

И. Ю. АРТАМКИНА, В. М. КУТЮРИН

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 9 II 1970)

Ранее была установлена возможность окисления воды окисленной формой хлорофилла (1). Это было подтверждено данными по электролизу хлорофилла в сухих системах и с добавлением воды (2). Полная тождественность хлорофилла до и после окисления в присутствии воды и его необратимые изменения в отсутствие воды говорят о восстановлении окисленной формы хлорофилла водой. Уменьшение содержания воды в системе сказалось также на обратимости полярографической кривой и сдвиге окислительно-восстановительного потенциала, что, вероятно, обусловлено образованием новых ассоциатов хлорофилла (3). В связи с этим представляло интерес изучить поведение окисленной формы хлорофилла в зависимости от содержания воды в пределах от 0 до 10%.

Полярографирование проводили на осциллографическом полярографе ЦЛА-0,2А в вакуумной трехэлектродной ячейке. Индикаторным электродом служил платиновый, вторым электродом — платиновый с большой поверхностью (3—4 см<sup>2</sup>), электродом сравнения — хлорсеребряный. В качестве фона был выбран перхлорат лития (0,1 М) и хлористый литий (1·10<sup>-4</sup> М). Для растворения пигментов и солей фона использовали перегнанный тетрагидрофуран, предварительно очищенный от воды и перекисей гранулированной щелочью и металлическим натрием.

В опытах по изучению влияния следов воды на окислительно-восстановительные свойства пигментов, абсолютирование растворителя осуществляли в вакуумной установке алюмогидридом лития. Сушку пигментов и солей фона проводили путем многократной перегонки сухого растворителя. Характер сушки хлорофиллов зависел от срока хранения и кристалличности препаратов. Свежевыделенный хлорофилл а высушивается после 4—5-кратной перегонки растворителя, тогда как для сушки старых препаратов требуется 10—12-кратная перегонка растворителя.

Поскольку полностью обезводить хлорофилл b не удалось (что было видно из и.-к.-спектров), степень сушки этого пигмента контролировали по исчезновению полярографических волн.

Установлено, что добавление воды к концентрированным растворам пигментов в ацетоне (3—6·10<sup>-4</sup> М) приводит к закономерному сдвигу  $\varphi_n$  (потенциал пиков) в область более отрицательных значений потенциалов. Такое поведение анодных волн вызвано распадом имеющихся ассоциатов пигментов и образованием новых ассоциатов, окисляющихся при меньшем потенциале. Это наблюдается для хлорофиллов а и b уже при добавлении 0,1—0,5% воды (по объему), в то время как для бактериовиридина присутствие 3—5% воды не влияет на его окислительно-восстановительный потенциал, вызывая при этом полный распад ассоциата (3).

В разбавленных растворах хлорофилла (для мономерной формы при  $C_m = 3 \cdot 10^{-5}$ ) добавление 1—5% воды вызывает последовательное уменьшение потенциала пиков, как показано на рис. 1.

При концентрации воды больше 5—10% наблюдается образование ассоциатов хлорофилла с потенциалом окисления +0,48, +0,58 по отношению к

нормальному водородному электроду. Было замечено, что с уменьшением количества воды в растворе окислительно-восстановительный потенциал хлорофилла увеличивается, но при этом утрачивается обратимость переноса электрона (рис. 2). Это связано с образованием другого типа ассоциатов, однако при добавлении воды первоначальная картина восстанавливается, если раствор стоял не более 24 часов.

Полное удаление следов воды приводит к исчезновению полярографических волн как у хлорофиллов а и в, так и у бактериовиридина (рис. 3). Это, по-видимому, обусловлено исчезновением мономеров и димеров (точ-

