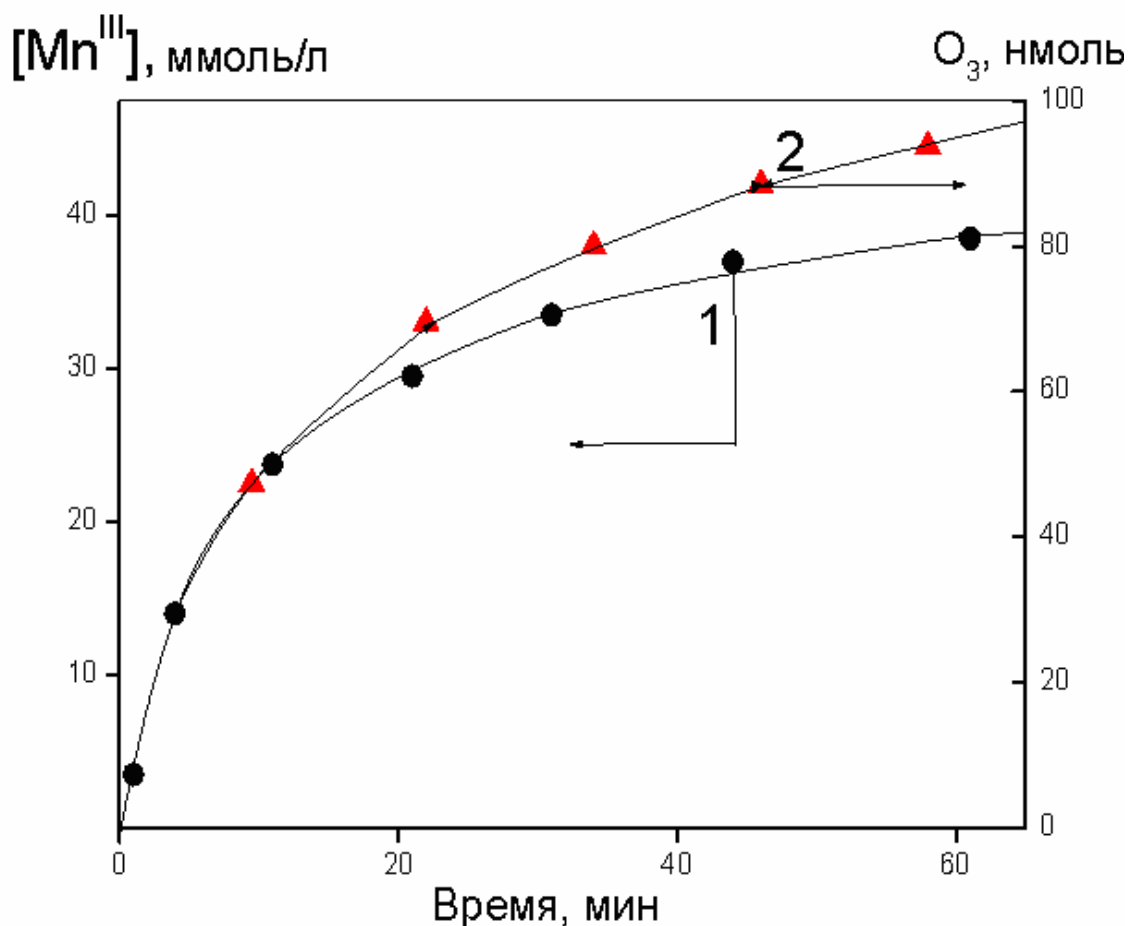


Рис.30. Кинетика образования  $\text{Mn}^{\text{III}}$  (1) и озона (2) при окислении воды соединениями  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  в сернокислом растворе.  
Условия: 0.05 М  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  в 12 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $T = 82^\circ\text{C}$ . Объем реакционной смеси при определении озона 13 мл.

(зависимость безразмерной скорости процесса  $w/w_0$  от глубины превращения  $(1 - x)$ ) будет описываться прямой 1 на рис.31. Эта прямая является фазовой траекторией любой мономолекулярной реакции.

В другом крайнем случае, при очень сильной обратной связи [143], когда  $K_{ij} \rightarrow \infty$ , любой появившийся в ходе реакции Red тут же выводит из строя активный кластер  $\text{Ox}_3$ , входя в его состав и превращая его в неактивный тример  $\text{Ox}_2\text{Red}$ . Эта ситуация описывается прямой линией 2 на рис.31. В этом случае кинетика расходования  $\text{Ox}$  также описывается законом реакций первого порядка, однако процесс

прекращается после расхода всего одной трети исходного окислителя  $Ox$ , а две трети реагента останутся в растворе (прямая 2 на рис.31). Фазовая траектория классической тримолекулярной реакции описывается кривой 3 на рис.31. Эта фазовая кривая описывает случай, соответствующий биномиальному распределению  $Ox$  и  $Red$  по тримерам по схеме Бернулли [144], когда  $K_{31} = 3$ ,  $K_{30} = 9$  и  $K_{20} = 3$ . При таком распределении  $Ox$  и  $Red$  по ансамблю тримеров мономолекулярный распад тримера  $Ox_3$  на продукты будет имитировать обычную классическую тримолекулярную реакцию гибели реагента  $Ox$ :  $-d[Ox]/dt = k[Ox]^3$ . Заметим, что не всеприведенные константы равновесия  $K_{ij}$  независимы. Во всех случаях между ними существует связь  $K_{30} = K_{20} \cdot K_{31}$ .

Ранее при окислении воды в координационной сфере биядерных комплексов  $Mn^{IV}_2$  было установлено, что константа окислительно-восстановительного равновесия  $K$  между тремя биядерными

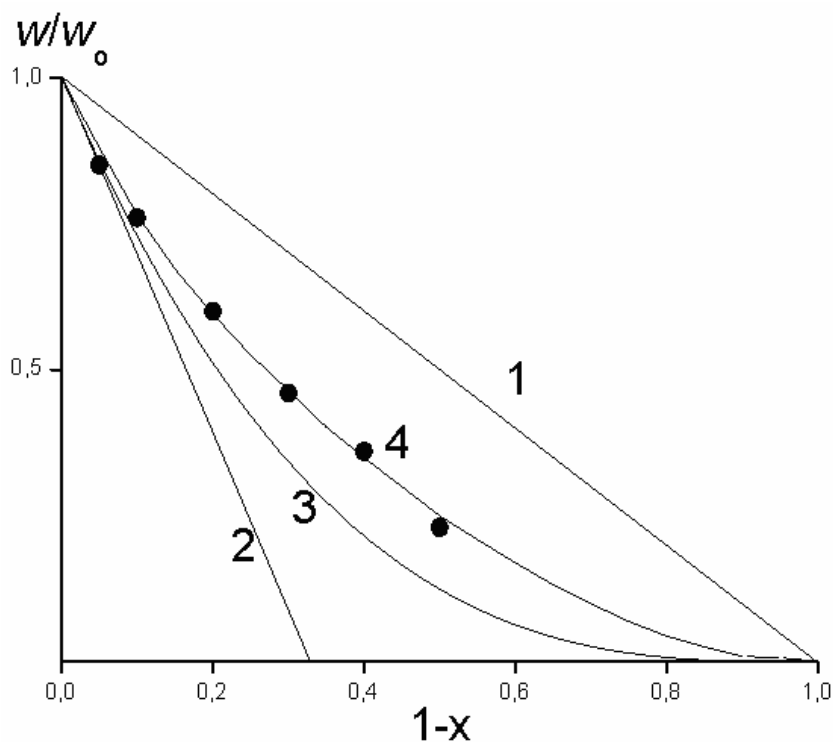


Рис.31. Фазовые траектории коллективных процессов в координационной сфере тримерного кластера при различных константах внутреннего равновесия. Экспериментальные точки получены из кинетической кривой 1 рисунка 1.

комплексами  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2 + \text{Mn}^{\text{III}}_2 \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}$  равна 1 [55].

Это значит, что редокс-потенциалы пар  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2 / \text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}$  и  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}} / \text{Mn}^{\text{III}}_2$   $E_1$  и  $E_2$  равны друг другу, поскольку  $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = 1$ , а  $\Delta G^\circ = -nF(E_1 - E_2) = 0$ , где  $n$  – число переносимых электронов,  $F = 23.06$  ккал/(моль·В) [122]. Отметим, что в близких нашим модельных димерах  $\text{Mn}_2$  (в химической модели  $\text{Mn}_2$ -каталазы) редокс-потенциалы пар  $\text{Mn}^{\text{III}}_2 / \text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$  и  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}} / \text{Mn}^{\text{II}}_2$ , согласно прямым электрохимическим измерениям, также равны друг другу [145], хотя в присутствии органических лигандов, стабилизирующих то или иное окислительное состояние иона металла, они могут сильно отличаться.

