

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ и академик А. Н. ТЕРЕНИН

**ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ФТАЛОЦИАНИНОВ,
ХЛОРОФИЛЛА И ФЕОФИТИНА ***

Возникновение фотопотенциала на освещенном электроде, несущем пленку пигмента и помещенном в раствор электролита, имеет непосредственное отношение к фотохимическим окислительно-восстановительным реакциям, в которых участвуют молекулы пигмента (1).

В связи со значением окислительно-восстановительных процессов для фотосинтеза представлялось интересным исследовать фотоэлектрохимическое поведение нерастворимых в воде хлорофилла и родственных ему соединений — феофитина, фталоцианина и его магниевого комплекса, фотохимические реакции которых составляют предмет разностороннего изучения в лаборатории фотобиохимии института биохимии им. А. Н. Баха (3) **.

На рис. 1 изображена схема расположения аппаратуры, применявшейся в наших опытах. В том случае, когда по условиям опыта требовалось выкачивание воздуха, использовался измерительный сосуд в виде кварцевой вакуумной трубки с двумя платиновыми электродами. В качестве стандартного в этом случае служил один из платиновых электродов, остававшийся в темноте.

В качестве объектов для опытов были использованы: 1) хлорофиллы (a + b), (a) и (b), полученные в нашей лаборатории хроматографическим методом разделения; 2) феофитин, получавшийся путем воздействия кислоты на хлорофиллы или непосредственно из крапивы по Фишеру; 3) фталоцианин и его магниевый комплекс в виде кристаллических порошков.

Следующие методы применялись для нанесения пленок на электрод: 1) электрофоретический, 2) испарением эфирного раствора, 3) возгонкой в вакууме (только для фталоцианинов).

В результате проведенных опытов было установлено, что потенциал инертного электрода, покрытого пленкой любого из исследованных соединений и опущенного в электролит, как правило, изменяется при освещении, т. е. эти соединения обнаруживают фотоэлектрохимический эффект.

Согласно В. И. Веселовскому (3), основной характеристикой фотоэлектрохимического процесса должен служить не просто устанавливающийся с течением времени потенциал, а скорость изменения потенциала под действием облучения. Однако для данных объектов скорость уста-

* Доложено на совещании комиссии по фотосинтезу в Ленинграде в мае 1951 г.

** З. Е. Лобановой в лаборатории А. Н. Теренина в Физическом институте Ленинградского университета были проведены некоторые предварительные измерения фотоэлектрохимического эффекта для нанесенной электрофоретическим способом на платину пленки фталоцианина магния, предоставленного ей лабораторией фотобиохимии.

новления стационарного значения потенциала велика, и можно для приближенной трактовки явления считать, что величина стационарного фотопотенциала (фп) находится в прямой зависимости от начального фототока.

На рис. 2 изображены кривые изменения потенциала при освещении и выключении света для пленок хлорофилла, на рис. 3 — феофитина и рис. 4 — фталоцианина, находящихся в нейтральном растворе хлористого калия.

Как следует из кривых, потенциал электрода при освещении изменяется в положительную сторону для всех соединений, кроме феофитина, который в таких условиях опыта показывает отрицательный фп.

Измерения при различной освещенности пленки показали, что фп пропорционален интенсивности поглощенного света.

Освещение пленок светом различной длины волны, выделенным светофильтром и монохроматором Бекмана, показало, что спектр фотоэлектрохимического действия совпадает со спектром

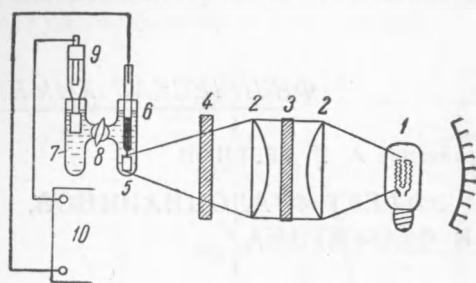


Рис. 1. Схема расположения аппаратуры. 1 — кинолампа 300 Вт, 2 — конденсор, 3 — светофильтр, поглощающий инфракрасные лучи, 4 — светофильтр, 5 — платиновый электрод, 6 — электролит, 7 — насыщенный раствор хлористого калия, 8 — кран, 9 — каломелевый электрод, 10 — ламповый потенциометр (точность измерения 1—2 мВ)

поглощения пленок в видимом и ближнем ультрафиолетовом участке спектра.

