

В. Ф. ГАЧКОВСКИЙ

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФТАЛОЦИАНИНА
МАГНИЯ И ХЛОРОФИЛЛА В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕМНОВЫХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 15 XII 1951)

Адсорбат фталоцианина магния на окиси магния, полученный из раствора этанола, при хранении в темноте на воздухе с течением времени меняет цвет своей флуоресценции из яркокрасного в молочно-фиолетовый, что говорит об его изменении. Сопутствующее этому явлению изменение спектра поглощения и спектра флуоресценции (см. рис. 1) позволило обнаружить и объяснить имеющую здесь место медленно протекающую темновую гетерогенную реакцию с участием кислорода.

Для того чтобы проследить кинетику этой реакции, достаточно рассмотреть только головную полосу общего электронно-колебательного спектра флуоресценции адсорбата (1). На основании опубликованных ранее работ (2) эта головная полоса состоит из максимумов, принадлежащих различным комплексам фталоцианина магния. Если раствор, из которого получался адсорбат, свободен от примесей, всегда присутствуют три максимума, принадлежащие комплексам молекул фталоцианина магния с молекулами: 1) растворителя, 2) растворенного кислорода и 3) комплексу невыясненной природы с максимумом у 684 м μ (2, 3). На рис. 2 эти три максимума изображены пунктирными линиями под их общей огибающей, принадлежащей полосе флуоресценции исходного адсорбата.

Микрофотограммы спектров (рис. 2), дающие головную полосу флуоресценции одного и того же адсорбата фталоцианина магния, сфотографированную последовательно во времени при стоянии в темноте, наглядно представляют идущую реакцию. Мы видим, что в итоге этой реакции исчезают кислородный и этаноловый комплексы*. Остается комплекс неизвестной природы — комплекс продукта реакции. Роль ка-

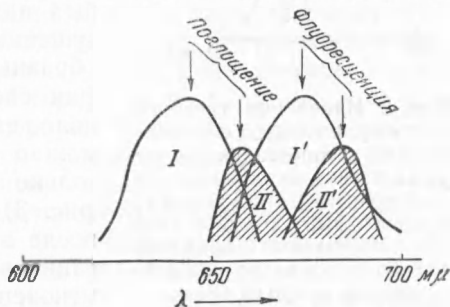


Рис. 1. Изменение главных максимумов спектра поглощения (I, II) и спектров флуоресценции (I', II') адсорбата фталоцианина магния на окиси магния: I и II — исходный адсорбат, II и II' — тот же адсорбат после хранения в темноте

* Адсорбат получался из раствора фталоцианина магния в этаноле.

тализатора в данном случае, повидимому, играет молекула фталоцианина магния*.

Аналогично адсорбату фталоцианина магния, полученного из раствора этого красителя в этаноле, были испробованы адсорбаты, полученные из растворов диэтилового эфира, ацетона и пиридина. Во всех случаях в итоге той же темновой гетерогенной реакции был получен тот же самый спектр флуоресценции с главным максимумом у 684 м μ . Этот экспериментальный факт показывает, что продукты реакций различных молекул: этанола, эфира, ацетона и пиридина тождественны, хотя комплексы исходных молекул с фталоцианином магния имеют каждый свой характерный спектр флуоресценции (2).

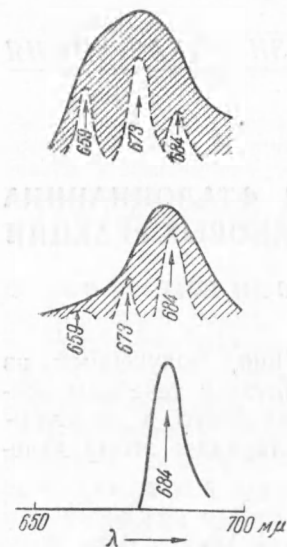


Рис. 2. Изменение главного максимума спектра флуоресценции адсорбата фталоцианина магния на окиси магния при хранении его в темноте. Кислородный комплекс 659 м μ , этаноловый комплекс 673 м μ и комплекс не выясненной природы 684 м μ .

