

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. КАЧАН и Б. Я. ДАИН

**ФОТОХИМИЯ ХЛОРОФИЛЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО
ВОЗДУХА**

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

Исследование фотохимических процессов при низких температурах дает возможность ближе познать сущность первичного элементарного акта воздействия света. Это связано с тем, что вторичные процессы, особенно те, которые требуют значительной энергии активации, в этих условиях сильно заторможены. Ниже изложены наблюдения над действием света на хлорофилл при температуре жидкого воздуха.

Для исследования был применен кварцевый дьюаровский сосуд (см. рис. 1), внутренние стенки которого служили окошками плоскопараллельной кюветы *a*, игравшей роль реакционного сосуда. Боковые стенки кюветы омывались со всех сторон жидким воздухом, что обеспечивало глубокое охлаждение растворов хлорофилла, вводимых в кювету. Плоскопараллельность стенок кюветы обеспечивала удовлетворительные оптические условия для съемки спектров поглощения замороженных растворов хлорофилла. Сосуд помещался в деревянный футляр *b*. Свет поступал через квадратные окошки *c* в стенках футляра. С внутренней стороны футляра у самых входных окошек помещалась обогревательная спираль. Нагреваясь до температуры не выше 20—25°, она предохраняла наружные стенки дьюаровского сосуда от возможного запотевания.

Для исследования применялись растворы хлорофилла *a + b* в этиловом спирте или в смеси его с этиловым эфиром (1:3)*. Концентрации хлорофилла колебались от 0,040 до 0,078 г/г.

Как показали наши наблюдения, тщательно высушенный этиловый спирт остается прозрачным при температуре жидкого воздуха. Точно так же прозрачны и вполне устойчивы при низких температурах замороженные спиртовые и спиртоэфирные растворы хлорофилла. Для регистрации тех изменений, которые вызывались квантами света в растворах хлорофилла, время от времени производились съемки спектров поглощения в области красной полосы. Результаты наблюдений приведены на рис. 2 и 3.

Красная полоса поглощения хлорофилла, как видно из этих данных, при низких температурах претерпевает существенные изменения (ср. кривые 1 на рис. 2 и 3). Наблюдается увеличение коэффициентов поглощения, некоторое расширение полосы и весьма незначительное ее длинноволновое смещение. Влияние на спектр снижения температуры

* Опыты со спиртоэфирными растворами были поставлены по совету акад. А. Н. Теренина, которому авторы выражают благодарность.

совершенно одинаково у спиртовых и спиртоэфирных растворов. Это в первом приближении указывает на то, что наблюдаемые изменения вряд ли могут быть отнесены за счет каких-либо взаимодействий хлорофилла с растворителем. Повидимому, гораздо больше оснований приписать изменения при низких температурах беспорядочной агрегации молекул, характерной для хлорофилла, дающего в спиртоводных смесях коллоидные растворы уже при обычных температурах.

