

В. П. СУБОЧ, А. П. ЛОСЕВ, Г. П. ГУРИНОВИЧ,
академик АН БССР А. Н. СЕВЧЕНКО

**ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
ПОРФИРИНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ПРОТОХЛОРОФИЛЛА**

Реакция фотохимического гидрирования протохлорофилла до хлорофилла представляет большой интерес, поскольку она лежит в основе одного из важнейших процессов природы — фотохимического образования хлорофилла из протохлорофилла (1).

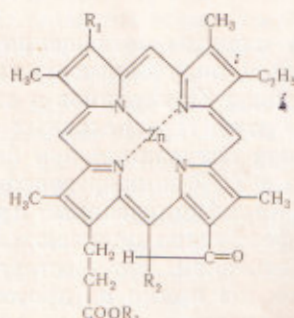
Хотя протохлорофиллин и протохлорофилл были синтезированы еще в 30-х годах Фишером (2), последний шаг к хлорофиллу — гидрирование связи 7, 8 — осуществить надежно не удалось.

Наиболее значительными достижениями в решении этой задачи является фотогидрирование Zn-производных порфина (3), тетрафенилпорфина (4, 5) и некоторых безметалльных порфиринов (11), не содержащих циклопентаинового кольца. Попытки аналогичным путем фотогидрировать протохлорофилл были безуспешными (6-8). В работах (9, 10) имеются указания на образование в процессе реакции фотовосстановления протохлорофилла незначительного количества продукта, напоминающего хлорофилл, однако из-за невозможности выделения идентифицировать его не представлялось возможным.

Осуществление перехода от протохлорофилла к хлорофиллу в модельных условиях сократило бы путь синтеза хлорофилла *in vitro* и приблизило бы его к пути биосинтеза хлорофилла *in vivo*.

Для изучения реакции гидрирования мы взяли наиболее доступные и устойчивые цинковые комплексы порфиринов, содержащие циклопентаиновое кольцо: Zn-филлоэритрин (а), Zn-феопорфирин а₃ (б), Zn-протофеофитин (в) и Zn-2-финилфеопорфирин а₃ (г).

	R ₁	R ₂	R ₃
а	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₃
б	-C ₂ H ₅	-COOCH ₃	-H
в	-CH=CH ₂	-COOCH ₃	-C ₂₀ H ₃₉
г	-CH=CH ₂	-COOCH ₃	-H



Указанные выше металлокомплексы, кроме Zn-протофеофитина, получены по методике Фишера (2) с последующей очисткой перекристаллизацией. Zn-протофеофитин получен из протофеофитина и очищен при помощи хроматографии на сахарозе.

Реакцию фотохимического гидрирования проводили в среде органических растворителей аскорбиновой кислотой в вакууме. Использовались как продажные растворители, так и предварительно обезвоженные по общепринятой методике. Освещение проводили светом кинолампы (750 Вт)

в фокусе конденсора без светофильтра. Спектры регистрировались на спектрофотометре СФ-10.

Рассмотрим реакцию фотохимического гидрирования на примере Zn-филлоэритрина. Общий ход реакции показан на рис. 1. При освещении пропанол-пиридинового (1 : 1) раствора Zn-филлоэритрина в присутствии аскорбиновой кислоты, ацетата цинка и 0,1 мл триэтиламина наблюдается общее падение максимумов полос поглощения исходного металлопорфирина и одновременный рост полос поглощения при 510 м μ и 655 м μ . Полоса при 655 м μ достигает максимума приблизительно через 5 мин., затем начинает уменьшаться при продолжающемся росте полосы при 510 м μ .