В специально поставленных опытах (с освещением зачерненной стороны электрода, противоположной пленке) было показано, что наблюдаемый фп пленок не является следствием нагревания пленки поглощаемой световой энергией.

Нанесение на электрод двойных слоев пигментов, дающих в данном электролите фп различного знака, позволило установить, что фотоэлектрохимический эффект определяется поверхностным взаимодействием между пленкой и электролитом, а не локализован на поверхности платинового электрода.

Знак и величина фп тесно связаны для исследованных пигментов с окислительно-восстановительными свойствами окружающего пленку электролита. В присутствии окислителей, в частности в присутствии кислорода воздуха, наблюдается обычно положительный фп, связанный с наличием фотоокислительных реакций пигмента (исключение в некоторых случаях представляет феофитин). Наличие нейтральных солей в растворе не имеет большого значения в этом случае.

Роль кислорода в образовании фп подтверждается опытами с эвакуацией воздуха из раствора электролита. Откачка вызывает весьма резкое и значительное уменьшение положительного фп. Если в электролит ввести такой типичный окислитель, как хинон, то откачка воздуха не приводит к значительному уменьшению фп. Это показывает, что хинон способен заменить растворенный кислород.

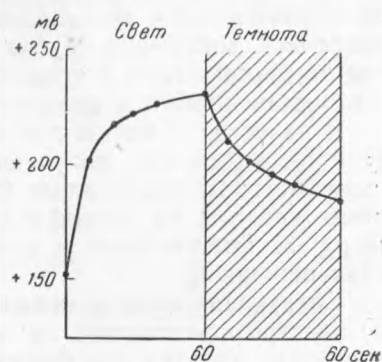


Рис. 2. Изменение во времени потенциала пленки хлорофилла (нанесенной испарением эфирного раствора, электролит 2 N KCl) при освещении и включении света

В присутствии восстановителей, например гидросульфита Na, сульфита Na, гидрохинона, аскорбиновой кислоты, в среде, в которой проявляются их восстанавливающие свойства, положительный фп или очень сильно уменьшается или знак фп меняется на отрицательный, что свидетельствует о наличии электронного перехода, соответствующего фотовосстановлению пигментов.

Следует отметить, что при применении спиртовых растворов вместо водных как в отношении величины и знака фп, так и роли окислителей и восстановителей получались те же самые результаты. Опыты в спирте могли быть проведены, конечно, только для фталоцианинов, так как хлорофилл и феофитин в нем хорошо растворимы.

Это показывает, что основное значение для возникновения фп имеет не среда, а растворенные в ней нейтральные молекулы O_2 , хинон, гидрохинон и др., а также ионы с окислительной или восстановительной функцией. pH

среды также оказывает определенное влияние на фотоэлектрохимический эффект исследованных пигментов. В этом отношении можно отметить определенную разницу в поведении фталоцианинов, с одной стороны, и хлорофилла с феофитином, с другой.

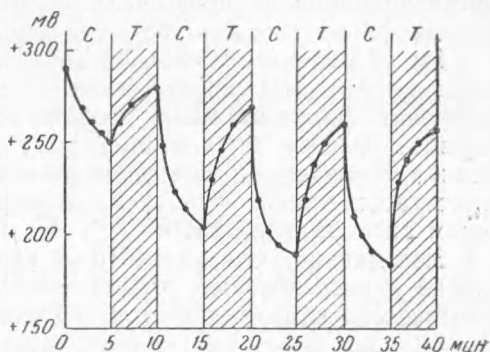


Рис. 3. Изменение потенциала пленки феофитина (нанесенной электрофорезом, электролит $2 N KCl$) при повторном включении и выключении света через 5 мин.

