

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ГАЧКОВСКИЙ

**ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ И ХЛОРОФИЛЛА
В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ**

**СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОРФИРИНА
МАГНИЯ И ХЛОРОФИЛЛА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 IX 1950)

В предшествующем сообщении были описаны опыты с адсорбатами фталоцианина магния, в которых было установлено образование комплексов этой молекулы с рядом других молекул, сопровождающееся появлением флуоресценции с характерной для каждого случая электронно-колебательной структурой спектра (1). В дальнейшем это явление было изучено на адсорбатах хлорофилла и был получен аналогичный результат. Адсорбат порфирина магния, который получался в результате термического разложения адсорбата хлорофилла в вакууме в том же опыте, обнаружил то же явление. В качестве объекта был взят хлорофилл а, на котором преимущественно и была проведена вся работа. Для установления неизменности результата было сделано несколько опытов с хлорофиллом b*. В этой работе, как и в опубликованном уже исследовании с фталоцианином, адсорбентом служила окись магния (1, 3, 4).

Получить адсорбат хлорофилла в вакууме из паров нельзя из-за невозможности возгонки этих молекул без разложения. Получение нефлуоресцирующих адсорбатов из растворов с последующим обезгаживанием в вакууме при температурах порядка 400°, как это допускали адсорбаты фталоцианина магния, было также исключено происходящим в этих условиях распадом хлорофилла. Как указывалось (3), обезгаживание при температуре 100° уже влечет за собой частичное их разрушение. Однако, обезгаживая при температуре 260°, удалось все же получить разделение на составляющие главного максимума флуоресценции адсорбата хлорофилла, чем и обнаруживалось сложное его строение, аналогичное структуре главного максимума флуоресценции адсорбата фталоцианина магния (4). При этой температуре и 2-часовом обезгаживании еще сохраняется такое количество неразрушенных молекул хлорофилла, которое дает достаточную интенсивность флуоресценции для их спектрального изучения. Контролем, говорящим о том, что мы здесь имеем дело именно с адсорбатом хлорофилла, а не с адсорбатом какого-либо продукта его разложения, являлся факт возгорания флуоресценции при пуске ничтожного количества паров такого растворителя, из которого был получен исходный адсорбат **.

Главный максимум флуоресценции, возгорающейся на таком пре-

* Препараты хлорофилла а и b были получены в нашей лаборатории Г. П. Брин хроматографическим методом (2).

** Возгорание это получается на сильно ослабленном фоне флуоресценции хлорофилла, оставшемся и получившем структуру в результате обезгаживания.

терпевшем термическую обработку адсорбате, ложится в спектре в пределах главного максимума широкой размытой полосы флуоресценции исходного адсорбата. Одновременно, наряду с этими полосами хлорофилла, при пуске паров растворителя возгораются полосы флуоресценции в области спектра 600—650 м μ , которые следует приписать порфирина магния. Температура в 260° была подобрана таким образом, чтобы обезгаживание исходного адсорбата хлорофилла приводило к разложению приблизительно 50% адсорбированных молекул хлорофилла и образованию из них такого же количества адсорбированных молекул порфирина магния. Об этом можно было судить по приблизительно эквивалентным интенсивностям флуоресценций, появляющихся при образовании комплексов обоих адсорбатов с дополнительно адсорбированными на них молекулами различных веществ. Возгорание флуоресценции происходило, как и в случае с фталоцианином магния, при ничтожных упругостях пара этих веществ, а именно, порядка 10⁻⁴—10⁻³ мм. Были испытаны этанол, этиловый эфир, ацетон, бензол, вода, кислород, двуокись углерода. Пуск паров хорошо очищенного бензола, как

