

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. АШКИНАЗИ и В. Е. КАРПИТСКАЯ

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ
АНАЛОГОВ ХЛОРОФИЛЛА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 6 III 1954)

В работе ⁽¹⁾ было установлено, что при взаимодействии феофитина с ацетатом железа в определенных условиях образуется железосодержащий аналог хлорофилла (I). Этот комплекс легко окисляется кислородом воздуха, превращаясь в весьма светочувствительный продукт (II), представляющий собой окисленную форму этого аналога хлорофилла (максимум поглощения у 610 м μ). Под действием видимого света на спиртовые растворы этого комплекса последний легко переходит в восстановленную форму (I) с максимумом поглощения у 645 м μ . Таким образом удается наблюдать обратимое взаимное окислительно-восстановительное превращение этих двух аналогов хлорофилла.

Предварительные данные показали, что восстановленный комплекс (I) в отсутствие кислорода также является слабо светочувствительным. В пользу этого говорит тот факт, что при реокислении комплекса (I), полученного фотохимическим путем из (II), количество образующегося окисленного продукта всегда несколько меньше исходного. Поэтому представлялось возможным изучить фотохимическое поведение комплекса (I), а также выяснить, наблюдаются ли эти медленные фотопревращения только у железосодержащего комплекса или же они характерны для всего класса металлосодержащих аналогов хлорофилла.

В настоящей работе изложены результаты сравнительного изучения фотохимических свойств железосодержащего комплекса (I) и его цинкового и медного аналогов. Поскольку состав и структура железного комплекса (II) еще не установлены, одновременно представлялось важным выяснить, способны ли эти цинковые и медные производные окисляться подобно железному аналогу (I). Существование аналогичного типа окисленных форм также у этих производных означало бы, что окисление всех этих соединений и, в частности, железного комплекса (I) связано не с изменением валентности центрального атома, а проходит с участием органической части этих внутрикомплексных соединений.

Методика получения железосодержащих аналогов хлорофилла описана в работе ⁽¹⁾. Цинковый и медный комплексы получались взаимодействием соответствующих ацетатов с раствором феофитина (а + б) в ледяной уксусной кислоте. Несколько проб цинкового комплекса было приготовлено в токе очищенного от кислорода азота. Однако полученный продукт по спектру не отличался от приготовленного в обычных условиях. В отличие от железосодержащего комплекса (I), который по способу получения и по спектру очень близок к цинковому и медному производным, последние соединения устойчивы на воздухе.

Особенностью примененной методики является то, что исследованию подвергались тщательно обезгаженные в высоком вакууме растворы, что позволило выявить реакции, при обычном исследовании не наблю-

даемые. Обезгаженные растворы запаивались в стеклянные кюветки, форма которых позволяла использовать их как для фотохимических опытов, так и для спектрофотометрических измерений. Во время облучения кюветки помещались в термостат (температура 20—22°). В качестве источников облучения применялись 1000-ваттная кинолампа и ртутно-кварцевая лампа ПРК-4 (через стекло). Аналогичный характер процессов, идущих при облучении обоими этими источниками, указывает на то, что и в том и в другом случае действует видимый свет

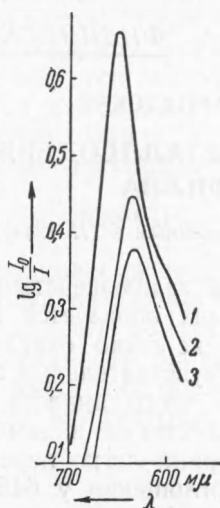


Рис. 1. Действие света на восстановленный железный аналог хлорофилла. 1 — кривая поглощения исходного раствора до облучения; 2 — то же после облучения в течение 10 час.; 3 — то же после облучения в течение 20 час.

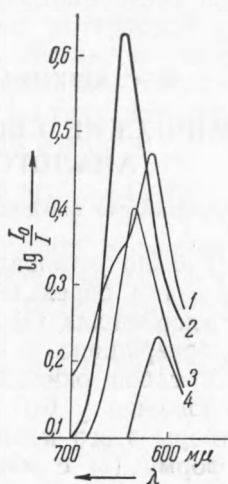


Рис. 2. Действие света на железный аналог хлорофилла. 1 — кривая поглощения исходного окисленного комплекса; 2 — то же после облучения в течение 4 час.; 3 — то же после облучения в течение 36 час.; 4 — то же после выпуска воздуха

Результаты опытов с растворами железного комплекса (I) в этиловом спирте приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что воздействие фотонов приводит к снижению интенсивности полосы поглощения и смещению ее в коротковолновую сторону. Это смещение не идет, однако, дальше 630—635 м μ . Дальнейшее облучение вызывает лишь снижение интенсивности полосы поглощения. Ни в одном опыте, даже при весьма длительном многочасовом облучении, не удавалось наблюдать образования продукта с максимумом поглощения у 610 м μ , характерным для окисленной формы (II). Такой эффект наблюдается лишь при наличии следов кислорода.

Аналогичные результаты были получены в опытах со спирто-водными, и спирто-эфирными растворами комплекса (I).