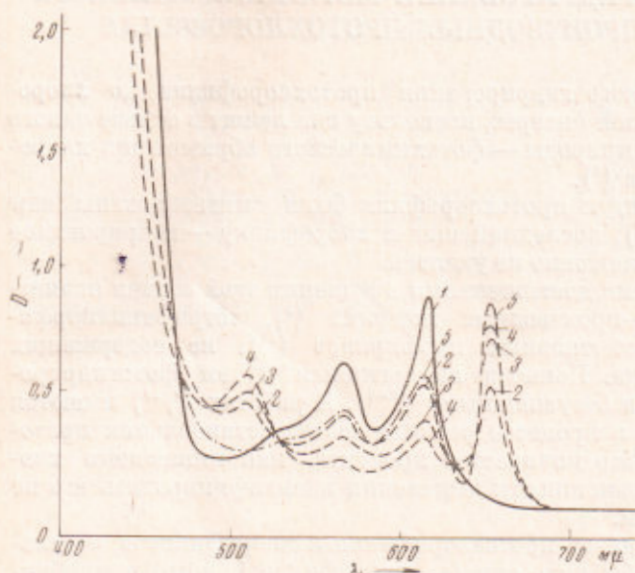


Рис. 1. Фотовосстановление аскорбиновой кислоты Zn-филлоэритрина в пропанол-пиридиновом растворе, содержащем 0,1 мл триэтиламина и 30 мг ацетата цинка. 1 — исходный раствор, 2, 3, 4 — освещение 2, 4, 6 мин. соответственно, 5 — через 30 мин. с воздухом

Если при максимальной величине полосы при 655 м μ в кювету впускают воздух, то полоса при 510 м μ уменьшается сначала быстро, с одновременным ростом полосы при 655 м μ , затем более медленно, с одновременным ростом полос поглощения исходного Zn-филлоэритрина. Аналогично фотохимическое гидрирование идет и в случае других Zn-порфиринов. Образующиеся при этом необратимые продукты с длинноволновыми полосами при 655—665 м μ являются, без сомнения, Zn-хлоринами, причем, вероятно, с гидрированными связями в положении 7—8,

поскольку спектры поглощения их совпадают со спектрами Zn-комплексов хлоринов, полученных из хлорофилла по известной методике (2).

На выходы Zn-хлоринов в одних и тех же условиях большое влияние оказывает структура исходных Zn-порфиринов. Так, наибольшие выходы Zn-хлоринов получаются при фотохимическом гидрировании Zn-феопорфирина a_5 и Zn-2-винилфеопорфирина a_5 , отличительная особенность которых — неэтерифицированные пропионовокислые цепи в положении 7. Выходы Zn-феофитина получаются наименьшие. Эти данные согласуются с предположением, что в естественных условиях хлорофилл получается, в основном, не прямо из протохлорофилла, а из протохлорофиллида (1).

Растворители, в которых проводится гидрирование, также оказывают влияние на выходы Zn-хлоринов. Из исследованных нами смесей: пиридин — этанол, пиридин — пропанол, пиридин — бензол, обезвоженные пиридин — пропанол наиболее подходящими оказались обезвоженные пиридин — пропанол (1 : 1).

На реакцию фотохимического гидрирования Zn-феопорфирина a_5 и Zn-филлоэритрина существенное влияние оказывают добавки аминов. Так, выход Zn-хлорина при добавлении 0,1 мл триэтиламина или пиперидина к раствору Zn-филлоэритрина увеличивается почти вдвое по сравнению с выходом Zn-хлорина в реакции без аминов. Интересно, что на выходы

Zn-хлоринов в реакции гидрирования Zn-протофеофитина и Zn-2-винилфеопорфрина а₂ добавки различных количеств триэтиламина не влияют*.

Было проведено исследование влияния ионов различных металлов на реакцию фотогидрирования. Из исследованных нами солей: ацетат цинка, ацетат магния, ацетат кальция и ацетат бария заметное влияние на выходы Zn-хлоринов оказал ацетат цинка. Добавки ацетата цинка (в количестве 20—50 мг) оказались эффективными для всех сред (см. табл. 1). По-видимому, смесь аскорбиновая кислота — ацетат цинка является более эффективным восстановителем, чем сама аскорбиновая кислота.

