

А. А. КРАСНОВСКИЙ

**ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ ХЛОРОФИЛЛОМ
И ФТАЛОЦИАНИНОМ МАГНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ, ИДУЩИЕ С УВЕЛИЧЕНИЕМ
СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 27 IV 1948)

Хлорофилл в зеленой клетке сенсibiliзирует реакции, ведущие к восстановлению углекислоты за счет водорода воды. Эти реакции идут „против“ темновых термодинамически равновесных условий и сопровождаются увеличением свободной энергии реагирующей системы.

Хлорофилл, извлеченный из зеленой клетки, теряет свою фотосинтетическую активность; доныне осуществленные процессы, сенсibiliзированные хлорофиллом в растворе, вообще возможны и в темноте, и энергия света используется в этих случаях для преодоления активационных барьеров; сюда относятся многочисленные случаи окисления кислородом (^{1,2}) и немногие известные случаи иных окислительно-восстановительных реакций (³⁻⁵).

Недавно нам удалось показать возможность обратимого фотохимического восстановления хлорофилла аскорбиновой кислотой, приводящего к образованию неустойчивого фотопродукта, повидимому, типа семихинона (⁶). Это указало путь осуществления сенсibiliзированных хлорофиллом реакций, идущих с увеличением свободной энергии системы, моделирующих первичный процесс фотосинтеза.

В результате ряда опытов мы обнаружили возможность обратимого фотохимического восстановления аскорбиновой и пировиноградной кислотой ряда красителей, из которых для нас были наиболее интересны рибофлавин и сафранин Т, по причинам, которые будут ясны из нижеизложенного. Аскорбиновая кислота, обладающая $E_0 = +0,05V$ при $pH = 7$, не может восстановить в темноте рибофлавин ($E_0 = -0,22V$) и сафранин Т ($E_0 = -0,29V$), а способна лишь к самопроизвольному восстановлению красителей, обладающих более положительной величиной редокс-потенциала; хорошо известно ускорение светом реакций восстановления тионина и метиленового голубого аскорбиновой кислотой, вообще идущее и в темноте, наиболее явно в спиртовом растворе.

Возможность обратимого окисления пировиноградной кислоты и соответствующая этому величина E_0 нам неизвестна.

Реакции осуществлялись в спиртовом и пиридиновом растворах, в вакуумных трубках специальной формы, допускающей их установку в кюветодержателе спектрофотометра Бекмана. Концентрация красителя 10^{-5} мол/л, восстановителя $6 \cdot 10^{-2}$ мол/л. После кипения под вакуумом для удаления кислорода растворы освещались в течение

1—3 мин. в фокусе конденсора кинолампы 500 W через водяной фильтр. За ходом прямой фотохимической и обратной темновой реакций следили по величине коэффициента погашения E в максимуме поглощения красителя. При впуске воздуха обратное окисление образованных лейкосоединений происходило гораздо быстрее и полнее. Реакции могут быть изображены схемой:



где K , KN_2 и KN , соответственно, исходная молекула красителя, ее лейкосоединение и семихинон; A , AN_2 и AN , соответственно, дегидроаскорбиновая, аскорбиновая и гипотетическая монодегидроаскорбиновая („семихинон“) кислота.

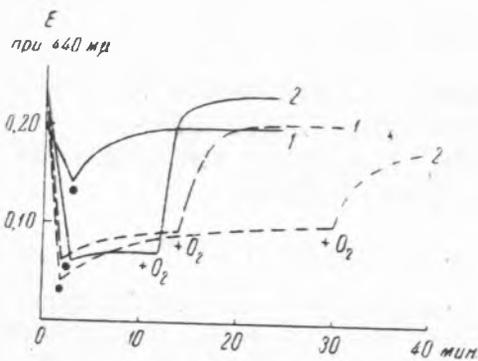


Рис. 1. Обратимое фотохимическое восстановление рибофлавина, температура 20° С. 1 — опыты с аскорбиновой кислотой, 2 — опыты с пировиноградной кислотой; сплошные линии — опыты в пиридине, пунктирные линии — опыты в этаноле, точки — выключение света; + O₂ — впуск воздуха

сенсibilизатора в этих опытах, подобных вышеописанным, составляла 10⁻⁵ мол/л. Освещение раствора в вакуумной трубке производилось через красный фильтр RG-2 в течение 5 мин. Рибофлавин и сафранин не поглощают света в области пропускания этого фильтра; все же были поставлены соответствующие контрольные опыты без сенсibilизатора.

