

УДК. 547.979.733 : 535.34

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАТИМЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ПОРФИНА

A. H. Сидоров

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	366
I. Номенклатура и структура молекул соединений ряда порфина	367
II. Изомерия и таутомерные превращения	369
III. Молекулярные соединения	371
IV. Водородный обмен в молекулах соединений ряда порфина	381
V. Реакция гидрирования и дегидрирования пиррольных колец в молекулах ряда порфина	383
VI. Обратимое фотовосстановление соединений ряда порфина	385

ВВЕДЕНИЕ

Достаточно перечислить лишь некоторые из числа соединений ряда порфина, и без дальнейших комментариев станет ясной настоятельная необходимость всестороннего исследования соединений этого ряда, начиная с простейших. Сюда относятся: хлорофилл — зеленый пигмент фотосинтетического аппарата растений; гем — красный пигмент крови, в составе гемоглобина осуществляющий перенос кислорода и углекислоты в кровеносной системе; простетические группы цитохромов — биокатализаторов, регулирующих процессы тканевого дыхания; фталоцианины — синтетические соединения, нашедшие широкое применение в качестве красителей.

Структура и физико-химические свойства хлорофилла стали объектом исследования еще с начала прошлого столетия. Однако лишь в 20—30-х годах нашего века в результате работ нескольких поколений русских и зарубежных ученых удалось впервые осуществить синтез простейших производных порфина и установить структурные формулы хлорофилла и гема*. В послевоенные годы внимание многих исследователей привлекла специфическая способность соединений ряда порфина к обратимым превращениям. Не вызывает сомнений, что эти превращения представляют для науки особый интерес, так как именно они характеризуют или даже определяют биологическую активность пигментов. Значительный прогресс был достигнут в этой области благодаря применению новых физических методов, особенно спектральных: электронных и колебательных спектров поглощения, люминесценций, спектров электронного параметрического резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). К настоящему времени накоплен ценный экспериментальный материал, в котором стало, однако, трудно ориентироваться из-за обилия разрозненных данных. Поэтому теперь, наря-

* Подробнее с историей открытия и исследования хлорофилла, гема и других производных порфина можно ознакомиться в соответствующих монографиях^{1—7}.

ду с продолжением экспериментальных работ, необходимы систематизация и обобщение опубликованных результатов, чему и посвящается эта статья. Мы рассмотрим взаимодействия молекул соединений ряда порфина со средой и некоторые их фотохимические превращения. Обратимые реакции восстановления и окисления хлорофилла и его фотосенсибилизирующее действие подробно исследованы в обзорных статьях Красновского⁸, Евстигнеева⁹ и Ливингстона¹⁰ и в монографии Рабиновича¹, поэтому мы на этих вопросах не останавливаемся. Свойства железосодержащих комплексов ввиду их специфики и непосредственной связи с функцией гемоглобина составляют отдельную главу в науке и будут обсуждаться лишь при рассмотрении общих свойств металлопроизводных ряда порфина. Чисто спектральные характеристики соединений ряда порфина подробно описаны в обзорной статье Гуриновича, Севченко и Соловьева¹¹, а их физико-химические свойства — в статьях Филиппса^{12, 13} и Фалка¹⁴.

I. НОМЕНКЛАТУРА И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ПОРФИНА

Скелет молекулы порфира (I, II) составляют 4 пиррольных кольца, связанных друг с другом метиновыми мостиками в замкнутую циклическую систему с сопряжением по всему циклу. В зависимости от расположения двух центральных атомов Н принципиально возможны 2 изомера порфина: с *транс*- и *цис*-расположением иминных связей NH.

Производные порфина с заместителями в положениях 1—8 называются порфиринаами. Например, этиопорфирин I представляет собой 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8-тетраэтилпорфин; протопорфирин IX — 1,3,5,8-тетраметил-2,4-дивинилпорфин-6,7-дипропионовую кислоту. В зависимости от взаимного расположения заместителей различают 4 изомера этиопорфирина и 15 изомеров протопорфирина. Изомеры обозначаются римскими цифрами (этиопорфирин I, этиопорфирин II и т. д.). Номенклатура порфиринов, способы их приготовления и свойства подробно описаны в монографии Фишера⁶ и в обзоре Филиппса¹³.

Атомы Н метиновых мостиков молекулы порфина, как и атомы Н пиррольных колец, также могут быть замещены. Известны, например, α, β, γ, δ-тетрафенилпорфин и α, β, γ, δ-тетраметилпорфин (или просто: тетрафенилпорфин и тетраметилпорфин).

Производное порфина, у которого к каждому из пиррольных колец присоединено бензольное ядро, называется тетрабензопорфином (III).