Во всех этих случаях идет, по всем данным, процесс необратимого восстановления железного комплекса, приводящий к образованию бесцветного продукта. Этот весьма медленный процесс проходит ступенчато через промежуточное образование окрашенного продукта (III) с максимумом поглощения у 630—635 м μ . Этот последний продукт, подобно продукту (I), легко окисляется кислородом. Суммарный процесс фотовосстановления необратим, на что указывают данные опытов, выполненных со спиртовым раствором комплекса (I), полученного из окисленного (II) фотохимическим путем (см. рис. 2).

Воздействие света сначала приводит к образованию формы (I) — максимум поглощения смещается в длинноволновую сторону. Дальней-

шее длительное облучение дает картину, аналогичную той, которая имеет место в случае облучения комплекса (I), полученного обычным нефотохимическим путем, т. е. интенсивность полосы поглощения снижается, максимум смещается в коротковолновую сторону. Впуск после этого воздуха (кривая 4) приводит сразу к образованию продукта с максимумом поглощения у 610 м μ (соответствие комплексу (II)). Однако интенсивность кривой 4 значительно ниже интенсивности кривой 1 для исходного раствора. Это говорит о том, что окислился не весь раствор, а только какая-то часть его, по всем данным та часть комплекса, которая не успела еще подвергнуться более глубокому восстановлению. Продукт же, получившийся в результате более глубокого восстановления, не способен вновь окисляться.

Чтобы выяснить, не является ли продукт (III) результатом разложения комплекса (I), был произведен анализ эфирного раствора комплекса (I), подвергнутого длительному облучению. В водной вытяжке, полученной при обработке эфирного раствора водой, железо не обнаружено. Оно обнаружено лишь в остатке от сжигания эфирного слоя.

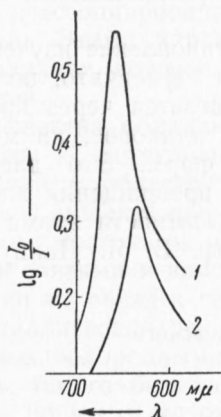


Рис. 3. Действие света на цинковый аналог хлорофилла. 1— кривая поглощения исходного раствора до облучения; 2 — то же после облучения

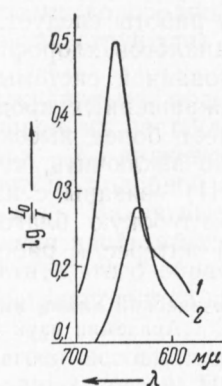


Рис. 4. Действие света на раствор цинкового аналога хлорофилла с добавкой фенилгидразина. 1 — кривая поглощения исходного раствора до облучения; 2 — то же после облучения

Эти данные позволяют считать, что длительное облучение железосодержащего комплекса не приводит к его разложению и что продукт (III) содержит железо.

Характерно, что воздействие света на пиридиновый раствор комплекса (I) приводит лишь к снижению интенсивности полосы поглощения, положение же максимума не меняется. Возможно, что в этом случае достигается сразу конечное состояние восстановления без промежуточных стадий.

Вышеприведенный анализ результатов находится в согласии с данными, полученными для цинкового и медного комплекса, а также для хлорофилла.

Облучение видимым светом спиртовых растворов этих соединений также приводит к снижению интенсивности полосы поглощения и смещению ее в коротковолновую сторону. В качестве иллюстрации на рис. 3 представлены результаты опытов с раствором цинкового комплекса в этиловом спирте. В некоторых опытах удалось длительным облучением совершенно обесцветить тщательно обезгаженные растворы цинкового

и медного комплексов. Впуск воздуха при этом не вызывал регенерации окраски.

Если наблюдаемый во всех случаях эффект связан с процессом фотовосстановления, то естественно предположить, что добавки восстановителей к растворам комплексов должны дать такую же картину. Для проверки этого предположения и были проведены описанные ниже опыты. Воздействию света подвергались обезгаженные в высоком вакууме спиртовые растворы цинкового аналога хлорофилла (концентрация $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л), хлорофилла а (концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) с добавками восстановителей — глюкозы, аскорбиновой кислоты, фенилгидразина, и бензолные растворы цинкового комплекса и хлорофилла а с добавкой фенилгидразина. Концентрация восстановителей во всех опытах $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для всех растворов наблюдаемый эффект аналогичен описанному выше для железного комплекса (I).

На рис. 4 представлены результаты одного из опытов с раствором цинкового комплекса в этиловом спирте с добавкой фенилгидразина.

Заметим, что в темновых условиях ни хлорофилл, ни его цинковый аналог не взаимодействует ни с одним из применявшихся восстановителей даже при очень длительном стоянии.

Из данных работы следует, что: 1) восстановление изученных металл-содержащих аналогов хлорофилла проходит ступенчато; полное нарушение конъюгированной системы связей достигается через промежуточное образование окрашенных продуктов; 2) ни цинковое, ни медное производное не имеет более высокоокисленных форм. Это дает основание предварительно заключить, что обратимые превращения железных комплексов (I $\rightarrow$ II) связаны с изменением валентности атома железа.

Приносим глубокую благодарность проф. Б. Я. Даину за помощь и неизменный интерес к работе.

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

Поступило
11 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Ашкинази и Б. Я. Даин, ДАН, 80, 385 (1951).