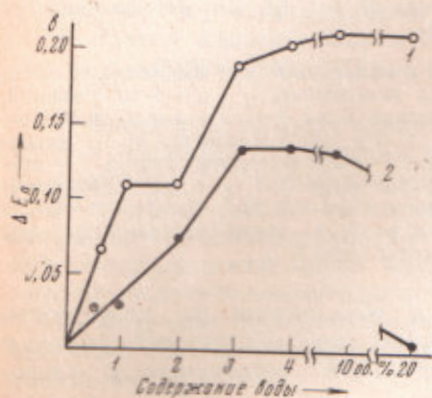


Рис. 1

Рис. 1. Влияние воды на потенциал 1 и 2 волны хлорофилла а в ацетоне

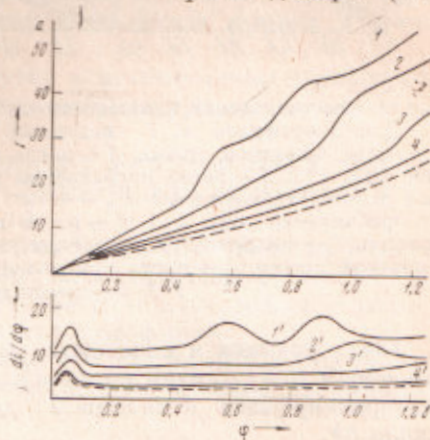


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость способности хлорофилла а к окислению от содержания воды в тетрагидрофуране. 1—4 — Интегральные и дифференциальные ( $I'$ — $d'$ ) полярограммы для хлорофилла а до сушки ( $C_m = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л ( $I, I'$ ) и после 2-кратной ( $2, 2'$ ), 3-кратной ( $3, 3'$ ) и 4-кратной ( $4, 4'$ ) сушки)

нее, их сольватов) и появлением нового типа ассоциатов, у которых экранированы реакционные центры. Добавление воды в высушенную систему, в которой отсутствуют полярографические волны, приводит к их постепенному восстановлению. При перемешивании этот процесс происходит за 0,1—0,5 мин.

Появление волн у хлорофилла а и хлорофилла в наблюдается при разных молярных соотношениях воды и пигмента. При соотношении 1:5 у хлорофилла а появляется волна с потенциалом 1,1 (см. рис. 3а, кривая 3). При увеличении отношения содержания воды к хлорофиллу до 2:1 приводит к восстановлению исходной полярограммы и равенству силы токов I и II волн (см. рис. 3а, кривая 5).

При равенстве молярного содержания воды и пигмента 1:1 для хлорофилла в наблюдается появление сразу двух волн (см. рис. 3б, кривая 3), причем по тому, что сила тока второй волны в два раза больше силы тока первой волны, мы можем судить об агрегации пигмента. При концентрации воды в два раза большей появляется третья волна, изменяются соотношения токов первой и второй волн и происходит восстановление обратимости переноса электрона (см. рис. 3б, кривая 4).

Величина окислительно-восстановительного потенциала и обратимость переноса электрона у бактериовиридина также связаны с наличием воды в системе (см. рис. 3в). Однако эти явления наблюдаются при соотношении воды и пигмента в 2 раза меньшем, чем для хлорофилла а и в, и в 10 раз меньшем, чем для хлорофилла в (табл. 1).

Кроме того, значение окислительно-восстановительного потенциала бактериовиридина, в отличие от хлорофиллов, не изменяется при добавлении воды от 0,1—10%.

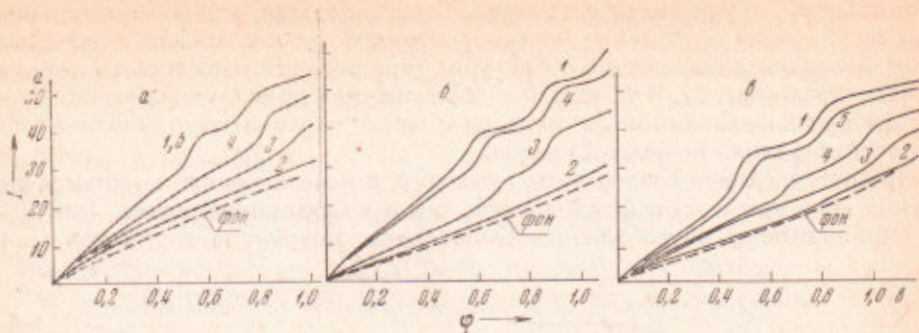


Рис. 3. Восстановление способности пигментов к окислению при прибавлении воды. а — Для хлорофилла а: 1 — исходный раствор хлорофилла а  $C_M = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 2 — после 5-кратной сушки, 3 — после прибавления воды 1:5, 4 — после прибавления воды 1:2, 5 — после прибавления воды 2:1. б — Для хлорофилла б: 1 — исходный раствор хлорофилла б  $C_M = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 2 — после 6-кратной сушки, 3 — после прибавления воды 1:1, 4 — после прибавления воды 2:1. в — Для бактериовиридина: 1 — исходный раствор бактериовиридина  $C_M = 5,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 2 — после 4-кратной сушки, 3 — после прибавления воды 1:10, 4 — после прибавления воды 1:5, 5 — после прибавления воды 1:1