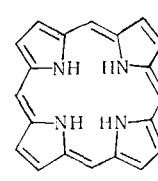
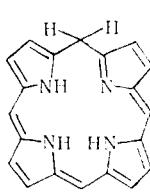
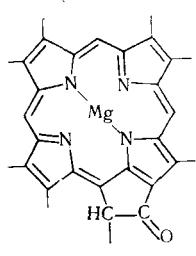
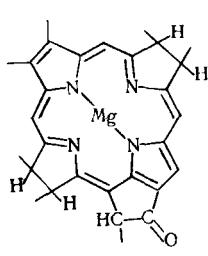
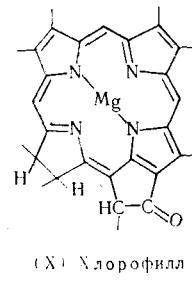
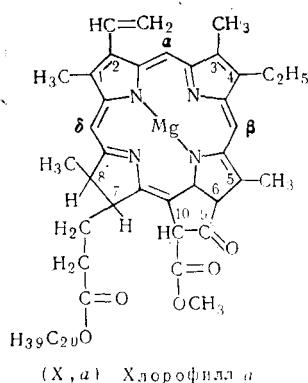
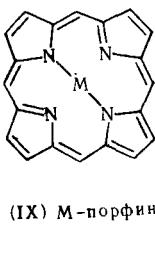
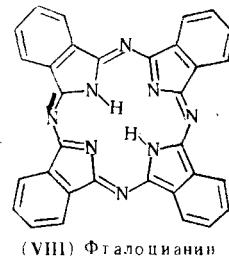
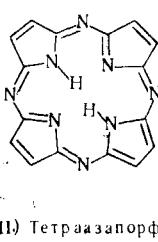
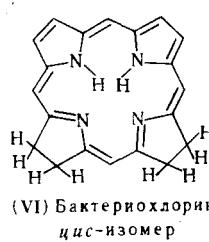
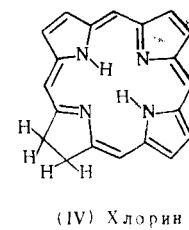
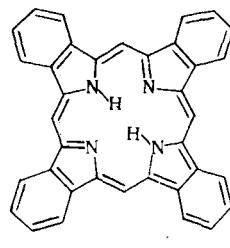
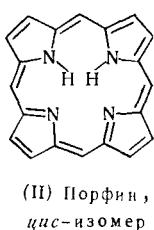
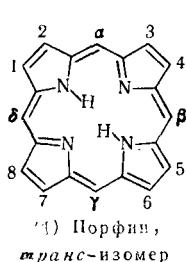
При гидрировании одного или двух пиррольных колец молекулы порфина образуются дигидропорфин или хлорин (IV) и тетрагидропорфин или бактериохлорин (V) соответственно. Хлорин и бактериохлорин могут образовывать такие же производные, как и порфин. Предполагают, что гидрированные пиррольные кольца в молекулах тетрафенилбактериохлорина¹⁵ и октаэтилбактериохлорина¹⁶ могут находиться как в *транс*- так и в *цис*-положениях по отношению друг к другу (V, VI). Можно думать, что такая возможность не исключена и для других производных бактериохлорина*.

Особую группу в числе производных порфина составляют азапорфины — соединения, у которых метиновые мостики (часть или все) замещены атомами азота. Известны производные моноаза-, диаза-,

* Термин «бактериохлорин» происходит из аналогии с термином «бактериохлорофилл» (тетрагидропроизводное порфина с *транс*-расположением гидрированных пиррольных колец). Поэтому до сих пор этот термин употреблялся в литературе только в применении к *транс*-изомерам тетрагидропорфина и его производных. Однако, поскольку терминология для гидрированных производных порфина еще не установилась, будет удобно распространить этот термин и на *цис*-изомеры.

триаза- и тетраазапорфина (VII). Тетрабензотетраазапорфин обычно называют фталоцианином (VIII).

Порфин и все его производные могут образовывать комплексы с различными металлами, атомы которых при комплексообразовании замещают атомы Н иминных групп в центре молекулы. Комплекс порфина с двухвалентным металлом (M — порфин) представлен формулой (IX). При образовании комплексов производных порфина с трех- или четырехвалентными металлами к атому M перпендикулярно плоскости молекулы присоединяются, соответственно, один или два аниона, обычно OH , HSO_4 , Br , Cl .



Большинство биологически важных пигментов из числа производных порфина представляет собой комплексы с металлами. Так, гем — это Fe^{II} — протопорфирин IX; гемин (хлоргемин) — Fe^{III}Cl — протопорфирин IX; гематиц — Fe^{III}OH — протопорфирин IX. Хлорофилл, бактериохлорофилл иprotoхлорофилл относятся соответственно к магнийсодержащим производным хлорина, бактериохлорина и порфирина. Скелет молекулярной структуры этих пигментов изображен формулами (X), (XI) и (XII); заместители у всех в них одинаковы [см. формулу (X, а)]. Существенной характеристикой молекулярных структур хлорофилла, бактериохлорофилла иprotoхлорофилла является наличие так называемого циклопентанонного кольца, присоединенного к тетрапиррольному скелету молекулы через атомы C в положениях 6 и γ . Существуют аналоги хлорофилла без атома металла в центре молекулы (феофитин) и аналоги, в которых атом Mg замещен атомом другого металла (Cu-феофитин, Ni-феофитин и т. д.). Метилхлорофиллид — аналог хлорофилла, у которого вместо группы $\text{C}_{20}\text{H}_{39}$ в положении 7 имеется метильная группа.