Таблица 1

Относительные выходы Zn-хлоринов, определенные отношением оптической плотности длинноволновой полосы Zn-хлорина к длинноволновой полосе Zn-порфирина

Условия реакции	Исходные порфирины			
	Zn-протофеофитин	Zn-феопорфин а ₂	Zn-филлоэритрин	Zn-2-винилфеопорфин
Пиридин — пропанол (1:1), аскорб. кислота,	0,04	0,30	0,21	0,36
Пиридин — этанол (1:1), аскорб. кислота	0,28	0,44	0,38	0,44
ацетат цинка				
Пиридин — пропанол (1:1), аскорб. кислота,	0,23	0,43	0,37	0,42
ацетат цинка				
Обезвоженные пиридин — пропанол (1:1),	0,51	0,57	0,51	—
аскорб. кислота, ацетат цинка				
Пиридин — бензол (1:1), аскорб. кислота,	0,14	0,35	0,22	0,19
ацетат цинка				
Пиридин — пропанол (1:1), триэтиламин	0,30	0,79	1,09	0,39
(0,1 мл), аскорб. кислота, ацетат цинка				
Пиридин — пропанол (1:1), пиперидин	—	—	1,12	—
(0,1 мл), аскорб. кислота, ацетат цинка				
Пиридин — пропанол (1:1), пиперидин	—	—	0,59	—
(0,1 мл), аскорб. кислота				
Пиридин — пропанол (1:1), пиперидин	—	—	0,51	—
(0,1 мл), аскорб. кислота, ацетат кальция				
Пиридин — пропанол (1:1), пиперидин	—	—	0,55	—
(0,1 мл), аскорб. кислота, ацетат магния				

Таким образом, использование пропанол-пиридиновых растворов с добавками ацетата цинка и аминов позволили достичь сравнительно высоких выходов Zn-хлоринов с неразорванным циклопентановым кольцом.

Zn-феофитин, полученный фотохимическим гидрированием Zn-протофеофитина, был выделен при помощи хроматографии на сахарозе. Действие соляной кислоты из Zn-феофитина получается феофитин. Спектры поглощения как Zn-феофитина, так и феофитина соответствуют спектрам поглощения Zn-феофитина а и феофитина а, полученных из хлорофилла а. Кроме того, полученный фотохимическим гидрированием Zn-феофитин дает фазовую пробу (*). Эти данные говорят о сохранении циклопентанового кольца в молекуле полученного хлорина. Однако для полной идентификации необходимы еще дополнительные исследования свойств полученных Zn-хлоринов физическими и химическими методами.

Наибольший интерес представляет реакция фотохимического гидрирования магниевых комплексов: протохлорофилла и протохлорофиллида. В принятых условиях эксперимента действительно образуется хлориновый продукт с заметным выходом, однако есть опасения замены центрального атома магния на атом цинка. Результаты исследований в этом направлении скоро будут опубликованы.

* Добавки пиперидина к растворам Zn-протофеофитина, Zn-феопорфина а₂ и Zn-2-винилфеопорфина а₂ вызывают разрыв циклопентанового кольца.

Таким образом, фотохимическим гидрированием Zn-комплексов порфиринов с цикlopентановым кольцом можно получить соответствующие Zn-хлорины. Частным случаем этой реакции является получение Zn-феофитина из Zn-протофеофитина.

Институт физики
Академии наук БССР
Минск

Поступило
23 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Н. Годнев, Хлорофилл, его строение и образование в растении, Минск, 1963. ² H. Fischer, A. Stern, Die Chemie des Pyrrols, 2, H. 1, Leipzig, 1940. ³ Y. R. Seely, K. Talmadge, Photochemistry and Photobiology, 3, 195 (1964). ⁴ А. Н. Сидоров, ДАН, 158, 973, 195 (1964). ⁵ Y. R. Seely, M. Calvin, J. Chem. Phys., 23, 1068 (1955). ⁶ А. А. Красновский, К. К. Войновская, ДАН, 66, 663 (1949). ⁷ А. А. Красновский, К. К. Войновская, ДАН, 112, 911 (1957). ⁸ Y. R. Seely, J. Am. Chem. Soc., 88, 3417 (1966). ⁹ В. Б. Евстигнеев, И. Г. Савкина, Биофизика, 4, 289 (1959). ¹⁰ А. Л. Красновский, М. И. Быстрова, Биохимия, 27, 958 (1962). ¹¹ М. И. Быстрова, А. В. Умрихина, А. А. Красновский, Биохимия, 31, 83 (1966).