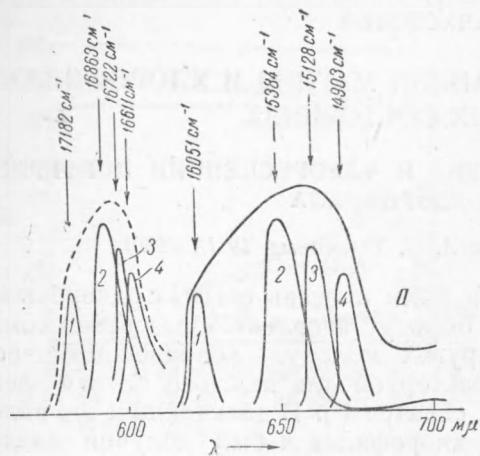


Рис. 1. Сложное строение главного максимума флуоресценции адсорбатов: I — порфирина магния и II — хлорофилла а. Комплексы: 1 — с кислородом, 2 — с этанолом, 3 — с водой, 4 — неизвестный комплекс

следовало ожидать (1, 5), не вызывал возгорания флуоресценции адсорбата хлорофилла. Все остальные молекулы вызывали возгорание, характерное для каждой из них.

На рис. 1 даны микрофотограммы спектров некоторых из этих комплексов. По условиям опыта одна и та же микрофотограмма дает одновременно структуру спектров флуоресценции адсорбатов порфирина магния и хлорофилла. Сравнение полученных фотографий с фотографиями для фталоцианина магния (1) показывает их полную аналогию; в данном случае мы также наблюдаем, что разности волновых чисел между полосами по порядку величины соответствуют колебательным квантам и имеют место зеркальность отображения спектра флуоресценции и спектра поглощения (3), с определенной специфичностью расположения полос в спектре каждого индивидуального комплекса, с убыванием интенсивности их по мере уменьшения частоты. Таким образом, можно считать, что появляющиеся в результате комплексообразования спектры флуоресценции адсорбатов всех исследуемых молекул, а именно, фталоцианина магния, хлорофилла и порфирина магния, имеют одну и ту же электронно-колебательную природу, подчиняющуюся уже приведенной (1) схеме электронных переходов.

Обращает на себя внимание неточная зеркальность отображения колебательных подуровней поглощения и флуоресценции: интервалы

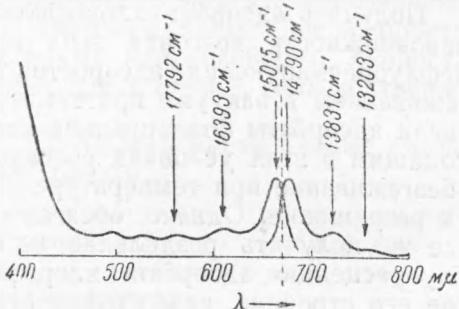


Рис. 2

подуровней флуоресценции сжаты в противоположность растянутым интервалам подуровней поглощения (рис. 2). Последние примыкают к интенсивному коротковолновому максимуму, имеющемуся у всех рассматриваемых молекул и интерпретируемому как отдельный электронный переход (6). Указанная неточная зеркальность отображения спектров поглощения и флуоресценции естественна, если электронный переход изменяет упругие силы, удерживающие атомные ядра в положении равновесия.

Сказанное позволяет дать полную схему электронных переходов с учетом коротковолнового максимума поглощения (рис. 3). Переход A_{1u} с нормального уровня

на высшее возбужденное состояние вызывает флуоресценцию в красной области спектра. Для порфирина он равен 23255 см^{-1} , для хлорофилла а 23529 см^{-1} , для фталоцианина магния 28571 см^{-1} . Их флуоресценции в главном максимуме соответственно: 16130, 14860, 14700 см^{-1} . Эти флуоресценции обязаны переходам Φ_0 с низшего возбужденного состояния на нормальный уровень. Переходы с низшего возбужденного состояния на колебательные подуровни нормального состояния обозначены Φ_1, Φ_2, \dots . Совместно с переходом Φ_0 они обусловливают весь электронно-колебательный спектр флуоресценции.

Закрытая система порфинового кольца содержит 9 конъюгированных двойных связей и 2 дополнительные двойные C—C-связи, не являющиеся частью многосторонней конъюгированной системы, а находящиеся с ней в «одностороннем» соединении *.

В интерпретации Рабиновича (6) гидрогенизация одного пиррольного ядра в порфине, т. е. одной полуизолированной двойной связи, превращая порфин в хлорин, приводит к созданию нового низко возбужденного терма при 660 м μ , а гидрогенизация второй полуизолированной двойной связи, превращая производные хлорофилла в производные бактериохлорофилла, вызывает дополнительно появление еще более низкого возбужденного терма при 780 м μ (6).