Такая разница в поведении пигментов обусловлена их химическим строением (отсутствием метоксильной группы карбоциклического кольца у бактериовиридина и наличием дополнительной кетогруппы у хлорофилла б).

Чтобы убедиться в том, что исчезновение полярографических волн при сушке не связано с уменьшением электропроводности, параллельно со сня-

Таблица 1

Окислительно-восстановительные потенциалы пигментов в зависимости от их молярного соотношения с водой

Пигмент	Молярное отношение количества пигмента и воды	$E_0$ первой волны, в	$E_0$ второй волны, в	$E_0$ третьей волны, в
Бактериовиридин	10:1	—	1,1	—
	5:1	—	1,0	—
	1:1	0,79	0,99	—
Хлорофилл а	5:1	—	1,29	—
	2:1	—	1,14	—
Хлорофилл б	1:1	0,74	1,0	—
	1:1	0,87	1,07	—
	1:2	0,81	1,0	1,29

\* Потенциал пика рассчитан по отношению к нормальному водородному электроду.

тием полярограмм измеряли изменение сопротивления ячейки в процессе сушки системы. Полное удаление следов воды увеличивает сопротивление ячейки в 5 раз по сравнению с исходным раствором, но то минимальное количество воды (0,006 мл), которое вызывает появление полярографических волн, не отражается на изменении сопротивления системы.

Для сравнения были проведены аналогичные опыты с  $\beta$ -окси- и  $\beta$ -аминоантрахиноном. При полном удалении влаги не происходило исчезновения полярографических волн, хотя характер волн при этом несколько менялся. Происходящие при этом изменения были необратимыми — добавление воды не восстанавливало первоначальной формы кривых.

Чтобы еще раз убедиться в том, что способность пигментов к окислению и обратимость полярографической кривой связаны с наличием в среде воды, были проведены опыты по электролизу сухих растворов, к которым

добавляли известное количество воды. Как и следовало ожидать, разложение воды приводило к исчезновению анодных волн. Добавление воды вызывало одновременное появление полярографических волн и тока электролиза, который возрастал в 20 раз.

Таким образом, было найдено, что:

1. Добавление воды к разбавленным и концентрированным растворам хлорофилла приводит к сдвигу  $\varphi_n$  в область более отрицательных значений потенциалов вследствие образования новых ассоциатов хлорофилла с водой.

2. Уменьшение содержания воды в растворе увеличивает окислительно-восстановительный потенциал ассоциатов хлорофилла и ведет к потере обратимости переноса электрона.

3. Полное удаление следов воды ведет к исчезновению полярографических волн пигментов, которые восстанавливаются при добавлении воды к раствору.

4. Восстановление способности пигментов к окислению наблюдается при разных молярных отношениях воды и пигмента для хлорофилла а 1 : 2, хлорофилла b 2 : 1, бактериовиридина 1 : 1.

Полученные данные позволяют предположить, что молекулы воды непосредственно взаимодействуют с молекулами хлорофилла, так как уже при молярном соотношении воды и пигмента заметно влияние воды на окислительно-восстановительный потенциал хлорофилла.

Исчезновение полярографических волн при удалении воды из системы, вероятно, связано с экранированием реакционных центров хлорофилла в результате агрегации.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
21 I 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. М. Кутюрин, В. П. Соловьев, В. И. Григорович, ДАН, 169, № 2, 479 (1966). <sup>2</sup> В. М. Кутюрин, И. Ю. Артамкина, И. Н. Анисимова, ДАН, 180, № 4, 1002 (1968). <sup>3</sup> В. М. Кутюрин, Диссертация, 1968.