

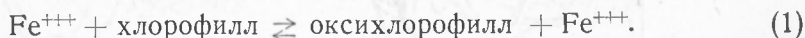
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. АШКИНАЗИ, Т. С. ГЛИКМАН и Б. Я. ДАИН

**О ПРИРОДЕ РЕАКЦИЙ ХЛОРОФИЛЛА С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ
ИОНАМИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 29 V 1950)

Вопрос о характере химических взаимодействий хлорофилла с неорганическими ионами весьма актуален в связи с ролью этих ионов в фотосинтезе растительных организмов. Особенного внимания заслуживает взаимодействие хлорофилла с ионами железа, содержание которых в хлоропластах, как известно, обычно довольно велико. Е. Рабинович и И. Вейсс в двух работах ⁽¹⁾ привели ряд соображений в пользу того, что ионы трехвалентного железа обратимо окисляют хлорофилл в темновых условиях с образованием гипотетической окисленной его формы по схеме:



В подтверждение этой реакции приводились следующие экспериментальные факты.

1. Введение в спиртовой раствор хлорофилла ионов Fe^{+++} приводит к пожелтению раствора, связанному со значительным ослаблением интенсивности красной полосы поглощения хлорофилла.

2. Чувствительным реагентом (α — α' -дипиридил) удается обнаружить следы ионов двухвалентного железа, образующихся в результате реакции (1).

3. Зеленая окраска раствора регенерируется после реакции при введении в раствор ионов двухвалентного железа (сдвиг равновесия влево).

Однако такое истолкование взаимодействия хлорофилла с ионами Fe^{+++} кажется мало обоснованным, так как многочисленные данные говорят против возможности обесцвечивания его таким слабым окислителем, как ионы Fe^{+++} .

В связи с этим нами было проведено спектрофотометрическое исследование действия на растворенный в этиловом спирте хлорофилл ряда неорганических солей. Для этого готовились растворы хлорофилла* в этиловом спирте с добавками различных солей. Растворы эти, содержавшие всегда одинаковую концентрацию хлорофилла, оставлялись на сутки в темноте, после чего производилась съемка их спектров поглощения на фотоэлектрическом спектрофотометре.

Исследование показало, что значительное ослабление красной полосы вызывают не только ионы Fe^{+++} , но и другие ионы, не могущие

* Все, опыты, описанные в статье, проведены с препаратами хлорофилла а + б и отдельно с препаратами хлорофилла а. Результаты этих параллельных серий во всех случаях аналогичны.

выступать в роли окислителей, — в частности, ионы Al^{+++} и Sn^{+++} (см. рис. 1).

С другой стороны, добавки солей меди и цинка приводят к повышению интенсивности красной полосы. В случае меди при этом имеет место некоторое весьма незначительное смещение ее в коротковолновую сторону (см. рис. 2). Ионы K^+ , Ca^{++} оказываются неактивными. Также почти не отражаются на интенсивности красной полосы добавки ионов Pb^{++} и Mn^{++} .

Анализ этих, а также изложенных ниже данных приводит к выводу, что гипотеза об окисляющем действии ионов железа на хлорофилл мало обоснована. В рассматриваемых случаях имеют место два типа взаимодействий.

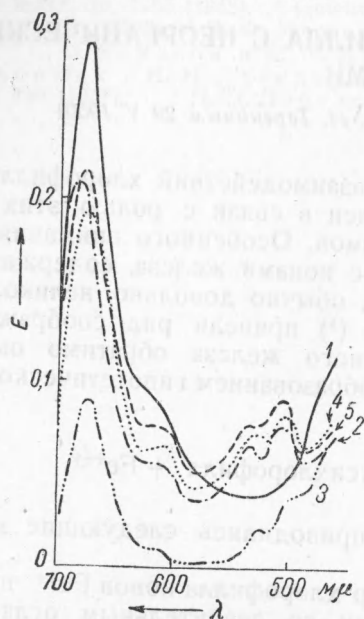


Рис. 1. Кривые поглощения растворов хлорофилла а. 1 — без добавки, 2 — с добавкой HCl , 3 — с добавкой $FeCl_3$, 4 — с добавкой $AlCl_3$, 5 — с добавкой $SnCl_2$