Для выяснения условий образования комплекса со спектральным максимумом, лежащим у 684 м μ , были поставлены опыты в вакуумных условиях. Был приготовлен из раствора в этаноле флуоресцирующий адсорбат фталоцианина магния на окиси магния, который затем был хорошо обезгажен в вакууме при 375°. Потеря при этом препаратом флуоресценции (2) указывала на устранение всех молекул, которые до обезгаживания образовывали с ним флуоресцирующие комплексы. На такой чистый адсорбат фталоцианина магния был адсорбирован хорошо очищенный и просушенный кислород (~60 мм). Затем газообразный кислород был откачан. По фотографии спектра появившейся флуоресценции, по положению главного максимума у 659 м μ можно было сделать заключение о наличии только одних кислородных комплексов (см. рис. 3). Пары этанола (~30 мм), пущенные после этого и сразу удаленные путем конденсации в ловушку с жидким воздухом, вызвали мгновенное изменение цвета флуоресценции. На полученной микрофотограмме видно, что вместо исчезнувшего спектра кислородного комплекса с главным максимумом 659 м μ появился спектр другого строения с главным максимумом у 666 м μ . Положение этого нового максимума в дальнейшем уже не изменяется (контроль производился в течение 10 дней)**.

Далее был поставлен обратный опыт. Сначала был получен на адсорбате фталоцианина магния чистый этаноловый комплекс (имеющий свой характерный спектр), и по удалении паров этанола был пущен и затем откачан кислород. В этом случае не произошло никаких изменений: спектр, характерный для этанолового комплекса с главным максимумом у 673 м μ , остался неизменным. Увеличение давления газа (кислорода) над поверхностью до нескольких десятков миллимет-

* Существенно здесь отметить найденную на опыте тождественность протекания изменения спектральной картины в растворе и на адсорбате. Это исключает каталитическую роль адсорбента (MgO) и говорит о том, что роль катализатора выполняет молекула фталоцианина магния. Окись магния ускоряет эту темновую реакцию, но идет она и без нее.

** При увеличении упругости пара этанола над адсорбатом происходит обратимое смещение максимума флуоресценции в сторону длинных волн, что, повидимому, является спектральным проявлением эффектов сольватации, получившихся в результате реакции комплексов с главным максимумом их спектра у 666 м μ . Это явление указывает на чрезвычайную чувствительность применяемого метода, дающего возможность следить за агрегацией молекул.

ров также не внесло изменений в спектральную картину. Последний опыт весьма важен в том отношении, что он опровергает предположение о возможности вытеснения молекулой кислорода молекулы растворителя, связанной комплексно с атомом магния фталоцианина магния.

Описанные опыты в вакууме были повторены со всеми растворителями, из которых получались адсорбаты, а именно: с диэтиловым эфиром, этанолом и ацетоном. Во всех случаях был получен одинаковый результат: на кислородном комплексе всегда возникал один и тот же комплекс со спектром с главным максимумом у 666 м μ ; когда же адсорбировался кислород на комплексе этанола, эфира и т. д., то никаких изменений не происходило.

Таким образом, в чистых вакуумных условиях искомым комплекс со спектральным максимумом 684 м μ , который всегда получался при хранении адсорбатов в темноте на воздухе, получен не был. Всевозможное варьирование условий опыта в вакууме также не привело к получению этого комплекса.

Были поставлены опыты с водой. Оказалось, что при адсорбции паров воды на кислородном комплексе процесс идет в две стадии. Первая стадия реакции является моментальной и, как в случаях с этанолом, эфиром и т. д., оказывается тоже темновой реакцией, ведущей к образованию того же продукта с главным максимумом флуоресценции у 666 м μ . Вторая стадия реакции, накладываясь на первую, протекает замедленно и завершается приблизительно через сутки с образованием нового продукта. Спектр флуоресценции этого продукта, связанный с адсорбатом фталоцианина магния, оказался тождественным спектрам адсорбатов, полученных из различных растворов при хранении их в темноте на воздухе (главный максимум его лежит у 684 м μ). В дальнейшем с течением времени положение этого максимума в спектре остается уже неизменным. Надо заметить, что вторая стадия реакции протекает только при наличии паров воды над поверхностью адсорбата. В растворах и адсорбатах хлорофилла была установлена аналогичная темновая реакция, о чем свидетельствует рис. 4. Поэтому сказанное выше относится также и к молекуле хлорофилла.