В последнее время Вудворд высказал предположение¹⁷, что гидрирование порфиринов может быть осуществлено не только по пиррольным кольцам, но и по метиновым мостикам и центральным атомам азота с образованием так называемых флоринов (XIII) и изофлоринов (XIV). Флорин, строго говоря, не может быть отнесен к соединениям ряда порфина, которые характеризуются наличием замкнутого цикла сопряженных связей.

Наличие циклической системы сопряженных связей в молекулах порфина и его производных является тем фактором, который определяет особенности и свойства этих молекул. Измерения предельной поляризации люминесценции симметрично замещенных производных M-порфина (M — двухвалентный металл) привело к заключению, что молекулы этих соединений относятся к точечной группе симметрии D_{4h} . Это означает, что в результате делокализации π -электронов в системе сопряженных связей становятся эквивалентными все четыре пиррольных кольца, все четыре связи M—N и другие симметрично расположенные атомы и связи¹¹. В частности, теряет всякий смысл понятие о «полуизолированных» двойных связях¹ в молекулах порфиринов. В случае несимметричных производных порфина (хлорины, бактериохлорины, несимметрично замещенные порфирины) эквивалентность атомов и связей в какой-то степени нарушается, что приводит к изменению некоторых свойств соединений. Однако и в этом случае степень делокализации π -электронов в сопряженной системе достаточно высока и можно говорить об относительной эквивалентности связей M—N и негидрированных пиррольных колец.

II. ИЗОМЕРИЯ И ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

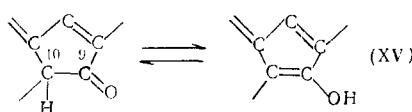
Рассмотрим сначала вопрос об изомерии иминных групп в молекуле порфина. Как упоминалось выше, принципиально возможны изомеры порфина с *транс*- и *цис*-расположением иминогрупп (I), (II). Молекула *транс*-изомера обладает симметрией точечной группы D_{2h} , а молекула *цис*-изомера — C_{2v} . Согласно правилам отбора, в случае молекул с симметрией D_{2h} в области валентных колебаний связей NH должна быть только одна полоса поглощения, а в случае C_{2v} возможны две полосы¹⁸. Спектральные измерения показали, что как порфин¹⁸, так и все его производные, в том числе хлорины, бактериохлорины¹⁹ и фталоцианин²⁰,

имеют в этой области только по одной полосе, что соответствует *транс*-расположению иминогрупп. Измерения предельной поляризации люминесценции порфина и его симметрично замещенных производных¹¹ подтвердили принадлежность молекул этих соединений к точечной группе симметрии D_{2h} .

Было бы, однако, преждевременным делать вывод о том, что возможность *цис*-расположения иминных групп в молекулах ряда порфина исключена. Дело в том, что проведенные до сих пор спектральные измерения в инфракрасной области имели, в основном, качественный характер. Они не исключают возможность наложения полос поглощения и связанные с этим неоднозначность интерпретации результатов. Подтверждение этой возможности дает ИК спектр феофитина *a*. В этом спектре в области валентных колебаний связей NH имеется полоса поглощения с тремя максимумами, которые могут быть отнесены к изомерам пигмента с различным расположением иминогрупп²¹.

К предположению о возможности таутомерных превращений *транс*-и *цис*-изомеров порфиновых соединений друг в друга пришли Дораф и Шен²², которые обнаружили обратимые изменения спектров поглощения и флуоресценции растворов тетрафенилпорфина и тетрафенилхлорина при понижении температуры от 20 до -196° . В спектрах металлоизомерных этих пигментов подобных изменений не происходило. Авторы объясняли это явление смещением динамического равновесия между таутомерами, происходящим при изменении температуры. Такое объяснение нуждается, однако, в проверке, так как существует мнение, что изменение спектральных характеристик тетрапиррольных пигментов при понижении температуры связано не с таутомерными превращениями молекул, а с разрешением колебательной структуры электронных переходов¹¹. Дальнейший прогресс в решении вопроса об изомерии и таутомерных превращениях порфиновых соединений зависит от постановки новых исследований, в частности, с применением методов ИК и ЯМР спектроскопии.

Согласно данным многих исследователей¹, реакция фазовой пробы Молиша, заключающаяся в появлении бурой окраски в эфирном растворе хлорофилла при добавлении спиртовой щелочи, начинается индуцированной щелочью енолизацией карбонильной группы в положении 9 по схеме:



Не исключено, что в отсутствие щелочей также имеют место кето-енольные таутомерные превращения молекул хлорофилла. При определении доли енолизированных молекул хлорофилла в различных условиях большие надежды возлагались на ИК спектроскопию. Предполагалось, что интенсивность полос поглощения, соответствующих колебаниям связей OH, C=C и C=O, может служить надежной характеристикой количества кето- и енольной форм молекул хлорофилла. Однако затруднения, возникшие при интерпретации ИК спектров, привели к противоречивым толкованиям полученных спектральных данных²³⁻²⁸. Оказывается, что наличие в спектре хлорофилла полос поглощения в области валентных колебаний групп OH не может служить достаточным доказательством существования енолизированных моле-