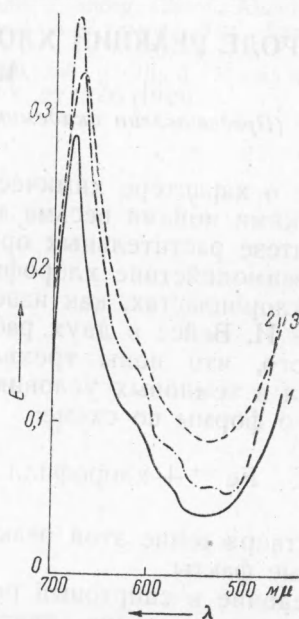


Рис. 2. Кривые поглощения растворов хлорофилла а. 1 — без добавки, 2 — с добавкой $ZnCl_2$, 3 — с добавкой $CuCl_2$

1. Действие водородных ионов, образующихся в растворах, в которых имеет место сольволиз солей. Оно сводится к феофитинизации хлорофилла. Проявляется оно в снижении интенсивности красной полосы и усилении полос с максимумами у 505 и 535 мμ, характерных для феофитина (рис. 1, кривая 2). В чистом виде этот вид взаимодействия имеет место в растворах хлорофилла с добавками солей алюминия и олова (рис. 1). Естественно, что процесс феофитинизации наблюдается также в растворах с добавками солей меди и цинка. Снижение интенсивности красной полосы в растворах с добавками ионов Fe^{+++} в значительной мере также определяется реакциями этого типа.

2. Второй тип взаимодействия — это реакции феофитина с неорганическими ионами. Эти реакции приводят к образованию соответствующих комплексов. Этот вид взаимодействия не наблюдается вовсе в растворах с добавками ионов Al^{+++} и Sn^{++} . Зато в растворах с добавками солей меди и цинка, где феофитинизация также должна быть довольно хорошо выражена, весьма склонные к комплексообразованию ионы Cu^{++} и Zn^{++} образуют с феофитином комплексы, окрашенные в интенсивный зеленый цвет. Область их поглощения почти совпадает с

красной полосой поглощения хлорофилла (рис. 2). Надо полагать, что в такого типа реакциях принимают участие также ионы Fe^{+++} . В этом случае, однако, эффект комплексообразования приводит еще к большему снижению интенсивности красной полосы.

На рис. 3 показано действие солей цинка, меди и двухвалентного железа на спектр феофитина. Соответствующие опыты проводились следующим образом. Феофитинизация хлорофилла достигалась действием соляной кислоты на его растворы. После прибавления соответствующей соли раствор оставлялся на сутки в темноте, а затем подвергался фотометрированию. Опыты с солями железа проводились в условиях, полностью исключавших возможность окисления ионов Fe^{++} кислородом воздуха. Во всех этих случаях желто-оливковый раствор феофитина приобретал ярко зеленую окраску. Этому соответствовало усиление светопоглощения в красной части спектра. Прибавление к

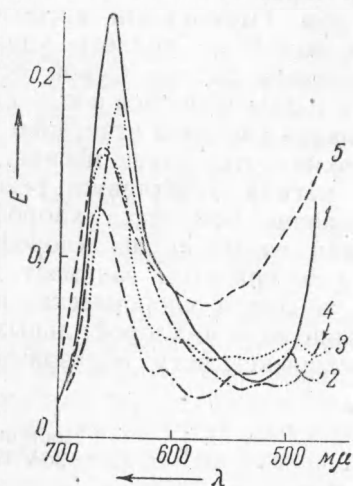


Рис. 3. Кривые поглощения растворов хлорофилла а + в. 1 — без добавки, 2 — с добавкой HCl , 3 — с добавкой HCl и $ZnCl_2$, 4 — с добавкой HCl и $CuCl_2$, 5 — с добавкой HCl и $FeCl_2$

