Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. АШКИНАЗИ, И. П. ГЕРАСИМОВА и Б. Я. ДАИН

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕОФОРБИДОВ ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 15 I 1955)

Хлорофилл и многочисленные его аналоги не дают истинных растворов в воде. Между тем для понимания фотохимических процессов, проходящих при фотосинтезе, существенно иметь данные о характере взаимодействий активированных светом пигментов этого класса с водой. Такая возможность представляется при использовании в качестве объектов исследования феофорбидов, являющихся близкими аналогами хлорофилла, но, в отличие от последнего, растворяющихся в разбавленных водных растворах щелочей. Значительный интерес представляют феофорбиды железа, которые, как это будет показано ниже, способны к обратимым окислительно-восстановительным превращениям под действием квантов видимого света в полной аналогии с изученными нами ранее феофитинами железа ([1]). Особого внимания заслуживает тот факт, что аналогичные фотореакции идут в водных слабо щелочных растворах феофорбидов железа при участии гидроксильных ионов.

Феофорбид железа существует в двух формах: окисленной и восстановленной. Методы приготовления этих производных хлорофилла аналогичны описанным ранее для феофитина железа. Восстановленная форма, представляющая собой продукт замещения двух центральных атомов водорода феофорбида на атом железа, получалась взаимодействием раствора феофорбида а * в ледяной уксусной кислоте со свежеприготовленным уксуснокислым раствором ацетата двувалентного железа. Реакция проводилась без доступа кислорода в атмосфере тщательно очищенного азота. Восстановленный продукт на воздухе неустойчив и легко переходит в окисленную форму, содержащую в центре атом железа в трехвалентной форме.

Окисленный феофорбид железа легко выделяется в кристаллическом состоянии путем осаждения легким петролейным эфиром из хлороформенного раствора. Для работы применялся трижды перекристаллизованный продукт, освобожденный от остатков растворителя длительной откачкой. Все опыты проводились с растворами, тщательно откачанными в установке высокого вакуума. Облучение и спектрофотометрирование производились в кюветках, которые отпаивались от установки после полного удаления растворенных газов. В качестве источника света применялась 1000-ваттная киноламна (через конденсор). Во время облучения кювета помещалась в термостат (температура 20—22°).

Кривые поглощения феофорбидов железа в неводных растворителях (спирте, ацетоне, хлороформе) характеризуются отчетливыми максиму-

* Феофорбид а получался из феофитина омылением соляной кислотой ([2]). Для работы применялся трижды перекристаллизованный из этилового эфира продукт. Спектры поглощения его в неводных и щелочных водных растворах характеризуются интенсивными полосами, максимумы которых расположены в области 665—670 мμ. Положение максимумов колеблется в зависимости от растворителя.

мами у 620—625 мμ для окисленной формы и у 645—650 мμ для восстановленной. Как видно из приведенных ниже данных, отношение к свету спиртовых растворов феофорбида железа такое же, как и феофитина железа. При облучении исходного окисленного продукта (рис 1 *А*, кривая *1*) появляется максимум у 650 мμ; это свидетельствует о том, что произошло фотовосстановление (рис. 1 *А*, кривая *2*). Впуск в кювету воздуха вызывает окисление образовавшегося под действием света восстановленного феофорбида железа — снова появляется максимум у 620 мμ (рис. 1 *А*, кривая *3*).