кул, так как в этой же области спектра поглощают излучение молекулы ассоциированной с хлорофиллом воды, которую трудно устранить²⁹. Полосы поглощения хлорофилла в области колебаний связей C=C и C=O (1550—1750 см⁻¹) могут быть интерпретированы по-разному^{23-28, 30} и поэтому также не могут служить достаточной основой для заключений о наличии кето-енольной таутомерии в хлорофилле. В связи с этим следует признать, что выводы о наличии заметного количества енолизированных молекул хлорофилла в различных растворителях, сделанные на основе только спектроаналитических измерений в ИК области^{23-25, 30, 31}, были недостаточно обоснованными. В последнее время при исследовании изотопного обмена между хлорофиллом и CD₃OD в хлороформе было обнаружено, что скорость замещения атома H в положении 10 на дейтерий сравнительно мала. Не исключая принципиальной возможности существования енолизированных молекул хлорофилла, этот опыт показывает, что доля таких молекул в условиях эксперимента мала и не может в заметной степени определять спектр поглощения пигмента в ИК области^{26, 32, 33}.

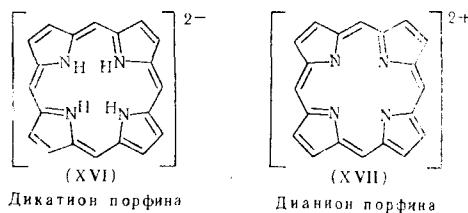
III. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Рассмотрим взаимодействие молекул порфиновых соединений друг с другом или с молекулами среды, в результате которого образуются ассоциаты и комплексы молекул, существенно изменяющие свойства пигментов, в том числе их спектральные характеристики. Способность молекул ряда порфина к образованию комплексов с молекулами среды, отнюдь не являющаяся отличительной чертой этого ряда, имеет исключительно важное биохимическое значение. Эта способность является определяющей при выполнении гемоглобином его функции переноса кислорода. В случае хлорофилла благодаря взаимодействию его молекул с молекулами среды обеспечивается подготовка взаимодействующих компонент к элементарному фотохимическому акту.

1. *Соединения с ионной структурой*. В крайнем случае сильных взаимодействий происходит ионизация молекулы пигмента. Известно^{12, 13}, что порфирины — амфотерные соединения. Все четыре атома азота молекулы порфирина являются основными центрами и могут служить акцепторами протона. Иминные группы NH в определенных условиях способны терять протоны, т. е. выступать в качестве кислотных центров. Если нейтральную молекулу порфина обозначить H₂P, то принципиально возможны 6 ее ионных форм: при взаимодействии с сильными основаниями можно ожидать образование ионов (H₃P)⁻ и P²⁻, а при взаимодействии с кислотами — (H₃P)⁺, (H₄P)²⁺, (H₅P)³⁺ и (H₆P)⁴⁺. Дианионная и дикатионная формы некоторых порфиринов выделены в виде солей¹² Na₂⁺P²⁻ и (H₄P)²⁺Cl₂⁻. В частности, дигидрохлориды тетрафенилпорфина и тетрафенилхлорина образуются^{34, 35} при выдерживании исходных пигментов в газообразном HCl. Эта методика, по-видимому, с успехом может быть применена и для приготовления гидрохлоридов других производных порфина.

Как следует из измерений поляризации люминесценции, дикатион порфирина (H₄P)²⁺, точно так же, как и молекула металлокортина, имеет симметрию точечной группы D_{4h}. Отсюда следует, что избыточные заряды в дикатионе равномерно распределены по циклической системе сопряженных связей, и что все четыре пиррольных ядра эквивалентны¹¹. Положение и ширина полос поглощения в области валентных колебаний связей NH в ИК спектрах дигидрохлоридов тетрафенилпорфина и тет-

рафенилхлорина^{34, 35} показывают³⁶, что эти связи имеют ионный характер $(\text{NH})^+$. Это означает, что избыточные заряды в структуре дикатионов порфиринов и хлоринов, хотя и включены в циклическую систему сопряженных связей, в основном сконцентрированы вблизи связей NH, распределяясь равномерно между ними. Основываясь на высказанных представлениях, структуру дикатиона можно изобразить формулой (XVI). Аналогичной формулой (XVII) можно представить и структуру дианиона:

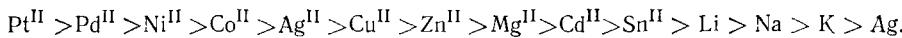


Однозарядные ионы порфиринов до сих пор наблюдались только в исключительных случаях. Так, предполагают, что в присутствии некоторых водных детергентов можно наблюдать спектр поглощения монокатиона протопорфирина³⁷. Однозарядные ионы порфиринов, очевидно, представляют собой коротковивущие промежуточные образования, быстро превращающиеся в двухзарядные ионы. Это связано, по-видимому, с нестабильностью структур, у которых один из центральных атомов N неэквивалентен остальным (либо он — в случае моноаниона — в отличие от трех остальных атомов N образует иминную группу NH; либо — в случае монокатиона — лишен атома H, в то время как остальные атомы N образуют иминогруппы). При взаимодействии с кислотами хлоринов, у которых эквивалентность пиррольных колец нарушена гидрированием одной из боковых двойных связей, удается спектрально наблюдать как дикатионы, так и монокатионы¹¹.

