

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. АШКИНАЗИ и Б. Я. ДАИН

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ХЛОРОФИЛЛА
С ЖЕЛЕЗОМ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 5 VII 1951)

В работе (1) было показано, что взаимодействие хлорофилла (или феофитина) с ионами железа может при известных условиях привести к образованию соответствующих комплексов. Учитывая большое содержание железа в хлоропластах и сравнительную легкость, с какой осуществляется образование этих комплексов, можно полагать, что они могут образовываться в хлоропластах и играть известную роль в осуществлении первичного фотохимического акта в фотосинтезе. Действительно, в работе Якобсона (2) показано наличие в хлоропластах тесной связи между хлорофиллом, белком и железом. В работе Е. А. Бойченко (3) показано, что образование продукта восстановления углекислоты хлоропластами связано с наличием в последних железосодержащего комплекса.

Вполне естественно предполагать, что железо-производные хлорофилла должны обладать повышенной способностью к участию в окислительно-восстановительных процессах. Действительно, известно, что образование комплексов металлических ионов с органическим веществом приводит в ряде случаев к резкому изменению окислительно-восстановительного потенциала системы, что и объясняет роль ионов тяжелых металлов в ряде биохимических процессов. Как показано рядом авторов (4), потенциал системы может при этом меняться в широких пределах в зависимости от природы неорганического иона и координированных групп.

В связи с вышеизложенным представлялось интересным изучить фотохимическое поведение железо-производных хлорофилла. Ниже приведены полученные при этом опытные данные.

При приготовлении комплексов железа с хлорофиллом были частично использованы методики, описанные в работах, посвященных изучению комплексов железа с производными хлорофилла, а также с различными порфиринами (5).

Комплексы хлорофилла с железом были получены в двух формах: восстановленной и окисленной. Восстановленное железо-производное хлорофилла получалось при взаимодействии свежеприготовленного уксуснокислого раствора $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ с уксуснокислым раствором феофитина (а + б). Полученный при нагревании продукт извлекался хлороформом. Хлороформенный раствор после многократного промывания водой до полного удаления следов железа упаривался досуха и растворялся в этиловом спирте. Все операции производились в атмосфере освобожденного от кислорода азота в условиях, полностью исключавших возможность окисления как ферроацетата, так и железо-хлорофилльного ком-

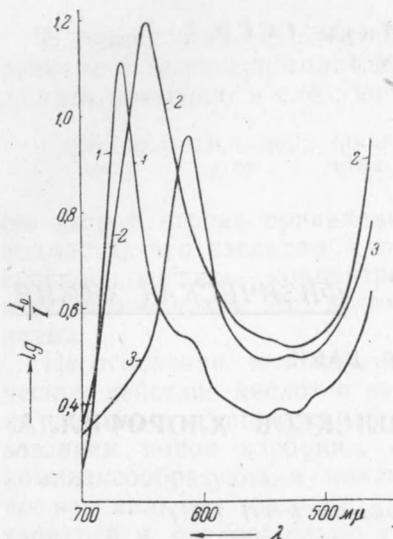


Рис. 1. Кривые поглощения: 1 — хлорофилла, 2 — восстановленной формы железопроизводного хлорофилла, 3 — окисленной формы железопроизводного хлорофилла

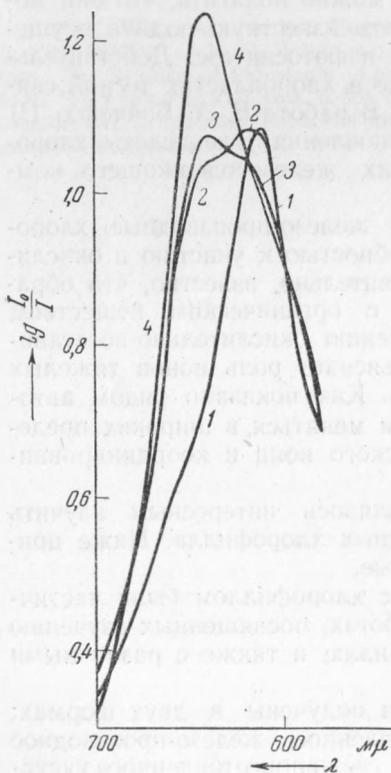


Рис. 2. Фотовосстановление окисленного железопроизводного хлорофилла: 1 — кривая поглощения исходного раствора до облучения, 2 — то же после облучения видимым светом в течение 4 час., 3 — то же после 6 час. облучения, 4 — то же после 10 час. облучения