Фазовая траектория расходования  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  (или накопления в системе продукта его восстановления  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ), построенная по кинетической кривой 1 рис.30, показана на рис.31 (кружки). Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую 4, которая соответствует коллективному процессу, идущему в координационной сфере тримерного кластера, состоящего из трех кинетически независимых частиц (Ох) при условии равенства констант всех внутренних равновесий единице  $K_{ij} = 1$ . Первая производная фазовой траектории 4 в начале процесса равна трем (прямая линия 2 на рис.31 есть касательная к кривой 4, тангенс угла которой и есть производная кривой 4 в начале реакции), что соответствует числу кинетически независимых окислителей из среды, входящих в состав реакционноспособного кластера [118]. При низких значениях  $[\text{Mn}]$  практически весь окислитель  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  входит в биядерные комплексы  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2$  [55]. Поэтому кинетически независимым окислителем Ох является комплекс  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2$ , который способен только к четырехэлектронному окислению воды до кислорода. Стандартные редокс-потенциалы пар  $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{I}}$  или  $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^0$  слишком малы для окисления воды, поэтому шестиэлектронный процесс  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2 \rightarrow \text{Mn}^{\text{I}}_2$  или восьмиэлектронный  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2 \rightarrow \text{Mn}^0_2$  невозможны. Из электрохимических

данных следует, что первый стандартный редокс-потенциал не превышает +0.7 В, а второй + 0.2 В. Участвовать в окислении воды могут только переходы  $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$  и  $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ , а тримерный активный кластер  $\text{Ox}_3$  (на что указывает производная фазовой траектории 4 на рис.31) представляет собой гексаядерный кластер  $(\text{Mn}^{\text{IV}})_3$ . Гексаядерный кластер, в отличие от  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2$ , содержит достаточное число «дырок», чтобы окислить воду до озона. Опыт показывает, что озон действительно образуется в условиях эксперимента (кривая 2 на рис.30). Слишком малые количества озона (доли процента от полученного  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ) (рис.30) по сравнению с ожидаемыми по кинетическим данным, разумеется, вызывают недоумение. Однако мы знаем, что львиная доля озона исчезает в самой реакционной смеси, разлагаясь каталитически в присутствии соединений  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  и окисляя соединения  $\text{Mn}^{\text{III}}$  до перманганата (см. Гл.III). Прямым следствием гибели озона в реакционной смеси является образование в ходе восстановления  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  небольших количеств  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  [83], что ранее ошибочно объясняли диспропорционированием четырех ионов  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  на три иона  $\text{Mn}^{\text{III}}$  и один ион  $\text{Mn}^{\text{VII}}$ . В действительности появление небольших количеств  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  обусловлено появлением в растворе озона.

Если в реакционной смеси нет катализаторов разложения озона или легко окисляемых веществ, то можно рассчитывать на значительные выходы целевого продукта при химическом способе получения озона. Так, при термическом разложении пероксокомплекса серной кислоты, образующегося в сернокислотном растворе перекиси водорода [146], выход озона может превышать 30 %. При окислении воды по реакции:  $2\text{O}_2^+ \text{AsF}_6^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \text{AsF}_6^-$  в растворах HF выход озона достигает 83 % [147].

Мы полагаем, что из наших кинетических данных, полученных на следовых количествах озона, достигших аналитической кюветы, можно делать корректные выводы о механизме процесса.

Образование озона при электролизе воды было замечено ещё в 1801 г. по специфическому запаху, что и побудило К.Ф. Шенбейна в 1840 г. назвать новое соединение озоном (от слова «пахучий») [148]. В настоящее время ведется поиск стабильных электродов для промышленного производства озона электролизом воды по реакции  $3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \rightarrow \text{O}_3 + 6\text{H}^+$  в связи с большими перспективами  $\text{O}_3$  в качестве обеззараживающего реагента в различных процессах [149]. Так что нет ничего удивительного в том, что озон получается на так называемых «нанoeлектродах» – кластерах  $\text{Mn}^{\text{IV}}_k$ , находящихся в электрохимическом равновесии со средой [93].

Аналогично определению числа окислителей в активном кластере по фазовой траектории расходования  $\text{Ox}$  [118], можно также определить число молекул продукта, которые образуются в элементарном акте внутрикластерной коллективной реакции. На рис.32. приведена фазовая траектория образования озона (кривая 1) и касательная к ней в начале процесса, тангенс угла которой и есть первая производная  $n = dw/dx$ . Эти данные получены из кривой 2 на рис.30, и указывают на образование двух молекул озона в элементарном акте распада гексаядерного кластера  $\text{Ox}_3$ . Таким образом, при  $T = 82^\circ\text{C}$  и  $[\text{Mn}]_0 = 0.05$  моль/л в реакционной смеси активность проявляют в основном тримерные гексаядерные кластеры, в координационной сфере которых окисляются одновременно шесть молекул воды с высвобождением двух молекул озона:  $3\text{Ox}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{IV}}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}_6 + 2\text{O}_3 + 12\text{H}^+$ .

Как и при формировании молекулы кислорода в координационной сфере  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2$  [55], образующиеся соединения  $\text{Mn}^{\text{II}}$  превращаются при взаимодействии с  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  в соединения  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , так что кроме кластеров

$\text{Mn}^{\text{IV}}$  и  $\text{Mn}^{\text{III}}$  в реакционной смеси не наблюдается других комплексов марганца в заметных концентрациях. При снижении температуры реакционной смеси до 75 °С концентрация  $\text{Ox}_3$  увеличивается, что приводит к росту скорости образования озона за счет других продуктов реакции. Однако дальнейшее снижение температуры  $T$  до 69 °С приводит к практически полному прекращению выделения озона, хотя окисление воды идет с достаточно большой скоростью, что видно из кинетики расходования окислителя  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Теперь вместо озона вода окисляется до кислорода. Кинетические кривые расходования  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  и образования озона при температуре опыта 61 °С показаны на рис.33. Фазовая траектория процесса восстановления  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , построенная по кривой 1 на рис.33 (рис.34) показывает, что при этой температуре главный вклад в окисление воды вносят гексамерные кластеры  $\text{Ox}_6$  ( $dw/dx=6$ ), включающие в себя по 12 ядер  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . При этом образуются одновременно четыре молекулы озона (рис.35), т.е. используются все имеющиеся в додекаядерном кластере  $\text{Mn}^{\text{IV}}_{12}$  двадцать четыре «дырки». Если понизить температуру реакционной среды до 58 °С, то можно наблюдать еще более крупные кластеры, чем  $\text{Ox}_6$ . Соответственно увеличивается и число переносимых электронов при окислении воды, так что можно наблюдать одновременное высвобождение до шести молекул озона. Конечно, продвижение в область низких температур имеет свои границы, поскольку при низких температурах ( $T < 50$  °С) растворы  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  стабильны и не окисляют воду. Строение кластеров, образующихся в различных экспериментальных условиях, не известно. Ранее предполагалось, что при димеризации биядерных комплексов  $\text{L}_4\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{MnL}_4$  образуются тетраядерные кластеры  $\text{Mn}_4$  со структурой кубана [91].



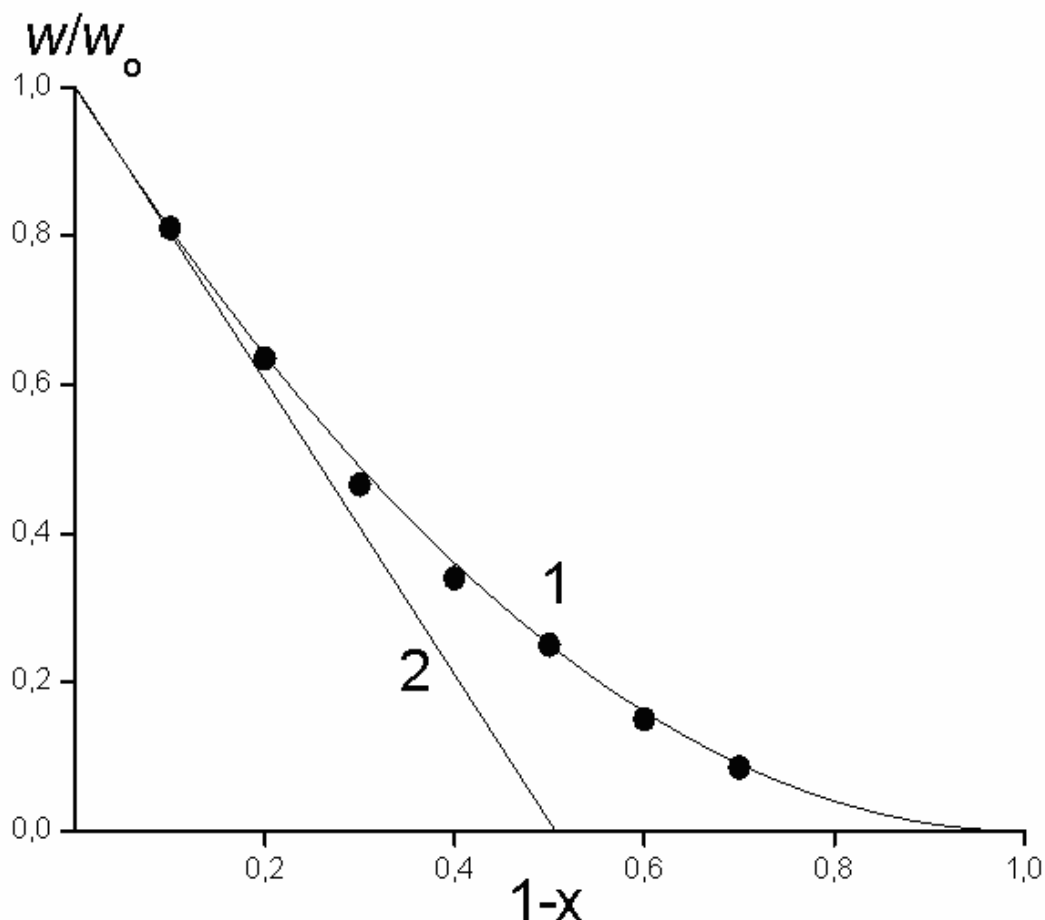


Рис. 32. Фазовая траектория процесса образования озона при окислении воды гексаядерными кластерами  $\text{Mn}^{\text{IV}}_6$ . Экспериментальные точки получены из кинетической кривой 2 рисунка 30.