Менее исследованы ионные формы у металлопроизводных ряда порфина. Известно, что при контакте с металлическим натрием в абсолютно сухом тетрагидрофуране в вакууме Mg-фталоцианин переходит в анионную форму^{38, 39}. Количество присоединяющихся при этом к молекуле пигмента электронов пока неизвестно. Анионы Mg-фталоцианина при контакте с кислородом обратимо регенерируют в исходный пигмент. Недавно было обнаружено, что при взаимодействии Zn-тетрафенилпорфина с некоторыми натрийорганическими соединениями образуются соли моно- и дианиона пигмента. Эти соли $\text{Na}^+(\text{ZnTФП})^-$ и $\text{Na}^{2+}(\text{ZnTФП})^{2-}$ удалось выделить в чистом виде⁴⁰. По-видимому, так же как и в случае безметалльных порфиринов, избыточные заряды в ионах Mg-фталоцианина и Zn-тетрафенилпорфина равномерно распределены по циклической системе сопряженных связей.

По характеру взаимодействия с кислотами металлопроизводные соединения ряда порфина можно разделить на две группы. К первой группе относятся те производные, в которых при этом взаимодействии происходит замещение центрального атома металла на два атома H, т. е. необратимое превращение металлокомплекса в безметалльный пигмент. Ко второй группе относятся сравнительно устойчивые при взаимодействии с кислотами металлопроизводные, которые при этом взаимодействии образуют катионы, сохраняя центральный атом метал-

ла. Устойчивость по отношению к кислотам зависит, прежде всего, от прочности связи атома металла с лигандом. Эта прочность уменьшается в ряду¹²:



Устойчивость по отношению к кислотам зависит, далее, от структуры молекулы пигмента и от условий, при которых происходит взаимодействие с кислотами. Так, при контакте сублимированных слоев Zn-фталоцианина и Zn-тетрафенилпорфина с газообразным HCl первый обнаруживает устойчивость⁴¹, а второй превращается в гидрохлорид безметалльного тетрафенилпорфина. Точно так же Mg-фталоцианин (сублимированная пленка) оказывается устойчивым как по отношению к газообразному HCl, так и по отношению к уксусной кислоте. В то же время в ацетоновом растворе Mg-фталоцианин при добавлении HCl постепенно превращается в безметалльный пигмент⁴², а хлорофилл (пленка, осажденная из раствора) в присутствии паров уксусной кислоты превращается в феофитин⁴³.

Обратимся к вопросу о структуре продуктов взаимодействия фталоцианина и его устойчивых M-производных с кислотами. В отличие от других производных порфина, молекула фталоцианина имеет не четыре, а восемь атомов азота (VIII), каждый из которых потенциально может служить акцептором протона. Евстигнеев и Красновский обнаружили сильное смещение в длинноволновую сторону красной полосы поглощения безметалльного фталоцианина и Cu-фталоцианина при растворении их в крепкой H₂SO₄. Поскольку такое смещение не обнаруживалось в случае хлорофилла, было сделано предположение, что в кислой среде протоны присоединяются не к пиррольным, а к периферическим атомам N фталоцианина⁴⁴. Березин, изучая равновесие ионов в растворах фталоцианинов в H₂SO₄, пришел к заключению, что в этих растворах, как в случае безметалльного, так и M-фталоцианинов, существуют только монокатионы H₂PcH⁺ и MPcH⁺ (Pc — лиганд в молекуле M-фталоцианина)^{45, 46}, причем он также предполагает, что протон присоединяется к периферическому атому N. По поводу сделанных предположений следует высказать несколько замечаний.

Во-первых, известно, что при растворении в H₂SO₄ Cu-тетрафенилпорфина, устойчивого в этом растворе и не обладающего периферическими атомами N, также наблюдается смещение поглощения в длинноволновую сторону⁴⁷, характерное для взаимодействий соединений ряда порфина с кислотами. По-видимому, нет оснований сомневаться в том, что в данном случае присоединение протонов может происходить только по пиррольным атомам N, хотя они и связаны с атомом металла, что создает стерические препятствия для такого присоединения. Возможность присоединения протонов к пиррольным атомам N в случае безметалльного фталоцианина подтверждается возможностью изотопного обмена H → D в иминогруппах в присутствии DBr⁴¹.

Во-вторых, можно утверждать, что при взаимодействии с газообразными HCl или HBr молекула M-фталоцианина может присоединять более одного протона. Для такого утверждения дает основание ступенчатый характер десорбции HCl с M-фталоцианином, проявляющийся в соответствующей такому характеру последовательности изменений в ИК спектрах образцов⁴¹.

Очевидно, следует полагать, что в зависимости от условий, во взаимодействие с протонными кислотами могут вступать как пиррольные, так и периферические атомы азота молекул фталоцианинов.

