

А. А. КРАСНОВСКИЙ

О ФОТОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ И ХЛОРОФИЛЛА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 10 IV 1947)

Представление об обратимых окислительно-восстановительных превращениях хлорофилла, впервые высказанное К. А. Тимирязевым, широко используется в современных теориях фотосинтеза. В ряде предложенных схем (например, школы Дж. Франка) большое значение придается наличию в молекуле хлорофилла лабильных атомов водорода, определяющих возможность обратимого образования дегидрохлорофилла.

Франк и Ливингстон⁽¹⁾ полагают также, что длительно живущее возбужденное состояние красителя является активной таутомерной формой. Теренин⁽²⁾ и позже Льюис и Каша⁽³⁾ развили представление о бирадикальной природе этого „фотоактивированного“ состояния.

Нами сделана попытка получения экспериментальных данных: 1) о роли лабильных атомов водорода при фотохимическом окислении пигментов; 2) о возможности обратимого восстановления продуктов фотохимического окисления некоторыми веществами, сопутствующими хлорофиллу в зеленой клетке. Произведено сравнительное исследование фотохимического окисления хлорофилла, способного к кето-энольной таутомерии, и его аналога — фталоцианина магния⁽⁴⁾, обладающего симметричной молекулой, все атомы водорода которой принадлежат бензольным ядрам. Применялись растворы пигментов в 95% этиловом спирте с концентрацией порядка 10^{-5} мол. на литр. Чтобы установить фотохимически активно электронное или возбужденное состояние, определяющее флуоресценцию, или длительно живущее метастабильное возбужденное состояние, проведены опыты тушения флуоресценции спиртовых растворов пигментов кислородом воздуха. Оба пигмента в растворе обладают яркочерной флуоресценцией: хлорофилл — с главным максимумом, лежащим в области 664—670 м μ , фталоцианин магния — 670—675 м μ .

Растворенный кислород удалялся при кипении растворов под вакуумом. Флуоресценция измерялась при 0°С сначала у раствора в эвакуированном сосуде и затем после сообщения сосуда с атмосферой. Измерения велись на фотоэлектрическом флуорометре Колемана (модель 12). Флуоресценция возбуждалась линией Hg 366 м μ , измерялась через фильтр с видимым пропусканием 520—700 м μ . В пределах точности измерения ($\pm 2\%$) не было обнаружено тушения флуоресценции.

Окисление растворов производилось в плоской кювете диаметром 45 мм при толщине слоя до 10 мм. Освещение через красный светофильтр RG-2 (Шотт) и слой воды 60 мм кинолампой 250 W. Расстояние от нити лампы до поверхности раствора — 100 мм. Спектральные

измерения растворов до и после освещения производились на спектрофотометре Бекмана (модель DU).

При фотоокислении фталоцианина магния образуются неокрашенные продукты.

Таблица 1
Скорость фотохимического окисления хлорофилла а+в и фталоцианина магния в спиртовом растворе

Длительность освещения, мин.	Коэффициент погашения при 685 мμ, толщина слоя 10 мм	
	хлорофилл а + в	фталоцианин магния
До опыта	0,960	0,960
6	0,460	0,198
12	0,305	0,078
18	0,195	0,040

При нагревании окисленного раствора до кипения идет обратное разложение части продуктов окисления с образованием исходного пигмента. При введении в окисленный раствор кристаллической аскор-

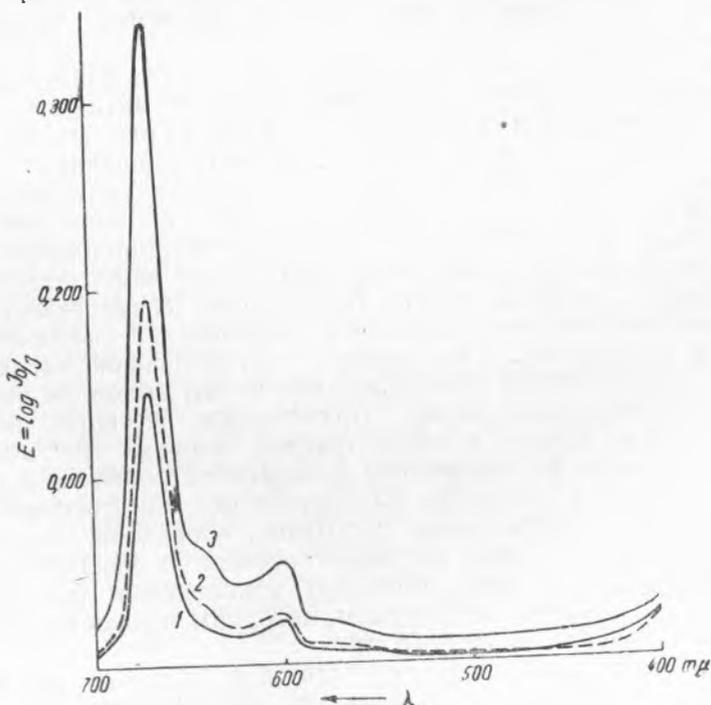


Рис. 1. Обратимость фотохимического окисления раствора фталоцианина магния в этиловом спирте. 1 — раствор после 9 мин. облучения, 2 — раствор 1 после нагревания до кипения, 3 — в раствор 1 введена аскорбиновая кислота; нагрет до кипения. Измерения при 18° С

биновой кислоты (20 мг на 4 мл раствора) на холоду идет восстановление продуктов окисления; нагревание ускоряет этот процесс. Нагревание приводит к регенерации 6—8% окисленного пигмента; в присутствии аскорбиновой кислоты — 24—30%.