Такие структуры впоследствии были доказаны для случая кобальтовых кластеров и предположены для марганцевого кофактора активного центра ФС II [150]. Можно думать, что такой процесс укрупнения кластеров (последовательным добавлением очередного биядерного комплекса) приводит к появлению гексаядерных ( $\text{Ox}_3$ ), октаядерных ( $\text{Ox}_4$ ) и т.д. кластеров, вплоть до выпадения твердой фазы. Скорость восстановления  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  с ростом температуры возрастает вплоть до  $T = 80^\circ\text{C}$  и затем достигает предела. Несмотря на то, что состав активных кластеров при этом меняется от гексамера  $\text{Ox}_6$  до тримера  $\text{Ox}_3$ , как и продукты окисления воды (озон, кислород), температурная зависимость скорости восстановления  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  (при  $T < 80$

°C) подчиняется закону Аррениуса с наблюдаемой энергией активации  $10 \pm 1.5$  ккал/моль. Активационный барьер процесса формирования  $O_3$  в пределах ошибки опыта совпадает с этим значением, если исключить из рассмотрения точки в районе  $70^\circ C$ , где вместо  $O_3$  образуется кислород. Можно понять, почему кластеры различного состава используют все доступные «дырки» при окислении воды (чем больше переносится электронов в процессе, тем больше понижается свободная энергия Гиббса). Труднее понять, как эти кластеры решают, какие продукты следует сформировать из молекул окисляемой воды (кислород, озон). Вполне понятно, что кластер  $Mn^{IV}_2$  способен дать только одну молекулу кислорода. Однако кластер  $Ox_3$  вместо двух молекул озона мог бы, в принципе, высвободить три молекулы кислорода. Почему же этого не происходит? Ответ на этот вопрос требует дополнительных исследований. Отметим, что при окислении двух молекул воды до одной молекулы кислорода комплексом  $Mn^{IV}_2$  энергия активации процесса ( $24.5$  ккал/моль) значительно выше [55], чем в случаях других кластеров ( $\sim 10$  ккал/моль, см. выше). Это связано, по нашему мнению, со спиновым запретом образования нормального триплетного кислорода из двух молекул воды в основном синглетном состоянии, тогда как при формировании других продуктов такого запрета нет (основное состояние озона синглетное, как и у воды). Таким образом, в функциональной химической модели марганцевого кофактора оксидазы ФС II фотосинтеза возможно окисление воды не только до кислорода, но и до озона. Трудно переоценить значение таких многоэлектронных коллективных процессов для неорганической химии. Учитывая, что таких процессов со временем будет появляться все больше, важно уметь анализировать кинетическое поведение коллективных процессов.

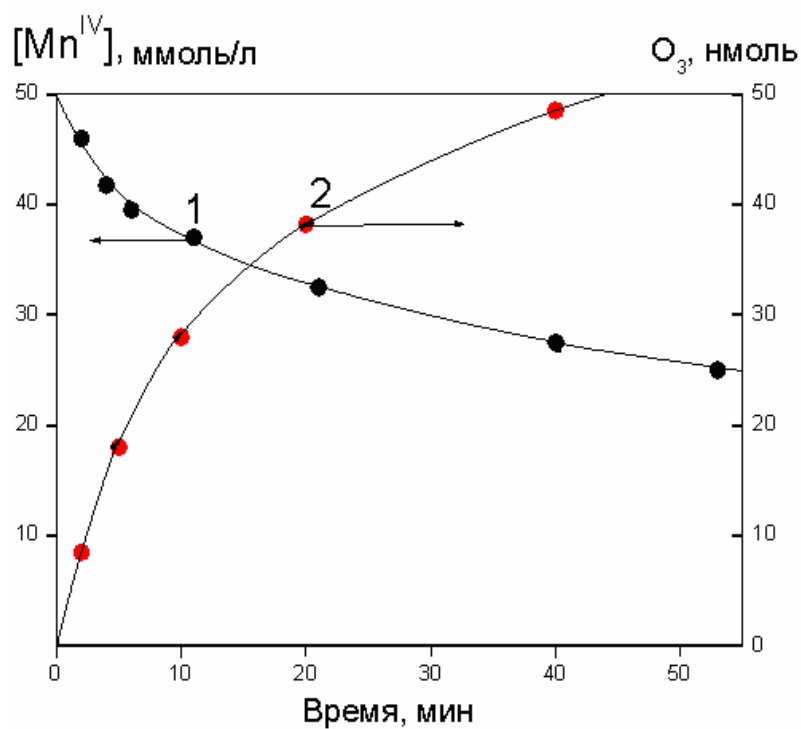


Рис.33. Кинетика расходования  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  (1) и образования озона (2) в процессе окисления воды при температуре 61 °C. Условия опыта (кроме температуры) указаны в подписи к рис. 30.

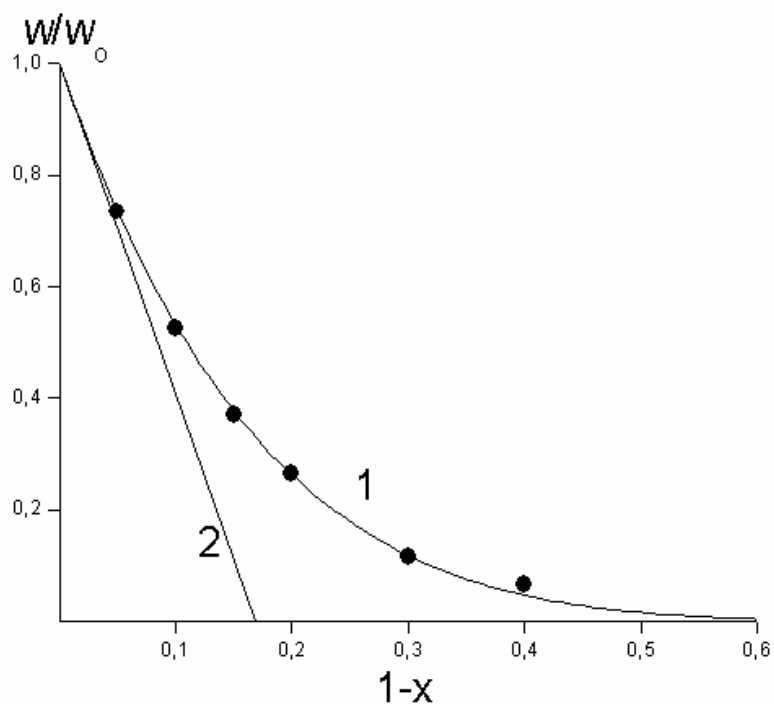


Рис.34. Фазовая траектория реакции восстановления  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  при температуре опыта 61 °C. Условия опыта (кроме температуры) указаны в подписи к рис.30.

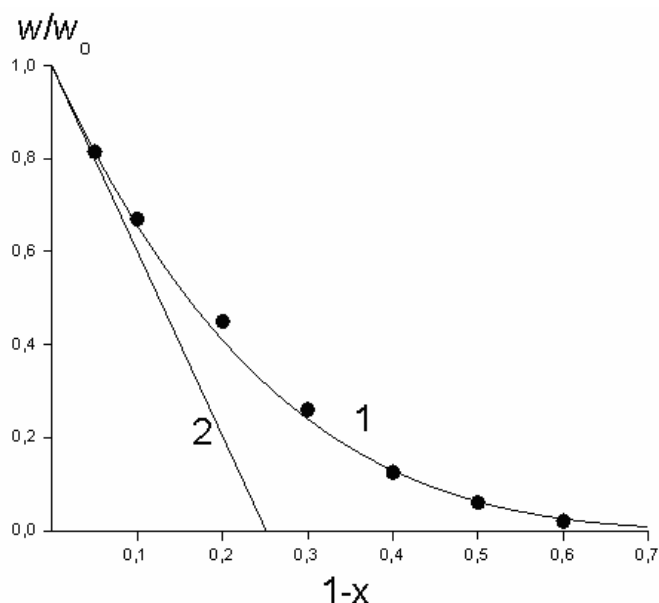


Рис.35. Фазовая траектория образования озона при 61<sup>0</sup>С. Условия опыта (кроме температуры) указаны в подписи к рис.30.

Поскольку традиционные методы формальной химической кинетики в этих случаях мало пригодны, актуальной является разработка кинетических методов для описания коллективных процессов, в частности, рассмотрение фазовых траекторий многомолекулярных реакций, осуществляемых в координационной сфере кластера. К настоящему времени надежно установлено, что марганцевый кофактор оксидазы ФС II представляет собой тетраядерный кластер.

§ 3. Многоэлектронное фотосинтетическое окисление воды красными морскими водорослями.

Как видно из §2, мы обнаружили шестиэлектронную реакцию окисления воды до озона в простейшей функциональной модели марганцевого кофактора в активном центре ФС II – в сернокислых растворах  $Mn^{IV}$ . Детальный анализ кинетики процесса показал, что формирование озона осуществляется в координационной сфере гексамерного кластера  $Mn^{IV}_6$ . Состав активного кластера был

определен по численному значению первой производной ( $n = 6$ ) фазовой траектории процесса расходования  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . В связи с этим была высказана гипотеза, что наблюдающееся иногда в природе образование небольших количеств озона хвойными деревьями или выброшенными на берег моря водорослями [151] также связано с шестиэлектронным окислением воды до озона, аналогично процессу, который был обнаружен в модельной химической системе.