Факт медленного возникновения спектра флуоресценции с главным максимумом, лежащим у 684 м μ , в случае реакции с водой выдвигает возможное толкование этого явления. Можно думать, что адсорбент — окись магния, находясь в парах воды в течение суток, превращается в гидрат окиси магния, и в результате этого превращения происходит сдвиг полосы спектра флуоресценции. Возможно также, что имеют место и указанный сдвиг и образование продукта гидратации кислородного комплекса пигмента.

На данном этапе работы, требующем дополнительных исследований, решить этот вопрос не представляется возможным. Однако уже имею-

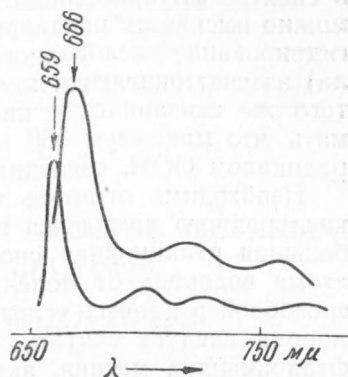


Рис. 3. Изменение спектра кислородного комплекса фталоцианина магния (659 м μ) при пуске на него паров этанола

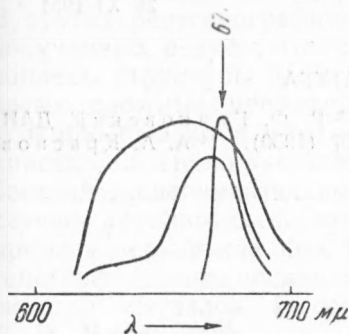


Рис. 4. Изменение в темноте в течение времени главного максимума спектра флуоресценции адсорбата хлорофилла а на окиси магния, полученного из раствора хлорофилла а в этаноле

щиеся результаты обнаруживают чрезвычайно интересную промежуточную стадию — мгновенную реакцию, имеющую место в этих явлениях. Продуктом этой промежуточной мгновенной реакции является получающийся во всех случаях один и тот же комплекс с главным максимумом в спектре флуоресценции у 666 м μ . На основании изложенных данных можно высказать предварительное предположение, что здесь происходит гидрирование кислородного комплекса фталоцианина магния (хлорофилла) за счет окисления молекулы растворителя с образованием одного и того же связанного с пигментом перекисного соединения. Можно думать, что максимум 666 м μ обусловлен образующимся в этих условиях радикалом ООН, связанным с пигментом.

Необходимо отметить чрезвычайно большую химическую активность кислородного комплекса в сравнении с другими комплексами. Эта его большая реакционная способность ведет к предполагаемому отнятию атома водорода от молекулы, оказывающейся в сфере его действия и способной в данных условиях к дегидрированию. Акцептором атома водорода следует считать молекулу кислорода кислородного комплекса фталоцианина магния, активированную координационной связью с атомом магния.

Обнаруженное наличие различных комплексов хлорофилла, порфирина магния и фталоцианина магния (2, 3) и темное их изменение, описанное здесь, могут оказаться весьма полезными для понимания смещений спектров этих пигментов, в частности в живом листе, причина которых до сих пор неясна (4). Представления о различных типах комплексов, образуемых молекулами хлорофилла в хлоропластах в процессе фотосинтеза, более убедительны, чем предполагаемое существование трех форм хлорофилла в хлоропласте (4).

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

Поступило
26 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Ф. Гачковский, ДАН, 73, 963 (1950). ² В. Ф. Гачковский, ДАН, 71, 509 (1950). ³ В. Ф. Гачковский, ДАН, 75, 407 (1950). ⁴ А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, 63, 163 (1948).