плекса. Все применявшиеся растворители (уксусная кислота, хлороформ, вода, этиловый спирт) предварительно освобождались от растворенного в них кислорода путем длительного пропускания азота.

Окисленное производное получалось окислением восстановленного продукта кислородом воздуха. Оба соединения зеленого цвета, у восстановленного производного — оттенок слегка синеватый.

На рис. 1 приведены кривые поглощения спиртовых растворов обоих соединений в видимой области (кривые 2, 3). Тут же для сравнения приведена кривая поглощения хлорофилла (кривая 1). Как видно из рисунка, комплекс в окисленной форме характеризуется интенсивной полосой поглощения с максимумом у 610 мμ. Комплексу в восстановленной форме соответствует интенсивная полоса с максимумом у 645 мμ. Обе кривые смещены по сравнению с кривой для хлорофилла в коротковолновую сторону.

Все опыты и спектрофотометрические измерения производились в сосуде, который легко можно было присоединять (или припаять) к вакуумной установке. Форма сосуда позволяла использовать его в качестве кюветы для съемки кривых поглощения.

Растворы окисленного производного в этиловом спирте подвергались предварительному обезгаживанию в установке высокого вакуума. После полного удаления растворенных газов, достигавшегося в результате длительного откачки с многократным замораживанием и размораживанием раствора, сосуд отпаивался от установки, измерялась кривая поглощения, и раствор подвергался облучению. В качестве источника света применялась 1000-ваттная кинолампа. Во время облучения сосуд помещался в термостат (температура 20—22°). Результаты опытов, приведены на рис. 2.

Совершенно отчетливо видно, что полоса поглощения окисленного комплекса под действием фотонов видимого света смещается в длинноволновую сторону. Реакция идет во времени. Сначала сильно повышается поглощение в области 640—650 мμ и начинает намечаться второй максимум у 645 мμ (кривая 2). Затем этот максимум становится более отчетливым. В то же

время отмечается снижение максимума, характерного для окисленного производного у 610 м μ (кривая 3). Дальнейшее облучение приводит, наконец, к полному исчезновению максимума у 610 м μ и появлению полосы с резким максимумом у 645 м μ . Новая полоса, значительно более интенсивная, чем полоса исходного комплекса, по положению соответствует полосе восстановленного продукта (ср. с рис. 1).

Эти результаты дают основание считать, что свет вызывает восстановление окисленного производного. Что это действительно так, дополни-

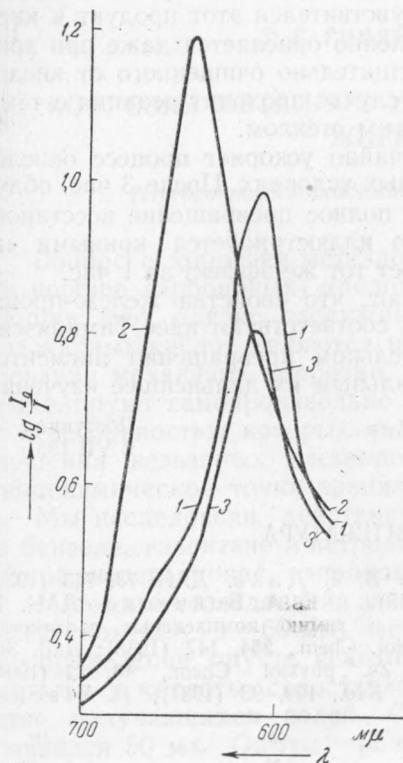


Рис. 3. Обратимость процесса фотовосстановления окисленного железо-производного хлорофилла: 1 — кривая поглощения исходного раствора до облучения, 2 — то же после облучения видимым светом, 3 — то же после повторного окисления на воздухе