Мы предлагаем другую интерпретацию; гидрогенизация одной полуизолированной двойной связи в системе порфина приводит не к образованию нового низко возбужденного терма, а к уменьшению энергии существующего терма возбужденного состояния I. Это про-

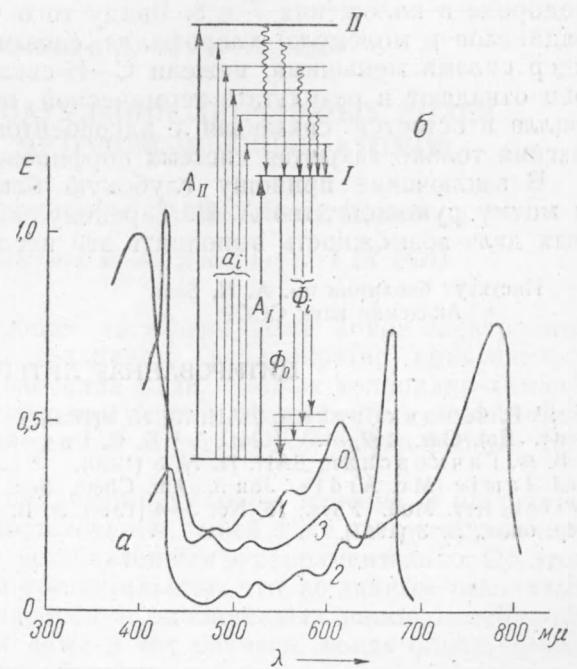


Рис. 3. *a* — иллюстрация снижения энергии возбужденного состояния *I* по мере последовательной гидрогенизации порфинового кольца. Спектры поглощения; *I* — порфирина, *2* — хлорофилла *a*, *3* — бактериохлорофилла. *b* — схема их термов; дан приближенно случай хлорофилла *a*: *I* — возбужденное состояние $15\ 000\ \text{см}^{-1}$, *II* — $23\ 000\ \text{см}^{-1}$

* Положение этих полуизолированных двойных связей определяет таутомерность структуры порфина.

исходит по причине усложнения системы, приводящей к увеличению деградации энергии возбуждения и к смещению терма I в красную область спектра. Гидрогенизация второй полуизолированной двойной связи хлорина ведет, по той же причине, к дальнейшему перемещению его из красной в ближнюю инфракрасную область спектра.

В наших опытах термическая обработка адсорбата хлорофилла в вакууме приводит к обратному спектральному смещению, так как появляется флуоресценция у 600 м μ . Это говорит о происходящем в вакууме при температурах, близких к 200°, восстановлении полуизолированной двойной связи в IV пиррольном ядре молекулы хлорофилла, являющемся следствием термического отщепления атомов водорода в положения 7 и 8. Ввиду того что каждый из замещенных радикалов в молекуле хлорофилла связан с углеродом пиррольных ядер силами меньшими, нежели C—H-связи, можно считать, что все они отпадают в результате термической обработки адсорбата хлорофилла и остается связанные с адсорбентом через центральный атом магния только закрытая система порфинового кольца.

В заключение приношу глубокую благодарность С. И. Вавилову и моему руководителю А. Н. Теренину, неоценимая поддержка которых дала возможность выполнить эти исследования.

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

Поступило
19 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Гачковский, ДАН, 73, № 5 (1950). ² F. P. Zscheile and C. L. Co-mag, Bot. Gaz., 102, 463 (1941). ³ В. Ф. Гачковский, ДАН, 70, № 1 (1950).
⁴ В. Ф. Гачковский, ДАН, 71, № 3 (1950). ⁵ L. Livingston, M. T. Watson and Jamie Mc Ardle, Journ. Am. Chem. Soc., 71, 1542 (1949). ⁶ E. Rabinowitch, Rev. Mod. Phys., 16, No. 3—4 (1944); Э. В. Шпольский, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3 (1947).