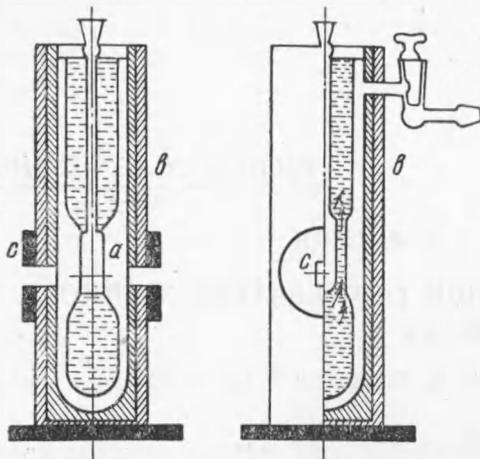


Рис. 1. Реакционный сосуд

В фотохимическом отношении поведение спиртовых и спиртоэфирных растворов совершенно различно. Спиртовые растворы хлорофилла при температуре жидкого воздуха оказываются весьма устойчивыми на свету. В результате многочасового облучения этих растворов нефiltroванным видимым светом кинолампы в 500 вт, а также светом того же источника через красный и синий фильтры не удается обнаружить никаких изменений ни в структуре красной полосы поглощения хлорофилла, ни в интенсивности поглощения (рис. 2). Точно так же почти не сказывается на положении и интенсивности красной полосы облучение источником ультрафиолетового света — ртутной лампой высокого давления. При длительном воздействии на растворы света конденсированной алюминиевой или кадмиевой искры отмечается лишь весьма незначительное снижение красной полосы поглощения.

Совершенно иначе ведут себя спиртоэфирные растворы. Как и в случае спиртовых растворов, многочасовое облучение видимым светом оставляет неизменным положение и интенсивность красной полосы. Зато весьма эффективным оказывается облучение мягким ультрафиолетовым светом. Уже через 20—30 мин. отмечается некоторое снижение интенсивности красной полосы поглощения. Оно резко проявляется при более длительном облучении (кривые 3 и 4 на рис. 3). При этом, однако, максимум полосы поглощения сохраняет свое прежнее положение.

Характерно, что достигаемое в результате облучения состояние системы при температуре жидкого воздуха может сохраняться без изме-

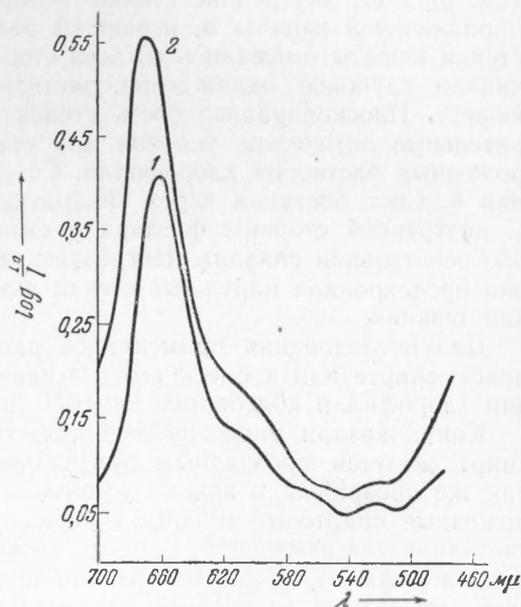


Рис. 2. Кривые поглощения спиртового раствора хлорофилла $a + b = 0,078$ г/л. 1 — при комнатной температуре, 2 — при температуре жидкого воздуха до облучения и после облучения видимым светом, а также нефiltroванным светом ртутной лампы высокого давления

нений весьма длительно. Об этом говорят повторные снимки, проводившиеся через различные промежутки времени после облучения. Это свидетельствует о том, что образовавшиеся в результате действия света продукты обладают при температуре жидкого воздуха большой продолжительностью жизни. С другой стороны, сильное ослабление красной полосы в результате облучения говорит о глубоких изменениях, вызванных квантами света в молекулах хлорофилла. Несмотря на это, при повышении температуры, достигаемой в результате удаления из дьюаровского сосуда жидкого воздуха, происходит регенерация исходной кривой поглощения (см. рис. 3). Таким образом, фотохимический процесс, необратимый в темновых условиях при низких температурах, оказывается обращенным при повышении температуры.

Аналогичный эффект наблюдался ранее Льюисом (1) у лейкоформ ряда красителей. Так как при этом бесцветные лейкосоединения превращались в окрашенные положительные молекулярные ионы красителей, то это указывало, что первичный акт связан с фотоокислением. Наиболее естественно допустить такую же схему первичного действия квантов и в наших опытах:

Хлорофилл $h\nu$ + электрон
 + ион хлорофилла + электрон

Эта схема дает, в частности, возможность объяснить явление регенерации красной полосы поглощения при повышении температуры. Действительно, при низких температурах продукты первичного акта должны оставаться на близких друг от друга расстояниях, незначительно превышающих молекулярные размеры. Поэтому естественна наблюдающаяся регенерация хлорофилла при повышении температуры.