Была поставлена задача прямого экспериментального подтверждения шестиэлектронного окисления воды до озона в морских водорослях. Для этого в стеклянную трубку длиной 36 и диаметром 2.5 см (см. экспериментальную часть) загрузили увлажненную морской водой смесь красных водорослей *Polysiphonia* и *Phyllophora nervosa* [152], которые были собраны на северо-восточном побережье Черного моря (в районе г. Туапсе). Трубчатый реактор продувался чистым аргоном со скоростью 0.1 л/мин, газовый поток на выходе проходил через водный раствор йодида калия для количественного определения озона. При облучении смеси красных морских водорослей двумя лампами накаливания по 100 ватт каждая раствор йодида калия в кювете желтел в результате окисления йодида озоном. Количество образующегося йода (в форме  $\text{I}_3^-$ ) определяли спектрофотометрическим методом на приборе Specord UV-VIS по калибровочной кривой. Типичная кинетическая кривая образования озона при облучении видимым светом водорослей *Polysiphonia* и *Phyllophora nervosa* приведена на рис.36. По мере старения водорослей их фотосинтетическая активность снижается. Суммарный выход озона за 20 ч освещения водорослей снижается примерно вдвое при работе с препаратами водорослей, хранившимися три дня на воздухе после первого длительного опыта (20 ч). Примерно через месяц опытов водоросли практически теряли свои фотосинтетические способности, и переставали выделять кислород и озон. На начальных стадиях фотостимулированной реакции

образования озона наблюдается небольшой индукционный период (рис.36), связанный с расходом первых порций озона на окисление присутствующих в реакторе сильных восстановителей, возможно, бактерий, поскольку озон обладает бактерицидными свойствами. Снижение скорости процесса к концу реакции связано с расходом со временем углекислого газа в реакторе, запасы которого в ходе всего опыта не возобновлялись. Такое же явление наблюдается при фотосинтетическом образовании кислорода (см. рис.37). В отличие от озона, молекулы кислорода не расходуются так активно в побочных процессах, и индукционного периода не наблюдается. Следует отметить, что скорость образования кислорода под действием видимого света на одних и тех же образцах морских водорослей превосходит скорость генерирования озона более чем на пять порядков. При снятии кинетической кривой выделения кислорода входной патрубком реактора, изображенного на рис.11, перекрыт краном 4, а из выходного патрубка он поступает в мерный стакан 3 для определения количества кислорода волюмометрическим методом. После завершения опыта было оценено число активных центров по суммарному количеству хлорофилла в реакторе, который был экстрагирован из высушенных красных морских водорослей эфиром. Спектр поглощения эфирного экстракта показан на рис.38. Исходя из того, что на один реакционный центр в ФС II в среднем приходится примерно четыреста молекул хлорофилла, было оценено число оборотов по кислороду на один активный центр  $TN \approx 100 \text{ с}^{-1}$ .

Зеленые листья высших растений (на примере листьев китайской розы) при освещении видимым светом выделяют только кислород, выделения озона не наблюдалось с точностью до чувствительности йодидного метода анализа озона, использованного нами.

Образование небольших количеств озона в природе объясняется в литературе процессами окисления биомассы [151]. Объяснение это с

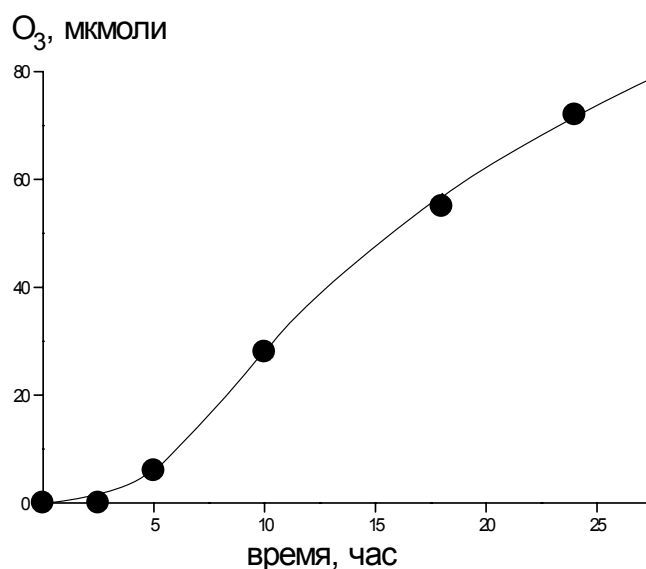


Рис. 36. Кинетика выделения озона при фотосинтезе в хлоропластах красных морских водорослей.

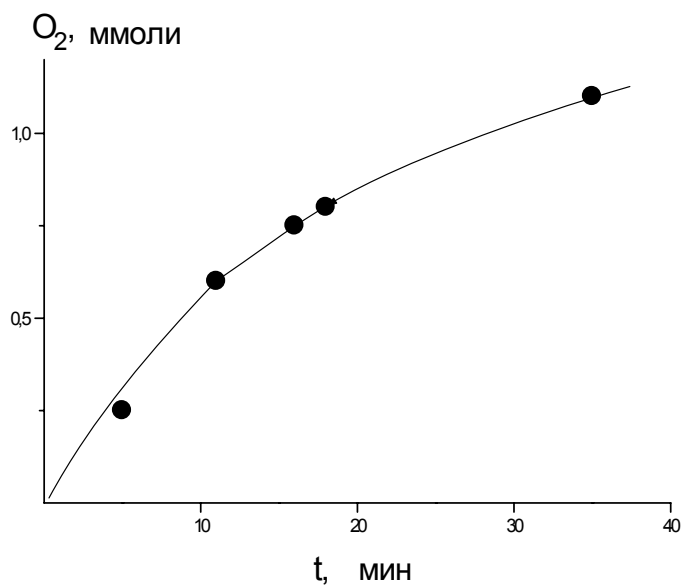


Рис. 37. Выделение кислорода при освещении видимым светом красных морских водорослей.

ледует признать ошибочным, поскольку по нашим данным озон генерируется лишь при облучении водорослей светом. В темновых условиях, как и в отсутствие водорослей в реакторе, озон не образуется. Мы полагаем, что в природных объектах озон формируется так же, как в модельной химической системе, т.е. при

шестиэлектронном окислении воды в координационной сфере кластера  $\text{Mn}^{\text{IV}}_6$ , содержащего шесть ионов марганца. Марганцевый кофактор в окисляющем воду активном центре ФС II хлоропластов, в координационной сфере которого формируется молекула кислорода, в настоящее время представляется в виде димера из двух слабо связанных биядерных комплексов марганца [153], т.е. состоящим из четырех ионов Mn (марганцевый кофактор 4Mn-co). Мы считаем, что при облучении видимым светом морских водорослей озон образуется в координационной сфере другого марганцевого кофактора – 6Mn-co, который содержит 6 ионов  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Малая скорость генерирования озона водорослями по сравнению со скоростью выделения кислорода связана, по нашему мнению, с ничтожным содержанием 6Mn-co в активных центрах ФС II хлоропластов водорослей по сравнению с 4Mn-co. В зеленых листьях высших растений содержится, вероятно, ещё меньше 6Mn-co, поскольку нет никаких сведений о возможном образовании хотя бы следов озона при фотосинтезе с их участием. Анализ продуктов окисления воды красными водорослями на присутствие в газовой фазе  $\text{H}_2\text{O}_2$  дал отрицательный результат. Следовательно, если даже в хлоропластах при облучении и образуется  $\text{H}_2\text{O}_2$ , как считают некоторые исследователи, он полностью разлагается на  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ .

Таким образом, в красных морских водорослях, как и в функциональной химической модели, существуют, по-видимому, два типа марганцевых кофакторов (хорошо известный тетраядерный 4Mn-co (рис.4), и гексаядерный 6Mn-co (рис.39)), что позволяет окислять воду в ФС II хлоропластов морских водорослей как четырехэлектронно до молекулы кислорода, так и шестиэлектронно до молекулы озона.



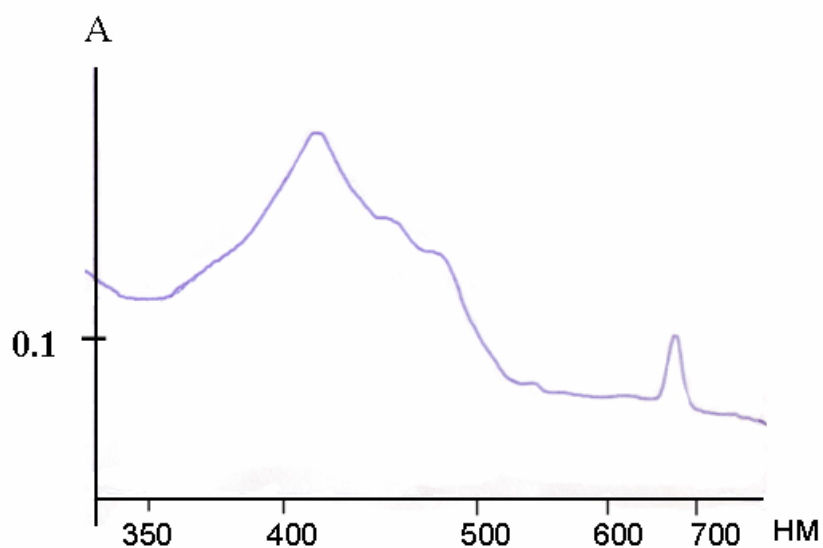


Рис.38. Спектр поглощения эфирного экстракта красных морских водорослей. Сухой вес водорослей 15.8 г, объем эфира 50 мл.

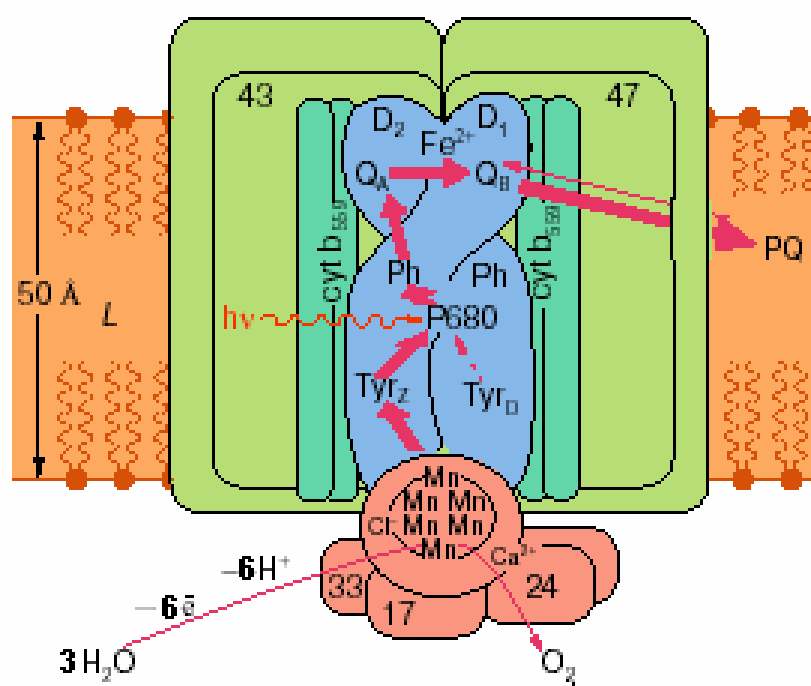


Рис.39. ФС II с оксидазой, содержащей вместо 4Mn – со марганцевый кофактор 6Mn – со, расположенной в тилакоидной мембране. Видно, что этот рисунок отличается от рис.4, числом ионов марганца в кофакторе, числом ионов марганца в кофакторе.