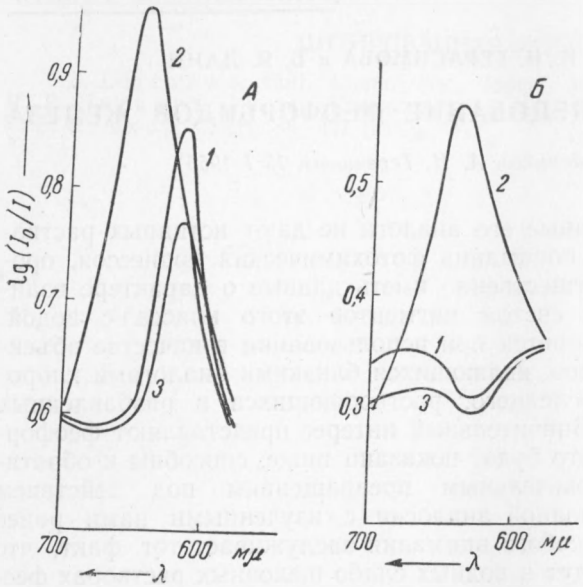


Рис. 1. Действие света на окисленный феофорбид железа. *А* — в спиртовом растворе, *Б* — в водном щелочном растворе. *1* — кривая поглощения исходного раствора до облучения; *2* — то же после облучения видимым светом; *3* — то же после впуска воздуха

Следует заметить, что облучение ацетоновых растворов окисленного феофорбида железа не приводит к его восстановлению, в этом растворителе оно наблюдается лишь при добавке восстановителей.

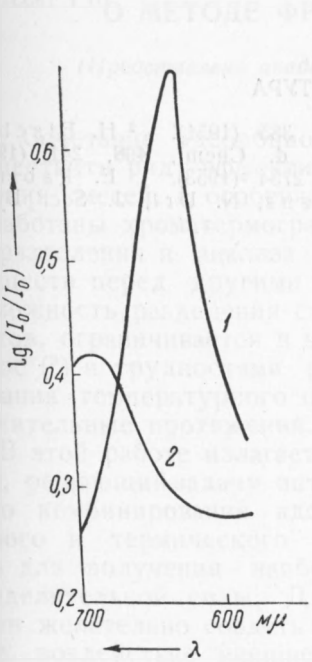
Процессы, наблюдаемые в водных щелочных растворах, повидимому, значительно сложнее.

На рис. 1 *Б* приведены результаты действия света на водные щелочные растворы феофорбида железа (концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л в 0,1 *н* KOH) *. Спектр окисленного продукта (кривая *1*) имеет размытый характер. Однако при внимательном его рассмотрении бросается в глаза наличие слабого максимума в области 675 мμ. В результате фотопроцесса, происходящего под действием видимого света, кривая поглощения претерпевает резкое изменение. В спектре появляется отчетливый максимум у 640 мμ, отвечающий восстановленной форме (кривая *2*). После впуска воздуха кривая поглощения снова принимает вид, характерный для окисленной формы (кривая *3*). Следует отметить, что этот же максимум у 640 мμ появляется в результате темнового взаимодействия водного щелочного раствора окисленного феофорбида железа с рядом восстановителей.

Сущность фотохимического процесса, идущего в щелочном водном растворе, становится несколько яснее в результате анализа спектров. Сопоставление кривой поглощения водного щелочного раствора с кривыми для этого же продукта в неводных растворителях позволяет заключить, что возникновение максимума у 675 мμ является результатом взаимодействия феофорбида железа со щелочью. Действительно, кривая поглощения феофорбида железа в ацетоне (рис. 2, кривая *3*) имеет отчетливый максимум у 625 мμ. Однако добавка OH-ионов приводит сразу к исчезновению этого максимума и появлению максимума у 675 мμ (рис. 3, кривая *4*). То же имеет место и для раствора в хлороформе (рис. 3, кривые *1*, *2*). Было бы неправильным приписывать появление

* Для приготовления водных щелочных растворов применялась 4 раза дестиллированная вода и тщательно очищенная многократным вымораживанием гидроокись калия.

полосы с максимумом у 675 мμ эффекту солеобразования, поскольку оно не должно резко сказываться на положении красной полосы. Действительно, спектр щелочного водного раствора феофорбида а почти совпадает со спектром его в неводных растворах. Это заставляет нас принять, что полоса с максимумом у 675 мμ принадлежит комплексу, который окисленный феофорбид железа образует со щелочью. Именно он является ответственным за восстановление феофорбида железа в водном щелочном растворе, так как характерная для него полоса поглощения (максимум у 675 мμ) при облучении исчезает прежде всего. То же происходит и в ацетоновом растворе. Как уже указывалось выше, облучение ацетоновых растворов фео-