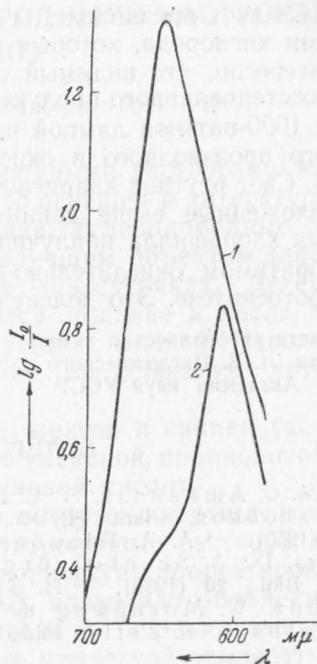


Рис. 4. Действие света на восстановленное железо-производное хлорофилла: 1 — кривая поглощения исходного раствора до облучения, 2 — то же после облучения в течение 3 час.

тельно доказывается следующим опытом. Если сосуд с восстановленным под действием света раствором открыть и встряхнуть с воздухом, то наблюдаемые при этом изменения спектра соответствуют образованию окисленного продукта (см. рис. 3). Действительно, положение нового максимума полностью совпадает с положением его в спектре исходного раствора до облучения. Несколько снижается только его интенсивность. Последнее, возможно, связано с тем, что часть продукта подвергается необратимому изменению. При облучении окисленного производного более интенсивным источником света — ртутной кварцевой лампой — получается эффект, аналогичный описанному выше, но за значительно более короткое время.

Если окисленный комплекс подвергать облучению в присутствии кислорода (без предварительного обезгаживания), то эффекта фотовосстановления констатировать не удастся. Восстановленный продукт сразу же

снова окисляется. Поэтому никакого смещения максимума не наблюдается.

Исследование реакции фотовосстановления окисленного производного при двух температурах (+10 и +22°) показало для данного интервала отсутствие температурной зависимости.

Железо-производное хлорофилла в восстановленной форме очень легко окисляется кислородом воздуха, переходя при этом в окисленную форму. Поэтому как при приготовлении его, так и при дальнейших опытах с ним приходилось соблюдать ряд предосторожностей, чтобы не допустить попадания воздуха. Насколько чувствителен этот продукт к кислороду следует из того факта, что он медленно окисляется даже при хранении его в атмосфере азота, довольно тщательно очищенного от кислорода. Следует предположить, что в этом случае проходит реакция с теми следами кислорода, которые адсорбированы стеклом.

Интересно, что видимый свет чрезвычайно ускоряет процесс окисления восстановленного продукта в описанных условиях. После 3 час. облучения 1000-ваттной лампой наблюдается полное превращение восстановленного производного в окисленное. Это иллюстрируется кривыми на рис. 4. Свет ртутной кварцевой лампы дает тот же эффект за 1 час.

Изложенные выше данные показывают, что свойства железо-производных хлорофилла наилучшим образом соответствуют идее Тимирязева об обратимом окислительно-восстановительном превращении пигментов при фотосинтезе. Это делает особо актуальным их дальнейшее изучение.

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

Поступило
2 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Ашкинази, Т. С. Гликман и Б. Я. Данн, ДАН, 73, 743 (1950).
² L. Jacobson, *Plant Physiol.*, 20, 233 (1945). ³ Е. А. Бойченко, ДАН, 70, 1037 (1950). ⁴ А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1945, тл. IX; A. Szent-Györgyi, *Zs. physiol. Chem.*, 254, 147 (1938); *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 20 (1938). ⁵ И. Залесский, *Zs. physiol. Chem.*, 43, 11 (1904); K. Kunz, W. Morneweg u. H. Müller, *ibid.*, 199, 93 (1931); H. Fischer, A. Treibs u. K. Zeile, *ibid.*, 195, 1 (1931).