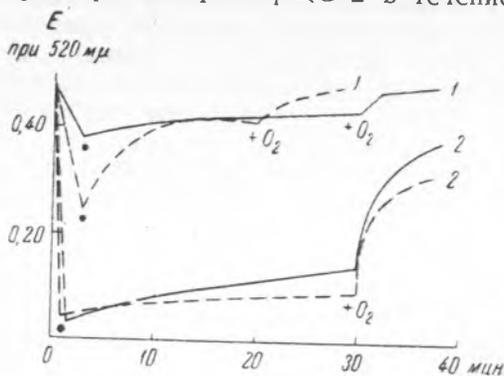


Рис. 2. Обратимое фотохимическое восстановление сафранина Т, температура 20° С. 1 — опыты с аскорбиновой кислотой, 2 — опыты с пировиноградной кислотой; сплошные линии — опыты в пиридине, пунктирные линии — опыты в этаноле, точки — выключение света; + O₂ — впуск воздуха

В табл. 1 течение реакции охарактеризовано величиной ΔE — разностью коэффициентов погашения красителей до и после освещения. В контрольных опытах с аскорбиновой и пировиноградной кислотой без пигмента величина ΔE лежала в пределах 0,005—0,010.

В качестве первичного фотопроцесса возможна реакция хлорофилла в длительно живущем возбужденном состоянии с молекулами растворителя, красителя или донора водорода. Нам не удалось наблюдать образования лабильных продуктов взаимодействия хлорофилла с первыми двумя видами молекул, тогда как обратимое взаимодействие хлорофилла с аскорбиновой (но не пировиноградной!) кислотой было нами установлено (6).

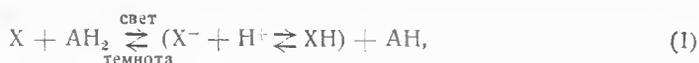
Таким образом, сенсibilизированная реакция заключается в переносе водорода (протона и электрона) от аскорбиновой кислоты к

Таблица 1

Анаэробное фотовосстановление красителей, сенсibilизированное хлорофиллом а + b и фталоцианином магния (температура 20° С)

Сенсibilизатор и восстановитель	Спирт этиловый		Пиридин	
	рибофлавин	сафранин	рибофлавин	сафранин
	ΔE при 480 мμ	ΔE при 520 мμ	ΔE при 480 мμ	ΔE при 520 мμ
Хлорофилл—аскорбиновая кислота	0,100	0,060	0,120	0,110
Хлорофилл—пировиноградная кислота	Образуется феофитин		0,030	0,025
Фталоцианин магния—аскорбиновая кислота	0,065	0,070	0,260	0,250
Фталоцианин магния—пировиноградная кислота	Образуется фталоцианин без металла		0,020	0,015

молекуле красителя с помощью обратимо восстанавливающейся молекулы хлорофилла, по типу действия дегидраз:



Течение подобной реакции между хлорофиллом и его неперменным спутником, аскорбиновой кислотой, вероятно и в зеленой клетке в качестве первичного процесса фотосинтеза. Тогда ХН мог бы передавать водород окисленной форме системы, осуществляющей сопряжение фотохимической стадии процесса с цепью темновых реакций, приводящих к восстановлению углекислоты (можно представить возможность реакции АН с водой с выделением в результате процесса молекулярного кислорода). Это сопряжение могло бы осуществляться посредством флавиновых и фосфопиридин-нуклеотидных дегидраз (E_0 последних лежит при 0,3 V, что соответствует величине E_0 для сафранина Т), о возможности фотовосстановления которых с помощью хлорофилла свидетельствуют вышеприведенные опыты.

При сенсibilизированном восстановлении сафранина аскорбиновой кислотой за счет кванта красного света, поглощенного хлорофиллом (42 ккал), увеличение ΔF системы составляет приблизительно 16 ккал. (подсчитано по величине ΔE_0^*), т. е. в пределе возможно использование для химических нужд около 40% энергии красного кванта (эта величина, конечно, не говорит о действительной величине квантового выхода). При фотосинтезе ΔF процесса составляет 120 ккал. при квантовом выходе около 0,1, т. е. превращается в химическую энергию около $120 / 42 \cdot 10 \cong 30\%$ энергии света.

* При подсчете использованы равновесные значения E_0 для водного раствора вследствие отсутствия иных данных, тогда как условия осуществления реакции вообще отличны от равновесных и значение ΔE_0 в органических растворителях может отличаться от значения для водного раствора.

Вопросы об участии аскорбиновой кислоты в процессе фотосинтеза и природе ферментативных систем, связывающих фотохимический аппарат пластиды с реакциями восстановления углекислоты, будут подробнее рассмотрены в другом месте.

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

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии Наук СССР

Поступило
22 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Rabinowitch, *Photosynthesis*, N. Y., 1945. ² А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, **58**, 1087 (1947). ³ J. Böhi, *Helv. chim. acta*, **12**, 121 (1929).
⁴ T. Ghosh and S. Sen-Gupta, *J. Indian Chem. Soc.*, **11**, 65 (1934). ⁵ А. А. Гуревич, ДАН, **59**, 937 (1948). ⁶ А. А. Красновский, ДАН, **60**, № 3 (1948).