Существенным аргументом, подтверждающим ионную структуру продуктов взаимодействия фталоцианинов с газообразными HCl , HBr и с парами уксусной кислоты, служат ИК спектры этих продуктов⁴¹, в которых легко идентифицировать полосы поглощения, соответствующие колебаниям ионных групп NH^+ и CH_3COO^- . Ионная структура гидрохлоридов тетрафенилпорфина и тетрафенилхлорина подтверждается наличием в их спектрах полос поглощения^{34, 35} групп NH^+ .

Следует отметить весьма примечательное свойство центрального атома металла в молекуле фталоцианина оказывать воздействие на способность этой молекулы к образованию гидрохлоридов и гидробромидов⁴¹. Так, Mg -, Zn - и Fe -фталоцианины взаимодействуют с HCl , образуя соответствующие гидрохлориды, а Cu -фталоцианин и безметалльный фталоцианин не взаимодействуют. С более активными молекулами HBr взаимодействуют все перечисленные фталоцианины. Далее мы увидим, что это свойство центрального атома металла способствовать межмолекулярным взаимодействиям типа пигмент — среда проявляется не только по отношению к молекулам HCl и HBr , но и по отношению к молекулам ряда других соединений.

Соли катионов производных порфина, как правило, легко разлагаются с образованием нейтральных молекул. Так, гидрохлориды и гидробромиды фталоцианинов превращаются в нейтральные фталоцианины при нагревании образцов в вакууме до 280—300° или при выдерживании их в парах пиридина (органическое основание). Катионы фталоцианинов в крепкой серной кислоте превращаются в нейтральные молекулы при разбавлении растворов водой. Тетрафенилпорфин и тетрафенилхлорин также регенерируют из их гидрохлоридов при повышенной температуре или при воздействии пиридина.

2. *Комплексы*. Рассмотрим теперь комплексы молекул соединений ряда порфина с молекулами среды, взаимодействие компонент в которых не носит такого явно выраженного ионного характера, как это бывает при взаимодействии пигментов с сильными кислотами и основаниями. Такие комплексы могут образовываться при взаимодействии со сравнительно слабыми основаниями (анилин, пиридин, гидразин), с NO , CO , с водой и другими соединениями. Образование комплексов может происходить как в растворах, так и при контакте пигментов в твердом состоянии с различными газообразными соединениями. Как правило, процесс комплексообразования является обратимым.

Способность к комплексообразованию у металлопроизводных ряда порфина намного выше, чем у соответствующих безметалльных пигментов. По-видимому, это объясняется свойством атомов некоторых металлов образовывать, помимо валентных связей, дополнительные координационные связи и способностью этих атомов активировать тетрапиррольный лиганд к различного рода превращениям, в том числе и к комплексообразованию. По своей координационной способности атомы металлов в составе М-производных ряда порфина можно разделить на три класса¹²:

1. Fe , Co и Mn имеют координационное число 6. В составе молекулы пигmenta эти атомы, будучи связанными с четырьмя атомами азота, способны присоединить к себе координационными связями еще две молекулы соединения-аддэнда. Получающийся при этом комплекс имеет структуру октаэдра, в центре которого расположен атом металла, а по вершинам — связанные с ним четыре атома азота и, перпендикулярно плоскости молекулы пигmenta, две молекулы соединения-аддэнда.

2. Mg , Zn и Cd имеют координационное число 5 и присоединяют по одной молекуле аддэнда. Комплексы имеют форму четырехгранной пи-

рамиды. Атом металла располагается в центре основания пирамиды, атомы N — в вершинах основания, а молекула адденда занимает пятую вершину пирамиды вне плоскости молекулы пигmenta.

3. Си и Ni — очень слабые комплексообразователи, сохраняющие, как правило, координационное число 4. Все вакантные валентности, основные и координационные, заняты атомами азота тетрапиррольного цикла молекулы пигmenta.

Приведенная систематика не является строгой. Предполагается, например, что в некоторых случаях Mg-, Zn- и даже Cu-порфирины образуют комплексы с октаэдрической структурой^{26, 27, 48}.

Как и следовало ожидать, стабильность комплексов уменьшается с повышением температуры^{48–51}. Кроме того, она существенно зависит от рода центрального атома металла. Так, прямыми измерениями констант равновесия между количествами монопиридинатов и свободных молекул M-тетрафенилпорфина в бензольном растворе в присутствии малых добавок пиридина было показано, что прочность монопиридинатов уменьшается в ряду металлов: Zn, Cd, Hg, Cu. Предполагается, что Mg-тетрафенилпорфин и Mg-тетрафенилхлорин, в отличие от остальных исследованных металлопроизводных, в этих условиях образуют дипиридинаты. Переход от порфина к хлорину приводит к незначительному (по сравнению с переходом от одного атома металла к другому) увеличению прочности пиридинатов⁴⁹.