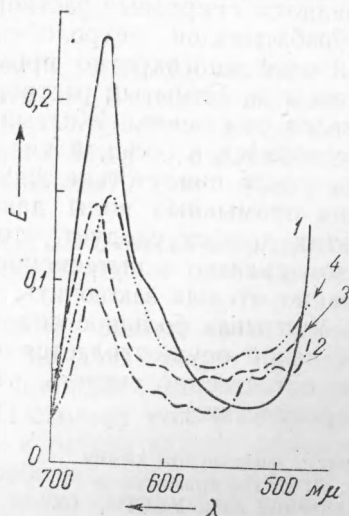


Рис. 4. Кривые поглощения растворов хлорофилла а + в. 1 — без добавки, 2 — с добавкой $FeCl_3$, 3 — с добавкой $FeCl_3$ и $ZnCl_2$, 4 — с добавкой $FeCl$ и $CuCl_2$

феофитину солей калия и кальция не приводит к каким-либо изменениям видимого спектра. В очень малой степени повышается интенсивность красной полосы при введении солей марганца и свинца.

Сопоставление результатов действия ионов Cu^{++} и Zn^{++} на феофитин с данными, относящимися к действию этих же ионов на хлорофилл (рис. 2), приводит к выводу, что в этом последнем случае в первой стадии происходит феофитинизация хлорофилла, при той или другой постановке опыта ионы Zn^{++} и Cu^{++} реагируют с феофитином и дают соответственно одни и те же продукты.

Феофитинизация хлорофилла может быть достигнута также действием на его растворы весьма склонных к сольволизу солей трехвалентного железа. Совершенно естественно, что результат действия ионов Zn^{++} , Cu^{++} и Fe^{++} на полученный таким образом феофитин совершенно аналогичен описанному выше. Это иллюстрируется данными рис. 4.

Из этих опытов следует, с другой стороны, что способность к регенерации зеленой окраски не является специфичным свойством ионов Fe^{++} и не связана с характерной для них ролью восстановителей. В такой же мере эту регенерацию осуществляют и ионы Zn^{++} и Cu^{++} ,

что может быть объяснено только способностью всех этих ионов образовывать комплексы с феофитином. Опыт с добавкой ионов Fe^{++} к раствору хлорофилла, в который ранее был введен $FeCl_3$, соответствует условиям опытов Рабиновича и Вейсса. В свете приведенных выше данных нет оснований усматривать в этом случае обратимое окислительно-восстановительное взаимодействие. Неубедительным является также указание на то, что в этих опытах удается обнаружить следы ионов Fe^{++} . Как показали наши наблюдения, в растворах $FeCl_3$ в спирту, в особенности, стоящих некоторое время на свету, всегда появляются ионы Fe^{++} за счет взаимодействия ионов Fe^{++} с растворителем.

Особенно существенным является вопрос о природе комплексов, образуемых рядом металлов с хлорофиллом. С целью ее выявления были проведены следующие опыты. К спиртовому раствору хлорофилла добавлялся спиртовой раствор $FeCl_3$. Через сутки полученный раствор обрабатывался петролейным эфиром. Отделенный петролейно-эфирный слой многократно промывался водой до полного удаления следов железа. Отмытый раствор выпаривался досуха. Сухой остаток подвергался сжиганию. Желтый продукт, получавшийся после сжигания, растворялся в соляной кислоте. Анализ раствора отчетливо обнаруживал в нем присутствие железа и полное отсутствие магния. В то же время промывные воды давали на магний отчетливую реакцию.

Из этих данных следует, что образование комплекса хлорофилла с железом связано с вытеснением магния из молекулы хлорофилла. Естественно отсюда заключить, что железо при этом занимает место магния. Учитывая большое содержание железа в хлоропластах и легкость, с какой осуществляется образование железо-хлорофильных комплексов, естественно считать, что эти комплексы могут образовываться и в хлоропластах.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
25 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Rabinowitsch and J. Weiss, *Nature*, **138**, 1098 (1936); *Proc. Roy. Soc.*, **162**, 251 (1937).