#### § 4. Выводы по главе IV.

Изучение простейшей функциональной химической модели Mn – со оксидазы ФС II – сернокислого раствора Mn(IV) – показывает, что в зависимости от условий проведения опытов в системе могут образовываться кластеры различной степени полимеризации  $n$ , от 2 до 12 и выше. При этом в координационной сфере кластеров окисляются от двух до 18 молекул воды и выделяются различные количества молекул кислорода или озона. Нам удалось доказать образование небольших количеств озона при облучении видимым светом красных морских водорослей, о чем подробно было сказано в последнем параграфе четвертой главы.

Таким образом, реакция шестиэлектронного окисления воды до озона, обнаруженная нами в химической модели, существует и в природном фотосинтезе.

### Заключение.

Три года назад была начата работа над диссертацией. Основной целью исследования было подтвердить (или опровергнуть) возможность шестиэлектронного окисления воды до озона в функциональной химической модели марганцевого кофактора оксидазы фотосистемы II растительного фотосинтеза. Гипотеза о существовании такой реакции ( $6\text{Mn(IV)} + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Mn(III)} + \text{O}_3 + 6\text{H}^+$ ) в простейшей модели – сернокислых растворах сульфата  $\text{Mn(IV)}$  – была следствием особенностей кинетического поведения реакции окисления воды, изученной, казалось бы, до мельчайших деталей. В ходе диссертационного исследования удалось надежно подтвердить гипотезу об окислении воды до озона, более того, обнаружены концертные процессы, в результате которых в координационной сфере додекаядерного кластера  $\text{Mn}_{12}^{\text{IV}}$  окисляются 12 молекул воды и образуются четыре молекулы озона. Возникает вопрос, как же такие многоэлектронные процессы не были обнаружены ранее при изучении химической модели. Объяснение простое – из-за высокой реакционной способности озона львиная его доля трансформируется в реакционной смеси, и в аналитической кювете можно видеть максимум 0.15% от образовавшегося озона (при восстановлении перманганата калия в сернокислых растворах удастся идентифицировать до 5.7% оставшегося озона). Обнаруженные в работе многомолекулярные процессы, осуществляемые в координационной сфере полиядерных кластеров марганца представляют сами по себе большой интерес для неорганической химии.

Однако, наибольший интерес представляет установленный нами факт шестиэлектронного окисления воды до озона при освещении красных морских водорослей видимым светом. По – видимому, это первый случай, когда новая реакция, обнаруженная сперва в функциональной

химической модели, впоследствии подтверждается и в моделируемом объекте.

Таким образом, все задачи, поставленные перед диссертационным исследованием, полностью решены.

## ВЫВОДЫ

1. Реакции окисления воды перманганатом калия в 12М серной кислоте осуществляются в координационных сферах биядерных и тетраядерных кластеров  $Mn(VII)$ . В зависимости от условий проведения реакции вода окисляется либо до кислорода, либо до озона. Озон практически нацело расходуется в побочных реакциях. Окисление воды до озона в этих системах ранее не было замечено другими исследователями.

2. Изучено многоэлектронное окисление воды сульфатом  $Mn(IV)$  в 12М серной кислоте – функциональной химической моделью марганцевого кофактора оксидазы, окисляющей воду в фотосистеме II природного фотосинтеза. Показано, что вода окисляется в координационных сферах кластеров  $Mn_n^{IV}$ , где  $n = 2, 4, 6, 8$  и 12 в зависимости от условий проведения опытов. При многоэлектронном окислении воды образуются молекулы (или несколько молекул) кислорода или озона.

3. Высказана гипотеза, что помимо тетраядерного кофактора 4Mn-со в хлоропластах природных фотосинтезирующих организмов возможно присутствие небольших количеств гексаядерных кофакторов 6Mn-со, окисляющих воду шестиэлектронно до озона.

4. Открыто не известное ранее шестиэлектронное окисление воды до озона при освещении видимым светом красных морских водорослей *Polysiphonia* и *Phyllophora nervosa*.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика.- М.-Л.:Химия, 1964, Т.3, с.744-749.
2. Бердников В.М., Бежин Н.М. Окислительно – восстановительные потенциалы некоторых неорганических радикалов в водных растворах // Ж.физ.хим.,- 1970,- Т.44,№3, с. 712-716.
3. Семенов Н.Н., Шилов А.Е., Лихтенштейн Г.И. Многоэлектронные окислительно-восстановительные процессы в химии и биологии. // Докл. АН СССР, 1975, Т.221, №6, с. 1374-1377.
4. Appelman E.H., Anbar M. Intermediates in the oxidation of water by perxenate.// Inorg.Chem., 1965, Vol. 4, №7, p. 1066-1069.
5. Фомин Г.В., Гурджиян Л.М., Блюменфельд Л.А. Механизм восстановления и гидроксирования антрахинон-2-сульфонатов в щелочных растворах.// Докл. АН СССР, 1970, Т.191,№1,с.151-154.
6. Блюменфельд Л.А., Брюховецкая Л.В., Фомин Г.В., Шейн С.М. Роль актов одноэлектронного переноса в реакциях органических соединений.// Ж.физ.хим., 1970, Т.44, №4, с.931-944.
7. Студзинский О.П., Ельцов А.В., Ртищев Н.И., Фомин Г.В. Фотохимия арилсульфонильных соединений.//Усп. хим., 1974, Т.43, №3, с.401-431.
8. Пендин А.А., Леонтьевская Н.К., Бундин Т.К. К вопросу о механизме взаимодействия феррицений-катиона с анионами.// Кинетика и катализ, 1977, Т.18, №5, с. 1325-1329.
9. Корсуновский Г.А. Эндотермические фотохимические реакции. В сб.: Элементарные фотопроцессы в молекулах. М.-Л.:Наука, 1966, с.130-146.
10. Высоцкая Н.А. Реакционная способность радикалов  $\text{OH}$ ,  $\text{O}^\cdot$ ,  $\text{HO}_2$  и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений. // Усп. Хим., 1973, Т.43, №10, с.1843 – 1853.
11. Anbar M., Pecht I. Oxygen isotope effects in the oxidation of water by transition metal ions.// Trans.Faraday Soc., 1968, Vol. 64, № 3, p.744-750.

12. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии. Пер. с англ. (под ред. К.Б. Яцимарского). М.: Мир, 1972, с.317-335.
13. Noyes A.A., Hoard J.L., Pitzer K.S. Argentic salts in acid solution. I. The oxidation and reduction reactions.// J.Amer.Chem.Soc., 1935, Vol.57, №7, p. 1221-1229.
14. Noyes A.A., Pitzer K.S., Dunn C.L. Argentic salts in acid solutions. II. The oxidation states of argentic salts.// J.Amer.Chem.Soc., 1935, Vol.57, №7, p. 1229-1237.
15. Noyes A.A., Kossiakoff A. Argentic salts in acid solution. III. Oxidation potential of argenteus – argentic salts in nitric acid solutions.// J.Amer.Chem.Soc., 1935, Vol.57, №7, p.1238-1242.
16. Noyes A.A., Coryel C.D., Stitt F., Kossiakoff A. Argentic salts in acid solutions. IV. The kinetics of the reduction by water and formation by ozone of argentic salts in nitric acid solution.// J.Amer.Chem.Soc., 1937, Vol. 59, №7, p.1316-1325.
17. Gordon B.M., Wahl A.C. Kinetics of the silver(I)-silver(II) exchange reaction.// J.Amer.Chem.Soc., 1958, Vol.80, №2, p.273-276.
18. Kirwin J.B., Peat F.D., Prohl P.J., Sutcliffe L.H. A kinetic and spectrophotometric examination of silver(II) in perchlorate media.// J.Phys.Chem., 1963, Vol.67, №7, p.1617-1621.
19. Rechnitz G.A., Zamochnick S.B. Silver (II) in aqueous perchlorate solutions.// Talanta, 1964, Vol. 11, №4, p.713-714.
20. Rechnitz G.A., Zamochnick S.B. Spectrophotometric investigation of the nature and stability of silver (II) in acid sulphate media. // Talanta, 1964, Vol. 11, № 12, p.1645-1650.
21. Wells C.F. The oxidative reactivity of  $\text{Ag}_{\text{aq}}^{\text{II}}$  and  $\text{Ag}_{\text{aq}}^{\text{III}}$ .// J.Inorg.Nucl.Chem., 1974, Vol.36, №12, p.3856-3858.
22. Baxendale J.H., Wells C.F. The reactions of Co(III) with water and with hydrogen peroxide. // Trans.Faraday.Soc., 1957, Vol. 53, №414, p.800-812.