Образование комплексов молекул пигmenta с молекулами адденда, как правило, приводит к изменениям спектральных характеристик обеих взаимодействующих компонент. Эти изменения наблюдаются не только в электронных, но и в колебательных спектрах^{52–55}, в спектрах флуоресценции⁵⁸ и фотоэлектрической проводимости⁵⁷ пигментов. Спектральные изменения при комплексообразовании тем значительнее, чем прочнее образовавшийся комплекс. Они велики в спектрах поглощения Fe-порфирипов, дающих особенно прочные комплексы при взаимодействии с CO, с пиридином и водой¹². В этих случаях вид спектра пигmenta полностью изменяется. При образовании менее прочных комплексов происходит смещение полос поглощения и более или менее значительное изменение их интенсивностей^{49, 51, 52}. Слабые взаимодействия между компонентами в комплексе могут и не приводить к изменениям в электронных спектрах пигmenta, доступным для их регистрации на современном уровне развития спектрометрической техники. В этом случае об образовании комплексов можно судить по косвенным данным. Так, например, при исследовании тушения флуоресценции хлорофилла и феофитина различными окислителями и восстановителями было обнаружено, что в некоторых случаях тушение наблюдается уже при концентрациях тушителя, равных концентрации пигmenta. Дальнейшее увеличение концентрации тушителя к усилению тушения не приводило. По-видимому, это явление можно объяснить образованием комплексов между молекулами пигmenta и тушителя, хотя по электронным спектрам существование таких комплексов не обнаруживается⁵⁹.

Электронные спектры поглощения соединений-аддендов, входящих в состав комплексов с тетрапиррольными пигментами, к сожалению, до сих пор не наблюдались ввиду того, что в той же области поглощают сами пигменты и растворители. В ИК спектрах твердых пленок M-фталоцианинов удалось наблюдать полосы поглощения присоединившихся к пигментам из газовой фазы молекул индола, анилина,ベンзиламина, воды^{52–54} и оксиазота⁵⁵.

По-видимому, нет никаких оснований сомневаться в том, что центральный атом металла в молекулах типа порфина служит наиболее ве-

роятным центром, к которому присоединяется при образовании комплекса молекула аддена, обладающая электронодонорными свойствами. Возникающая при этом связь между центральным атомом металла и молекулой аддена имеет донорно-акцепторный характер. Такая структура комплекса подтверждается следующими аргументами: 1) безметалльные пигменты не образуют с электронодонорными молекулами столь прочные комплексы, как металлопроизводные; 2) частоты полос поглощения анилина, бензиламина и индола в комплексе с М-фталоцианинами существенно зависят от рода атома металла^{52, 53}; 3) магнитная восприимчивость Fe^{II}-фталоцианана при образовании комплекса с NO уменьшается, что означает спаривание *d*-электрона атома Fe с неподделенными электронами атома N окиси азота⁵⁵.

Вместе с тем нельзя отрицать возможности локализации молекул аддена и у других активных центров в структуре молекулы пигмента. К числу таких центров следует отнести, прежде всего, атомы N пиррольных ядер, несущие неподделенные электронные пары и могущие благодаря этому участвовать в образовании донорно-акцепторных связей, в том числе в образовании водородных связей типа N...H—X. В спектрах комплексов индола с Mg- и Zn-фталоцианинами в области валентных колебаний связей NH можно наблюдать две полосы поглощения вместо одной, характерной для свободного индола (раствор или твердый слой)^{52, 53}. По-видимому, эти полосы соответствуют комплексам различного типа: сравнительно узкая высокочастотная полоса соответствует молекулам индола, связанным с атомом металла, а широкая низкочастотная — молекулам индола, связанным с пиррольным атомом азота водородной связью. Аналогичное объяснение можно дать и спектрам анилина и бензиламина, имеющих в комплексе с некоторыми М-фталоцианинами большее число полос поглощения в области NH-связей, чем в жидким состоянии^{52, 53}. Отсутствие способности к комплексообразованию с индолом, анилином и бензиламином у безметалльного фталоцианина не означает, что молекулы этих соединений в комплексе с М-фталоцианином обязательно связаны с атомом металла. Как уже упоминалось, при включении атома металла в состав молекулы фталоцианина ее свойства существенным образом изменяются, и ранее неактивные группы становятся активными. Так, атом металла активирует молекулу фталоцианина по отношению к молекулам HCl, которые, вне всяких сомнений, присоединяются не к атому металла, а к атому азота⁴².

Хлорофилл в органических растворителях в отсутствие влаги образует прочные комплексы состава 1:1 с хлоридами металлов: FeCl₃, HgCl₂, BeCl₂, AlCl₃, BiCl₃, NbCl₅, SnCl₂, а также с AgClO₄. Эти комплексы, образование которых приводит к значительным спектральным изменениям пигмента, могут быть выделены из растворов в твердом виде^{60–62}. С течением времени хлорофилл в комплексах с хлоридами металлов постепенно превращается в соответствующий М-феофитин. Отсюда возникает предположение: образуя комплекс с хлорофиллом, ион металла галогенида устанавливает связь с атомами азота пиррольных ядер, что и обусловливает возможность превращения хлорофилла в М-феофитин⁶⁰.