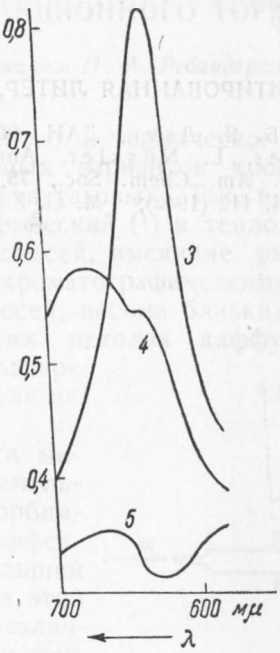


Рис. 2. Кривые поглощения окисленного феофорбида железа в разных растворителях. *1* — в хлороформе; *2* — то же с добавкой щелочи; *3* — в ацетоне; *4* — то же с добавкой щелочи; *5* — в водном щелочном растворе

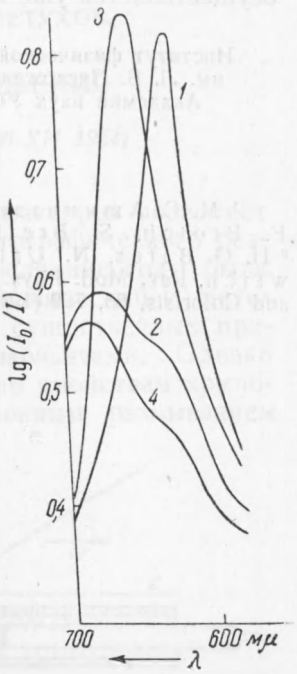


Рис. 3. Действие света на окисленный феофорбид железа в ацетоновом растворе. *1* — кривая поглощения в ацетоне; *2* — то же с добавкой щелочи; *3* — то же после облучения; *4* — то же после впуска воздуха

форбида железа не приводит к его восстановлению. Однако при действии видимого света на ацетоновый раствор с добавкой щелочи довольно легко происходит образование фотовосстановленного продукта, кривая поглощения которого имеет отчетливый максимум у 650 мμ. При этом максимум у 675 мμ исчезает. Данные этих опытов иллюстрируются рис. 3. При впуске воздуха фотовосстановленная форма окисляется, вновь появляется кривая со слабым максимумом у 675 мμ. Полученные данные заставляют рассматривать комплекс феофорбида железа со щелочью как фотоактивную компоненту всех этих процессов.

Наблюдаемые эффекты фотовосстановления, проявляющиеся на комплексах пигмента со щелочью, следует рассматривать как результат внутрикомплексного переноса электрона от OH^--иона к трехвалентному железу, занимающему центральное место в комплексе. При этом сразу образуются восстановленный пигмент и свободные гидроксилы. Последние могли бы рекомбинировать, давая кислород. В наших опытах выделения кислорода, однако, не удалось констатировать. Это объясняется не только тем, что реакция осуществлялась с малыми концентрациями пигмента.

Тут играет также роль сильное окисляющее действие свободных гидроксилов на органические вещества, неоднократно уже отмечавшееся ([3]). Оно приводит к частичному деструктивному разрушению пигмента, чем объясняется то, что в наших опытах при повторном реокислении фотовосстановленного продукта кривая поглощения окисленной формы всегда ниже, чем в исходном состоянии (рис. 1 и 3).

Как известно, перенос электрона внутри ионной пары $Fe^{3+}OH^-$ осуществляется в ультрафиолете ([4]). Из наших данных следует, что аналогичный фотоперенос внутри комплекса феофорбида железа со щелочью осуществляется уже малыми квантами красной области спектра.

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

Поступило
10 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. С. Ашкинази, Б. Я. Даин, ДАН, **80**, 385 (1951). [2] H. Fischer, F. Broich, S. Breitner, L. Nüssler, Ann. d. Chem., **498**, 241 (1932). [3] H. G. Bates, N. Uri, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2754 (1953). [4] E. Rabinowitch, Rev. Mod. Phys., **14**, 112 (1942); M. G. Evans, N. Uri, J. Soc. Dyers and Colorists, **65**, 709 (1949).