23. Anbar M., Pecht I. The oxidation of water by cobaltic aquo ions. // J.Amer.Chem.Soc., 1967, Vol.89, №11, p.2553-2556.
24. Lister M.W. The stability of some complexes of a trivalent copper. // J.Can.Chem., 1953, Vol. 31, №7, p.638-652.
25. Клейтон Р. Фотосинтез: физические механизмы и химические модели.-М.: Мир, 1984. – 350 с.
26. Виноградов А.Б., Тейс Р.В. Изотопный состав кислорода разного происхождения (кислород фотосинтеза, воздуха, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). // Докл.АН СССР, 1941, Т.33, №9, с.497-501.
27. Ruben S., Randell M., Kamen M., Hyde J.L. Heavy oxygen (<sup>18</sup>O) as a tracer in the study of photosynthesis. // J.Amer.Chem.Soc., 1974, Vol. 63, №3, p.877-879.
28. Кутюрин В.М. О механизме разложения воды в процессе фотосинтеза.-В сб.: Биохимия и биофизика фотосинтеза. М.: Наука, 1965, с.236-251.
29. Кутюрин В.М. О механизме разложения воды в процессе фотосинтеза. // Изв.АН СССР сер.биол., 1970, №4, с. 569-580.
30. Кутюрин В.М. Разложение воды растениями и механизм фотосинтеза.- В сб.: Современные проблемы фотосинтеза. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1973, с.138-160.
31. Климов В.В. Окисление воды и выделение молекулярного кислорода при фотосинтезе. // Соросовский образовательный журнал, 1996 г., № 11, с. 9-12.
32. Joliot P., Joliot A. A polarographic method for detection of oxygen production and reduction of Hill reagent by isolated chloroplast. // Biochem. Biophys.Acta, 1968, Vol. 153, № 3, p.625-634.
33. Joliot P., Barbieri G., Chabaund R. Model of the system II photochemical centres. // Photochem.Photobiol., 1969, Vol. 10, №5, p. 309-329.



34. Kok B., Forbush B., McGloin M.P. Cooperation of charges in photosynthetic O<sub>2</sub> evolution. I. A linear four step mechanism. // Photochem.Potobiol., 1970, Vol. 11, № 6, p. 457-475.
35. Joliot P., Joliot A., Bouges B., Barbieri G. Studies of system II photocentres by comparative measurement of luminescence, fluorescence and oxygen emission. // Photochem.Photobiol., 1971, Vol. 14, №3, p.287-305.
36. Kok B., Forbush B., McGloin M.P. Cooperation of charges in photosynthetic O<sub>2</sub> evolution. II. Damping of flash yield oscillation, deactivation. // Photochem.Photobiol., 1971, Vol. 14, № 3, p.307-321.
37. Wydrzynski T., Zumbulyadis N., Schmidt P.G., Gutowsky H.S., Gowindjee. Proton relaxation and charge accumulation during oxygen evolution in photosynthesis. // Proc.Nat.Acad.Sci. USA, 1976, Vol. 73, №4, p.1196-1198.
38. Blankenship R.E., Babcock G.T. Kinetics study of oxygen evolution parameters in Tris-washed, reactivated chloroplasts. // Biochem.Biophys.Acta, 1975, Vol. 387, №1, p.165-175.
39. Warden J.T., Blankensip R.E., Sauer K. A flash photolysis ESR study of photosystem II signal P<sub>680</sub><sup>+</sup>, the physiological donor to P-680<sup>+</sup>. // Biochem. Biophys. Acta, 1976, Vol. 423, №3, p.462-478.
40. Renger G. Watersplitting system of Photosynthesis. I. Postulated model. // Z.Naturforsch., 1970, Bd. 25, h.9, s.966-971.
41. Т.С.Джабиев, А.Е.Шилов. Фотосинтез и его химические модели. // Ж. Всесоюзн. Химич. Общества им. Д. И. Менделеева, 1980, т.25, № 5, с. 503-514.
42. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.:Наука, 1967, 616с.
43. Борисов А.Ю. Первичные процессы при фотосинтезе. В кн.:Современные проблемы фотосинтеза./ Под ред. А.А.Ничипоровича, Б.А.Рубина.-М.: Изд-во МГУ, 1973, с.161-174.

44. Borisov A.Yu., Godik V.I. Fluorescence lifetime of bacterio-chlorophyll and reaction center photooxidation in a photosynthetic bacterium. // *Biochem. Biophys. Acta*, 1970, 223, №2, p.441-443.
45. Шувалов В.А., Красновский А.А. Фотохимический перенос электрона в реакционных центрах фотосинтеза. // *Биофизика*, 1981, т.26, №3, с.544-556.
46. Reed D.W., Clayton R.K. Isolation of a reaction center fraction from *Rhodospseudomonas Sphaeroides*. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1968, 30, №5, p.471-475.
47. Feher G., Okamura M.Y. Chemical composition and properties of reaction centers. // In: *Photosynthesis Bacteria* (R.R. Clayton and W.R. Sistron, eds.), New York: Plenum Press, 1978, p.349-386.
48. Deisenhofer J., Epp.O., Miki R., Huber R., Midul H.X-Ray structure analysis of a membrane protheim complex. Electron density map at 3Å resolution and a model of the chromaphores of the photosynthetic reaction center from *Rodopseudomonas viridis*. // *J.Mol. Biol.*, 1984, 180, №2, p.385-398.
49. Arderson J.M., Beardman N.r. Fractionation of photochemical systems of photosynthesis. I. Chlorophyll contains and photochemical activities of particles isolated from spinach chloroplasts. // *Biochem. Biophys. Acta*, 1966, 112, № 3, P. 403 – 421.
50. Шутилова М,И., Кутюрин В.М. Выделение и исследование трех видов пигментбелковолипидных комплексов (ПБЛК) хлоропластов гороха ; ПБЛК реакционного центра фотосистемы I, ПБЛК реакционного центра фотосистемы II и вспомогательного светособирающего комплекса. // *Физиол. раст.*, 1976, Т. 23, № 1, с. 42 – 49.
51. Shuvalov V.A., Matrects Y.A., Shapkov A.V., Kpukov P.G. Picosecond detection of bC1hl – 800 as intermediate electron carrier between

selectively excited P870 and bacteriopheophytin in *Rhodospirillum rubrum* reaction centers // FEBS Lett., 1978, 91, №1, P, 135 – 139.

52. Brettel K., Schleder E., Witt M.T., Nanosecond reduction kinetics of photooxidised chlorophyll –  $a_{II}$  (P – 680) in single flashes as a probe for electron pathway,  $H^+$  - release and charge accumulation in the  $O_2$  - evolving complex. // Biochim. Biophys. Acta, 1984, 766, № 3, p.403 – 415.

53. Schlader E., Brettel K., Witt H.T. Relation between microsecond reduction kinetics of photooxidised chlorophyll  $a_{II}$  (P – 680) and photosynthetic water oxidation. // Biochem. Biophys. Acta, 1985, 808, № 1, p. 123 – 131.

54. Photosynthetic Oxygen Evolution. Ed. By H. Metzner. London e.a.. Acad.Press, 1978.

55. T.S.Dzhabiev, V.Ya. Shafirovich, A.E. Shilov. Kinetics of oxidation of water by Mn(IV) sulphate in acidic media. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1976, v.4, # 1. Pp. 11-18.

56. Loach P.A., Calvin M. Oxidation states of manganese hematoporphyrin IX in aqueous solutions. // Biochemistry, 1963, Vol. 2, №2, p. 361-371.

57. Loach P.A., Calvin M. The interaction between manganese(IV)-hematoporphyrin and water. // Biochem.Biophys.Acta, 1964, Vol .74, №2, p. 379-387.

58. Calvin M. Coordination chemistry of manganese and porphyrins. // Revs Pure and Appl.Chem., 1965, Vol. 15, №1, p.1-10.

59. Гликман Т.С., Заброда О.В. О возможности фотоокисления воды марганец содержащим производным хлорофилла. // Биохимия, 1969, т.34, №2, с. 302-307.

60. Гликман Т.С., Дубинина М.Л., Яновская Е.В. Влияние ингибиторов реакции Хилла на фотовосстановление Mn(III) – феофорбида гидроксильными ионами. // Физиол биохим.культ. раст., 1973, Т.5, № 3, с. 263-266.

61. Гликман Т.С., Завгородняя Л.Н. О возможности фотоокисления воды марганецсодержащими производными хлорофилла. Окисление восстановленных продуктов хинонами. // Биохимия, 1973, т.33, №1, с.101-105.
62. Vierke G., Muller M. Evidence against OH radical formation during photocatalysed reduction of manganese(III) in  $K_2$ -[Mn(III)-2-d-hydroxyethyl-isochlorin]<sub>4</sub> acetate in oxygen free aqueous alkaline solutions. // Z.Naturforsch., 1976, Bd.316, h.6, s. 816-819.
63. Earley J.E., Fealey T. Hydroxide ion as a reducing agent for mixed-valence ruthenium trimers. // Chem.Commun., 1971, №7, p.331.
64. Earloy J. Oxygen evolution: a molecular model for the photosynthetic process, based on an inorganic example. // Inorg.Nucl.Chem.Lett., 1973, Vol. 9, № 4, p. 487-490.
65. Selim R.G., Lingame J.J. Coulometric titration with higher oxidation states of manganese. Electrolytic generation and stability. // Analyt.Chim.Acta, 1959, Vol. 21, № 6, p.536-544.
66. Mandel S.K., Sant B.K. Reduction of permanganate in sulphuric acid solutions. // J.Inorg.Nucl.Chem., 1977, Vol. 39, № 12, p.2273-2275.
67. Sawyer D.T., Bedini M.E. Manganese(II) gluconate. Redox model for photosynthetic oxygen evolution. // J.Amer.Chem.Soc., 1975, Vol. 97, № 22, p.6588-6590.
68. Bodini M.E., Willis L.A., Sawyer D.T. Electrochemical and spectroscopic study of manganese(II),-(III), and (IV) gluconate complexes. 1. Formulas and oxidation-reduction stoichiometry. // Inorg.Chem., 1976, Vol. 15, № 7, p. 1538-1543.
69. Bodini M.E., Sawyer D.T. Electrochemical and spectroscopic study of manganese(II),-(III), and (IV) gluconate complexes. 2. Reactivity and equilibria with molecular oxygen and hydrogen peroxide. // J.Amer.Chem.Soc., 1976, Vol. 98, №26, p.8366-8371.