Введение избытка кристаллического хлористого калия также приводит к медленному восстановлению. Окисленный раствор, нагретый до кипения, уже не восстанавливается дальше аскорбиновой кислотой. Длительное освещение раствора также приводит к необратимости окисления.

Фотоокислению подвергались растворы хлорофилла а, хлорофилла (а+в)*, спиртовые экстракты сухих листьев крапивы (7-месячной давности) и свежеприготовленные спиртовые экстракты листьев *Tradescantia*.

Во всех случаях образуются продукты окисления с типичной областью поглощения 500—600 мμ, приводящей к появлению желтой окраски раствора. Аскорбиновая кислота восстанавливает эти продукты с возвращением зеленой окраски как на холоду, так и после кратковременного нагревания окисленного раствора**. Введение хлористого калия не приводит к восстановлению этих продуктов.

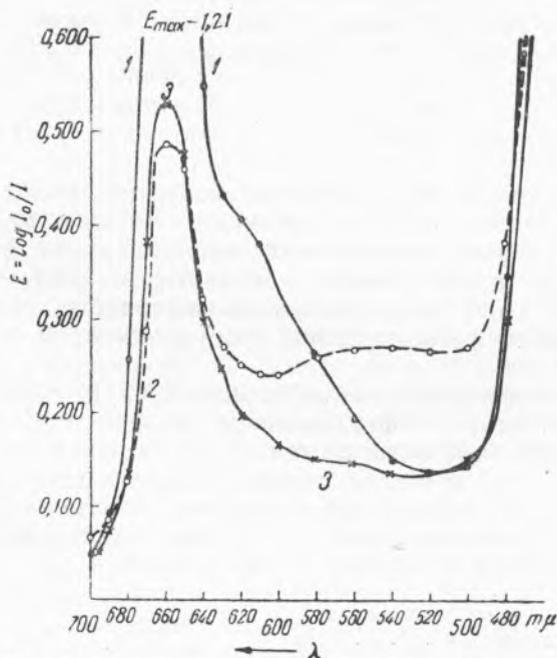


Рис. 2. Обратимость фотохимического окисления раствора хлорофилла (а+в) в этиловом спирте. 1 — исходный раствор, 2 — раствор 1 после 20 мин. облучения, 3 — раствор 2 после нагревания с аскорбиновой кислотой. Измерения при 18° С

Превращение этих соединений, повидимому, не приводит к образованию хлорофилла; в ряде случаев восстановление, ведущее к значительному уменьшению поглощения света при 500—600 мμ, не приводит к увеличению поглощения при 665 мμ. Однако наряду с этим образуются лабильные продукты окисления хлорофилла, обратимо восстанавливающиеся аскорбиновой кислотой (рис. 2). Обратное восстановление сопровождается соответствующим усилением флуоресценции.

В проведенных опытах наблюдалось восстановление не более 10% окисленного хлорофилла, т. е. гораздо меньше, чем при темновом окислении перекисью бензоила, где эта величина достигала 40%⁽⁵⁾.

* Любезно предоставлен нам Т. Н. Годневым и О. П. Осиповой.

** К. А. Тимирязев еще в своей магистерской диссертации (1871) указал на восстановление зеленой окраски при действии цинка на окисленные растворы хлорофилла; эти наблюдения, однако, не получили дальнейшего развития.

При более медленном фотоокислении вообще не удается наблюдать обратимости восстановления — вероятно, из-за успевающих пройти вторичных реакций образующихся неустойчивых соединений. Окисленные растворы пигментов дают реакцию на перекиси (по окраске Fe^{+++} с CNS' в метаноле). Пока неясно, перекиси ли это пигментов или продуктов сенсibilизированного окисления растворителя.

Из приведенных данных можно сделать следующие заключения:

1. Фотохимическое окисление происходит за счет взаимодействия длительно живущего возбужденного состояния с растворенным кислородом. Это состояние, повидимому, не является таутомерной формой, на что указывает подобное хлорофиллу поведение фталоцианина магния. Более вероятно образование бирадикального (триплетного) состояния с появлением в качестве первичного продукта присоединения кислорода перекиси по механизму, предложенному Терениным⁽²⁾ в соответствии с теорией Баха — Энглера.

2. Первично образующийся лабильный продукт окисления при нагревании образует более устойчивые соединения с необратимым нарушением системы конъюгированных связей, либо восстанавливается растворителем или содержащимися в нем примесями. Степень обратного восстановления зависит от соотношения скоростей этих процессов.

Следует полагать, что хлористый калий оказывает каталитическое действие на вторую из этих реакций. Восстановление лабильного продукта окисления аскорбиновой кислотой идет быстрее, поэтому количество регенерированного пигмента в этом случае больше. Вопрос о роли этого лабильного промежуточного продукта при сенсibilизированном фотоокислении будет рассмотрен в нашем последующем сообщении.

3. Свойства обнаруженных лабильных продуктов окисления отличны у обоих пигментов. У фталоцианина магния эти продукты более активны; их обратное восстановление достигается не только аскорбиновой кислотой, но и (более медленно) идет в присутствии олеиновой кислоты; в случае хлорофилла последняя неактивна.

Приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину за ценные указания и помощь в работе.

Лаборатория фотобиохимии
Института биохимии им. А. Н. Баха
Академии Наук СССР

Поступило
10 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Frank and R. Livingston, J. Chem. Phys., **9**, 184 (1941). ² А. Н. Теренин, Acta Physicochim., **18**, 210 (1943); А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947. ³ G. N. Lewis and M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944). ⁴ В. Б. Евстигнеев и А. А. Красновский, ДАН, **58**, № 3 (1947). ⁵ А. А. Красновский, ДАН, **58**, № 5 (1947).