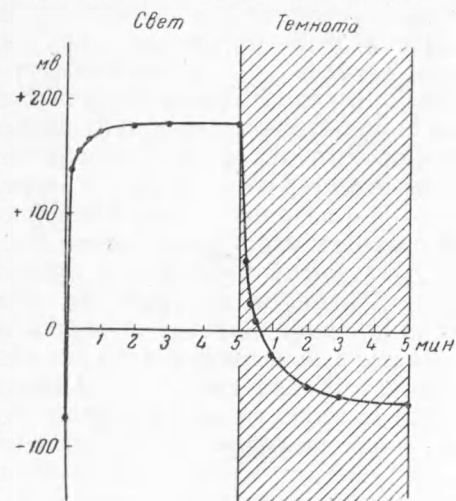


Рис. 4. Изменение во времени потенциала пленки фталоцианина (нанесенной возгонкой в вакууме, электролит $2 N KCl + 0,1 N KOH$) при освещении и выключении света

фп фталоцианинов в щелочной среде в отсутствие восстановителей был всегда положителен и по величине большим, чем в кислой среде. Изменение потенциала происходило быстрее, чем в кислоте, и очень быстро достигался предельный потенциал как при включении, так и при выключении света.

В случае хлорофилла и феофитина знак изменения потенциала при освещении в щелочной среде был, как правило, отрицательным, что, вероятно, связано с более легкой восстанавливаемостью этих соединений в присутствии оснований, ранее обнаруженной в лаборатории фотобиохимии (4).

Весьма интересна разница в поведении хлорофилла и феофитина, находящихся в одинаковых условиях. Эти соединения показывают фп или разного знака, как это имеет место при использовании в качестве электролита растворов нейтральных солей, хлорофилл тогда имеет положительный, а феофитин — отрицательный фп; или же, если знак фп одинаковый — отрицательный в щелочной и положительный в кислой среде, — то положительный фп всегда значительно больше у хлорофилла, а отрицательный у феофитина. Это хорошо сопоставляется с полученными ра-

нее данными (⁴) о более легкой фотовосстанавливаемости и более трудной фотоокисляемости феофитина, чем хлорофилла, и, следовательно, о возможной роли центрального атома магния в этих процессах.

Все вышеописанные явления были воспроизведены с пленками пигментов, нанесенных на угольные или графитовые электроды, но абсолютные значения фп были значительно меньше и, как правило, даже для фталоцианинов не превышали нескольких милливольт. Без пленок никакого фп на этих электродах не наблюдается.

На основании полученных данных можно утверждать, что метод измерения фотоэлектрохимических потенциалов является ценным методом изучения фотохимических свойств исследованных пигментов и в дальнейшем должен быть применен как наиболее простой и, может быть, единственный путь разрешения ряда вопросов, связанных с окислительно-восстановительной функцией хлорофилла при первичном фотохимическом акте фотосинтеза.

Несомненно, что дальнейшее развитие этого метода и его применение к исследованию гетерогенных фотохимических реакций белковых комплексов хлорофилла стоит на очереди.

Лаборатория фотобиохимии
Института биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
14 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, 1947, гл. 11. ² А. А. Красновский, ДАН, 58, 617 (1947); 60, 421 (1948); 61, 91 (1948); А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, 58, 1087 (1947); В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова и А. А. Красновский, ДАН, 74, 315 (1950); см. также А. Н. Теренин и А. А. Красновский, Баховское чтение 1950 г., Фотохимия хлорофилла и фотосинтез. ³ В. И. Веселовский, Диссертация, 1949. ⁴ В. Б. Евстигнеев и В. В. Гаврилова, ДАН, 74, 781 (1950).