Интересно, что процессы фотоионизации лейкоформ красителей при низких температурах идут также лишь при наличии эфира в смеси растворителей. Это говорит о том, что в присутствии эфира создаются благоприятные условия для осуществления элементарного процесса фотоокисления органического вещества. Согласно А. Н. Теренину (2), за актом фотоионизации органической молекулы следует самопроизвольное отделение от нее протона. Если такой эффект имеет место и в случае хлорофилла, то действие эфира может быть объяснено способностью его молекул давать с протоном ионы оксониевого типа $(C_2H_5)_2OH^+$, легко распадающиеся при повышении температуры. В числе спиртовых

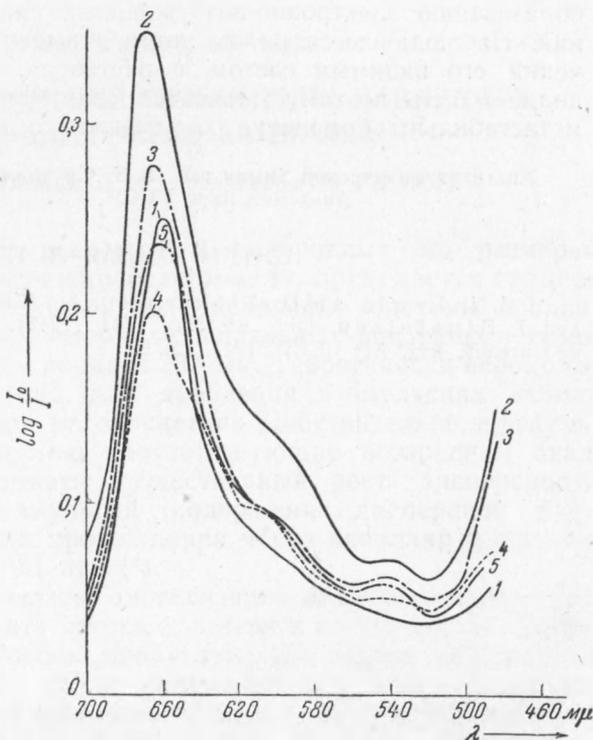


Рис. 3. Кривые поглощения спиртоэфирного (1:3) раствора хлорофилла а + б — 0,040 г / л. 1 — при комнатной температуре, 2 — при температуре жидкого воздуха до облучения и после облучения видимым светом, 3 — то же после 1,5 час. облучения ртутной лампой высокого давления, 4 — то же после 3 час. облучения ртутной лампой высокого давления, 5 — размороженного раствора при комнатной температуре

растворов электрон имеет большую вероятность вернуться к начальному состоянию, что должно приводить к регенерации хлорофилла уже при низких температурах. Иное положение должно быть в растворах, содержащих эфир. Присоединение протона к молекуле эфира стабилизирует систему и затормаживает обратный процесс, возвращающий ее к начальному состоянию. Поэтому в этих условиях действие квантов приводит к реальному фотохимическому процессу.

Из изложенных данных следует также, что воздействие на молекулы хлорофилла малых квантов видимой области не приводит к реальным фотохимическим превращениям этих молекул и сводится лишь к образованию электронно-возбужденных или метастабильных их состояний. Наблюдавшееся рядом авторов выцветание хлорофилла при облучении его видимым светом в растворах, не содержащих кислорода, должно быть поэтому объяснено взаимодействием возбужденных (или метастабильных) молекул хлорофилла с молекулами растворителя.

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

Поступило
2 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. N. Lewis and D. Lipkin, Journ. Am. Chem. Soc., 64, 2801 (1942); G. Lewis and I. Bigeleisen, *ibid.*, 65, 520, 1144 (1943). ² А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947, гл. 8.