70. Morrison M.M., Sawyer D.T. Redox reactions of di- $\mu$ -oxo bridged binuclear manganese (IV) and – (II) complexes. // J.Amer.Chem.Soc., 1977, Vol. 99, № 22, p.6588-6590.
71. Magers K.D., Smith C.G., Sawyer D.T. Reversible binding of dioxygen by tris(3,5-di-tert-butylcatecholato) manganese(III) in dimethyl sulfoxide. // J.Amer.Chem.Soc., 1978, Vol.100, № 1, p.989-991.
72. Magers K.D., Smith C.G., Sawyer D.T. Polarographic and spectroscopic studies of the manganese(II),-(III), and(IV) complexes formed by polyhydroxy ligands. // Inorg.Chem., 1978, Vol. 17, № 3, p. 515-523.
73. Эпик П.А., Орочко А.И. Зависимость устойчивости некоторых кислородсодержащих неорганических соединений от среды. // Ж.неорган.хим., 1958, Т.3, №8, с.1855-1864.
74. Mishra H.C., Symons M.C.R. Structure and reactivity of the oxyanion of transition metals. Part XIV. Closed-shell ions in sulfuric acid and oleum. // J.Chem.Soc., 1962, №1, p.4411-4417.
75. Mishra H.C., Symons M.C.R. Unusual valency states of chromium and manganese in oleum. // Proc.Chem.Soc., 1962, p.23.
76. Zimmerman G. Photochemical decomposition of aqueous permanganate ion. // J.Chem.Phys., 1955, Vol. 23, № 5, p.825-832.
77. Лайтинен Г.А. Химический анализ. Пер. с англ. (под ред. Л.З.Захаренок), М.:Химия, 1966, с.396-398.
78. Кольтгоф И.М., Белгер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. Пер. с англ. (под ред. Ю.Ю.Лурье). М.: Госхимиздат, 1961, Т.3, с.45-50.
79. Mellor J.W. A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chemistry. // London, N.Y., Toronto, 1932, Vol. 12, p.301.
80. Vetter K.J., Manecke G. Der Einstellungsmechanismus des  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  Redoxpotentials an Platin. // Z.phys.Chem., 1950, Bd.195, h.6, s.337-353.
81. Dzhabiev T.S., Shafirovich Ya. // Ibid., 4, 419, 1976.
82. Шафирович В.Я., Шилов А.Е. // Кинетика и катализ, 19, 877, 1978.

83. Шафирович В.Я, Ханнанов Н.К, Шилов А.Е.// Кинетика и катализ, 19, 1498, 1978.
84. Шафирович В.Я, Ханнанов Н.К, Шилов А.Е.// Кинетика и катализ, 19, 1502, 1978.
85. Шафирович В.Я, Ханнанов Н.К, Шилов А.Е.// Кинетика и катализ, 19, 1591, 1978.
86. Шилов А.Е.// Ж.Всес. хим. О-ва им. Д.И.Менделеева, 22, 521, 1977.
87. А.Е.Шилов // Кинетика и катализ. 1999. Т.40. № 6. С. 849.
88. T.S. Dzhabiev, V.Ya. Shafirovich. Photooxidation of water by Manganese (IV) sulphate in acidic media. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1976, v.4, # 3. Pp. 419 – 423.
89. Т.С.Джабиев, А.Е.Шилов. Моделирование растительного фотосинтеза и его химические модели. В кн. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск, Наука, 1985, с. 169-192.
90. А.Е. Шилов, Т.С.Джабиев. Химические модели фотосинтеза. В кн. Биоконверсия солнечной энергии. Пущино.: Изд-во НЦБИ АН СССР, 1984, с. 22-34.
91. Т.С.Джабиев. Механизм формирования кислорода при окислении воды сульфатом марганца (IV) в растворах серной кислоты. // Кинетика и катализ, 1989. Т.30, № 5, с. 1219-1224.
92. Т.С. Джабиев. Окисление воды полиядерными комплексами Mn(IV). «Необычные» кинетические порядки реакции. // Кинетика и катализ, 1998, Т. 39, №4, с. 487-493.
93. Т.С.Джабиев. Кинетика многоэлектронных процессов, катализированных полиядерными металлокомплексами. // Кинетика и катализ, 1998, Т. 39, № 6, с. 900 – 904.
94. Т.С.Джабиев. Кинетические закономерности согласованных реакций, осуществляемых в координационной сфере кластеров. // Кинетика и катализ, 2001, Т. 42, №4, с. 512-517.

95. Selim R.G., Lingame J.J. Coulometric titration with higher oxidation states of manganese. Electrolytic generation and stability. // *Analyt.Chim.Acta*, 1959, Vol.21, №6, p.536-544.
96. Beef G., Beck H.J., Braaf Th. Absorption spectra in the visible and UV region of potassium permanganate and potassium manganate in solution and their application to the analysis of mixtures of these compounds. // *Recueil.trav.chim.*, 1958, Vol. 77, № 11, p.1066-1070.
97. Bailey N., Carrington A., Lott K.A.K., Symons M.C.R. Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Part VIII. Acidities and spectra of protonated oxyanions. // *J.Chem.Soc.*, 1960, № 1, p.290-297.
98. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ: методы определения неметаллов.- М.: Химия. 1974. – 359 с.
99. Арико Н.Г., Агабеков В.Е. // *Журнал прикл. Химии*. 2003.т.76.№10.с.1715-1719.
100. L.Benoist.// *Compt.rend.*,168,612(1919).
101. A.Mache.// *Compt.rend.*,200,1760(1935).
102. W.Meller. // *Compt.rend.*,200,1936(1935).
103. R.Stair, T.C. Bagg, R.G.Johnson. // *J.Research Ntl.Bur.Stundards*, 52, 133 (1954).
104. N.A.Renzetti. // *Anal.Chem.*,29,869 (1957).
105. Hoare J.//*Chem.Educ*.1961.v38.p.570.
106. FosterR.J.,Niemann C .N. // *Proc.Natl.Acad.Sci.U.S*.1953.v39.p 999.
107. Crook E.M.,Mathias K.J.//*Biochemistry*.1960.v74.p 234.
108. Booman K.A.,NiemannC.C.// *J.Am.Chem.Soc*.1956.v78.p.3642.
109. I.D.Agranati. Determination of initial rates in enzymic non-linear progress reactions. // *Biochim.Biophys.Acta*. 1963. v73. p.152 – 155.
110. Турецкий А.Х. Теория интерполирования в задачах. Минск:Вышэйшая школа, 1968, с.305.
111. Носач В.В. Решение задач аппроксимации с помощью персональных компьютеров.М.:МИКАП, 1994. 380с.

112. Кондрашов А.П., Шестопалов Е.В. Основы физического эксперимента и математическая обработка результатов измерений. М.: Атомиздат, 1977. 200 с.
113. Попов Б.А., Теслер Г.С. Вычисление функций на ЭВМ. Киев: Наукова думка, 1984, с.10-50.
114. Положий Г.Н., Пахарева Н.А., Степаненко И.З. Математический практикум. М.: Физматгиз, 1960, 325 с.
115. Аоки. М. Введение в методы оптимизации. М.: Наука, 1977, с.10-30.
116. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. М.: Мир, 1985, с.5-7.
117. Понтрягин Л.С. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.:Наука, 1970. С. 103-127.
118. Джабиев Т.С. Катализ некомплементарных реакций кластерами переходных металлов. Кинетическое описание. // Известия АН.Серия химическая, 2001, №10, с.1750-1755.
119. Джабиев Т.С., Денисов Н.Н., Моисеев Д.Н., Шилов А.Е. Многоэлектронное окисление воды в химической модели активного центра фотосистемы-2 природного фотосинтеза // Докл. РАН. 2004. Т.396. № 2. С.263-265.
120. Джабиев Т.С., Моисеев Д.Н., Шилов А.Е. Кинетика и механизм восстановления перманганата калия в сернокислотных растворах // Ж.Физ.Хим.2005.,- Т.79.№11. С.1976-1981.
121. Руководство по неорганическому синтезу./ Под. Ред. Г. Браузер . - Т5.М.:Мир, 1985.С. 1685.
122. Петерс Д., Хейес Дж., Хифтье Г.Химическое разделение и измерение.М.:Химия,1978.816с.
123. Mishra H.C., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. 1962. P. 4411.
124. D.J. Royer // J. Inorg. And Nucl. Chem. 1961. V.17. No 1-2. P.159.
125. B.Franke // J.Prakt. Chem.(2).1887. B.36. S.31.



126. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.:Химия,1975. 232 с.
127. Шафирович В.Я. Исследование механизма образования кислорода из воды с участием комплексов переходных металлов: Дис. ... канд.хим.наук: 02.00.04 / Институт проблем химической физики. - Черногловка., 1979.-141 с.
128. Frish, M.J. ; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrzewski, V.G.; Montgomery, J.A. Jr.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G.A.; Ayala, P.Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.G.; Chen, W.; Wong, M.W.; Andres, J.L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E.S.; Pople, J.A. *Gaussian 98* ; Gaussian, inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
129. Marcus Lundberg, Margareta R.A. Blomberg, and Per E.M. Siegbahn. Oxyl radical required for O-O bond formation in synthetic Mn-Catalyst. // Inorg.Chem, 2004, 43, p.264-274.
130. Marcus Lundberg, Margareta R.A. Blomberg, and Per E.M. Siegbahn. // Theor Chem.Acc., 2003, 110, p. 130 – 143.
131. Fahmi H. And Per E.M. Siegbahn. Quantum Chemical Studies of Radical-Containing Enzymes. // Chem. Rev. 2003, 103, p.2421-2456.
132. Т.С.Джабиев // Известия РАН. Серия химическая. 2001.№ 10. С. 1750.

133. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 176 с.
134. С.Н.Ткаченко, Е.З.Голосман, В.В.Лунин //Катализ в промышленности. 2001. № 2. С.52.
135. Лунин В.В., Попович М.П.,Ткаченко С.Н. // Физическая химия озона. М.:Изд.МГУ,1998. 480 С.
136. Т.С. Джабиев, С.А. Миронова, А.Е.Шилов // Кинетика и катализ.1999. Т.40. № 6. С.844.
137. Н.П.Липихин // Успехи химии. 1975. Т.44. № 8. С.1366.
138. А.С.Скотников, Э.Г.Тетерин, А.М.Розен //Журнал неорг. Химии. 1984.Т.29.№ 8. С. 2007.
139. Джабиев Т.С., Моисеев Д.Н., Шилов А.Е. Шестиэлектронное окисление воды до озона красными морскими водорослями // Докл.Ран.2005.Т.402.№4. С.555-557.
140. Джабиев Т.С., Моисеев Д.Н., Шилов А.Е. Выделение озона морскими водорослями при фотосинтезе. Тезисы докл. XVII Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе, 2005. С.173 - 174.
141. Shilov A.E.Metal Complexes in Biomimetic Chemical Reactions.N.Y.: Boca Raton, CRC Press,1997. p. 300
142. Семенов Н.Н. Использование солнечной энергии: развитие химических и биологических исследований. // Вестник АН СССР, 1977, № 4, с.11-22.
143. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 492 с.
144. Вентцель Е.С., Овчаров Л.А.. Теория вероятностей и её инженерные приложения. М.: Наука, 1988. С.131.
145. Brunold T.C., Gamelin D.R., Stemmler T.L. et al. // J.Amer.Chem.Soc. 1998. V. 120. No 34. P. 8724.
146. W. Steadel // Z. Anorg. Chem. 1902. B. 14. S. 642,

147. A. Dimitrov, K. Seppelt, D. Scheffler, H. Willner // J.Amer.Chem.Soc. 1998. V. 120. No 34. P. 8711.
148. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд. МГУ, 1998. 480 С.
149. С.-Г. Парк // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 3. С. 355.
150. K. Dimitrou, K. Folting, W.E. Streib, and G. Christou // J.Amer.Chem.Soc. 1993. V. 115. No 14. P. 6432.
151. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Том I. М.: Химия, 1965, с. 51.
152. Зинова А.Д. Определитель зеленых, бурых и красных водорослей южных морей СССР. – М-Л.: Наука, 1967, 398 с.
153. Yachandra, V.K., Sauer, K., and Klein, M.P. Chem. Rev. 1996. V. 96. 2927.

## Приложение 1.

```

10 CLS : SCREEN 12
n = 5: nr = 20: REDIM x(50), y(50), y0(50), xr(480), yr(480), a(50), f(50)
LOCATE 4, 5: INPUT "Укажите число экспериментальных точек: "; n
FOR I = 1 TO n
LOCATE 5 + I, 5: PRINT "x("; I; ")=": LOCATE 5 + I, 13: INPUT x(I)
LOCATE 5 + I, 32: PRINT "y("; I; ")=": LOCATE 5 + I, 40: INPUT y0(I)
NEXT I
FOR I = 1 TO n: y(I) = y0(I): NEXT I: nr = 20: hr = (x(n) - x(1)) / nr
FOR I = 0 TO nr: xr(I) = x(1) + I * hr: NEXT I
FOR I = 1 TO n: IF x(I) = 0 THEN x(I) = (x(I + 1) - x(I)) / 20: i0 = I
NEXT I
REM *****
REM Подпрограмма вычисления коэффициентов полинома Ньютона
n1 = n - 1: a(1) = 1: f(n) = y(1)
FOR I = 1 TO n1
ni = n - I: i1 = I + 1
FOR j = 1 TO ni
j1 = j + 1: j2 = I + j: y(j) = (y(j1) - y(j)) / (x(j2) - x(j))
NEXT j: r = 1: IF (I / 2 - INT(I / 2)) <> 0 THEN r = -1: p = 1
FOR j = 1 TO I: p = p * x(j): NEXT j: a(i1) = r * p
IF I = 1 THEN GOTO 3330
FOR j = 1 TO I
w = 0
FOR k = 1 TO j
r = 1: IF (I / 2 - INT(I / 2)) <> 0 THEN r = -1: s = 0
FOR l = 1 TO I
IF x(l) = 0 THEN x(l) = (x(n) - x(1)) / 20: l0 = 1
s = s + r * (1 / x(l)) ^ k
NEXT l
w = w + (-r) * a(i1 + k - j) * s
NEXT k
ij = i1 - j: a(ij) = w / j
NEXT j
3330 FOR j = n TO ni STEP -1
jn = j - n + I + 1: f(j) = f(j) + a(jn) * y(1)
NEXT j
NEXT I
x(l0) = 0
PRINT "Построение интерполяционного полинома Ньютона"
PRINT "*****"
PRINT "Число точек N="; n
PRINT "Коэффициенты полинома вида"
PRINT "Y = F(N)*X^(N-1) + ... + F(2)*X + F(1)"
PRINT "-----"
FOR I = n TO 1 STEP -1
PRINT "F("; I; ")="; f(n - I + 1)
NEXT I
DO
I$ = INKEY$

```

```

IF I$ = CHR$(13) THEN GOTO net
  LOOP
net:
PRINT "-----"
FOR I = 0 TO nr
  xu = xr(I)
  REM Подпрограмма вычисления значений полинома
  n1 = n - 1: yu = f(1)
  FOR in = 1 TO n1
    yu = yu * xu + f(in + 1)
  NEXT in
  yr(I) = yu
3499 NEXT I
PRINT "НОМЕР ТОЧКИ      ЗНАЧЕНИЕ АРГУМЕНТА      ЗНАЧЕНИЕ МОДЕЛИ"
PRINT "  I            XR(I)            YR(I)"
PRINT "-----"
FOR I = 0 TO nr
  PRINT "  "; I, "      "; xr(I); "      "; yr(I)
NEXT I
PRINT "-----"
ras:
REDIM t(20), y(20)
  t(0) = xr(0): y(0) = 0
  t(1) = xr(5): y(1) = yr(5)
  t(2) = xr(10): y(2) = yr(10)
  t(3) = xr(15): y(3) = yr(15)
  t(4) = xr(20): y(4) = yr(20)
FOR r = 0 TO 4
  PRINT t(r), "      ", y(r)
NEXT r
REM Подпрограмма расчета начальной скорости реакции
dy0 = y(1) - y(0): dy1 = y(2) - y(1): dy2 = y(3) - y(2): dy3 = y(4) - y(3)
d2y0 = dy1 - dy0: d2y1 = dy2 - dy1: d2y2 = dy3 - dy2: d3y0 = d2y1 - d2y0
d3y1 = d2y2 - d2y1: d4y0 = d3y1 - d3y0
'-----
dt1 = t(1) - t(0): dt2 = (t(2) - t(1)) ^ 2 * 2: dt3 = (t(3) - t(2)) ^ 3 * 6
dt4 = (t(4) - t(3)) ^ 4 * 24
w = (dy0 / dt1) - (d2y0 / dt2 * t(1)) + (d3y0 / dt3 * t(1) * t(2)) - (d4y0 / dt4 * t(1) * t(2) *
t(3))
  PRINT "W(0) =", USING "#####.#####"; w
xmin = t(0): ymin = y(0): xmax = x(nr): ymax = y(nr)
INPUT "ПОВТОРИТЬ РАСЧЕТ ? (y/n)"; d$
IF d$ = "y" THEN GOTO 10
IF d$ = "n" THEN GOTO newnext
newnext:
INPUT "ПОСТРОИТЬ ГРАФИК ФУНКЦИИ ? (y/n)"; a$
IF a$ = "y" THEN GOTO grafik
IF a$ = "n" THEN END
grafik:
nxd = 5: nyd = 5: ny = nyd + 1: CLS : SCREEN 2:
dy = (ymax - ymin) / nyd
FOR I = 1 TO ny: yi = 20 + 160 / nyd * (I - 1)

```

```

LINE (74, yi)-(574, yi)
NEXT I:
nx = nxd + 1
FOR I = 1 TO nx: xi = 84 + 480 / nxd * (I - 1): LINE (xi, 12)-(xi, 188):
NEXT I
r = 23
FOR k = 0 TO nyd
LOCATE r, 1
sy = ymin + dy * k: PRINT USING "#.####"; sy
r = r - 20 / nyd
NEXT k
c = 7: dx = (xmax - xmin) / nxd
FOR k = 0 TO nxd
sx = xmin + dx * k
LOCATE 23, c: PRINT USING "##.##"; sx
c = c + 60 / (nxd + 0)
NEXT k
xa = (564 - 84) / (xmax - xmin): ya = (180 - 20) / (ymax - ymin)
FOR ix = 84 TO 564: xu = xmin + (ix - 84) / 480 * (xmax - xmin)
n1 = n - 1
yu = f(1)
FOR in = 1 TO n1
yu = yu * xu + f(in + 1)
NEXT in
iy = 180 - (yu - ymin) * ya
IF iy < 20 OR iy > 180 THEN GOTO 9370
IF ix = 84 THEN PSET (ix, iy)
LINE -(ix, iy)
9370 NEXT ix
FOR I = 1 TO n
yg = 180 - (y0(I) - ymin) * ya
IF yg < 20 OR yg > 180 GOTO 9440
xg = 480 * (x(I) - xmin) / (xmax - xmin) + 84
PSET (xg, yg)
DRAW "E2G4E2H2F4H2E2D4L4U4R4G2"
9440 NEXT I
INPUT "ПОВТОРИТЬ РАСЧЕТ ? (y/n)"; d$
IF d$ = "y" THEN GOTO 10
IF d$ = "n" THEN END

```