Рассмотрим отдельно взаимодействие фталоцианинов и хлорофилла с водой. Известно, что Mg-фталоцианин образует на воздухе прочный дигидрат⁶³. Be-фталоцианин также образует дигидрат, несколько менее прочный, чем дигидрат Mg-фталоцианина⁶⁴. В ИК спектре образца Mg-фталоцианина, находящегося в парах воды, в области валентных колебаний гидроксильных групп наблюдается полоса поглощения, состоящая из нескольких компонент⁵⁴. Характерное изотопическое смещение этой полосы при замене H₂O на D₂O и ее исчезновение при ваку-

умной тренировке при 50—100° позволяют однозначно приписать эту полосу молекулам воды в комплексе с Mg-фталоцианином. Поскольку при вакуумной тренировке образца компоненты данной полосы исчезают из спектра не одновременно⁵⁴, можно полагать, что две молекулы воды, входящие в состав дигидрата Mg-фталоцианина, связаны с пигментом неодинаково. Возможно, что это различие обусловлено различной локализацией молекул воды в комплексе. Можно представить схему, согласно которой одна молекула воды через свой атом кислорода координирует с атомом магния. Образовавшийся комплекс имеет пирамидальную структуру, в которой атом магния имеет координационное число 5. Вторая молекула воды присоединяется к атомам азота молекулы Mg-фталоцианина через посредство водородной связи, располагаясь по другую сторону молекулы пигмента.

Ступенчатому характеру десорбции молекул воды из Mg-фталоцианина можно дать и другое объяснение, согласно которому две молекулы воды присоединяются к центральному атому магния, образуя комплекс с октаэдрической структурой. По мере десорбции воды дигидрат Mg-фталоцианина превращается сначала в моногидрат, имеющий пирамидальную структуру, а затем в безводный пигмент. Естественно, что состояние молекул воды в дигидрате и моногидрате Mg-фталоцианина должно быть различно, что и проявляется в спектральных изменениях в ИК области. При такой интерпретации трудно, однако, объяснить весьма сложную структуру полосы поглощения воды, связанной с Mg-фталоцианином, поэтому первое объяснение (различная локализация двух молекул воды в дигидрате Mg-фталоцианина) представляется более предпочтительным.

Известно, что хлорофилл, также как и Mg-фталоцианин, присоединяет молекулы воды¹. В этом случае, однако, нельзя говорить о существовании гидратов определенного состава: все зависит от условий, при которых происходит взаимодействие между хлорофиллом и водой²⁹. ИК спектр поглощения воды в комплексе с хлорофиллом существенно зависит от состояния пигмента. В спектрах растворов хлорофилла и его аморфной пленки бесструктурная полоса 3400 см^{-1} подобна полосе поглощения жидкой воды²⁴. В спектре кристаллической пленки хлорофилла *a* полоса поглощения воды, подобно полосе воды, связанной с Mg-фталоцианином, состоит из нескольких компонент³¹. Это позволяет предполагать, что локализация молекул воды в комплексах с хлорофиллом и Mg-фталоцианином примерно одинакова. Отсутствие структуры в полосе поглощения воды, связанной с хлорофиллом в растворах и в аморфной пленке, можно объяснить взаимодействием друг с другом молекул воды, входящих в соседние комплексы. Это взаимодействие в значительной степени ослабляется при упорядоченном расположении комплексов в кристаллических образцах.

Существует предположение, что при контакте с хлорофиллом молекулы воды могут взаимодействовать с карбонильной группой циклопентанонного кольца^{65, 66}. Конечно, такую возможность отрицать нельзя. Однако взаимодействие молекулы воды с кетогруппой циклопентанонного кольца, по-видимому, не является достаточно сильным, и не определяет локализацию молекулы в комплексе с хлорофиллом. Как и в комплексе с Mg-фталоцианином, молекулы воды, по-видимому, локализованы у атомов N и Mg молекулы хлорофилла. Такое предположение подтверждается следующими аргументами: 1) комплексы с водой образуют не только хлорофилл, но и Mg-фталоцианин, не имеющий циклопентанонного кольца; 2) хотя феофитин и Си-феофитин так же, как и хлорофилл, имеют циклопентанонное кольцо, с водой они образуют лишь сравнительно слабые комплексы²⁴. Это не может быть объяснено

влиянием центрального атома магния на циклопентанонное кольцо, потому что, как показывает сходство полос поглощения кетогрупп хлорофилла, феофитина и Си-феофитина в ИК области²⁴, влияние атома металла на кетогруппу циклопентанонного кольца невелико. Центрами локализации молекул воды в комплексах с феофитином и Си-феофитином являются, по-видимому, пиррольные атомы азота.

Структура полос поглощения воды в комплексах с Mg-фталоцианином⁵⁴ и кристаллическим хлорофиллом³¹ в области ее валентных колебаний свидетельствует о сильных искажениях молекулы H₂O при ее присоединении к пигменту. В частности, наличие в структуре данных полос широких, сильно смещенных в сторону низких частот, компонент, говорит о значительном ослаблении связи атомов H с атомами O в молекуле воды, т. е. о частичной протонизации атомов H этой молекулы. В зеленом листе такая «темновая» протонизация молекулы воды, возможно, предшествует элементарному фотохимическому акту, в результате которого происходит уже полное расщепление молекулы H₂O и последующее за ним образование первичных продуктов фотосинтеза.

3. *Комплексы с переносом заряда*. В некоторых случаях производные ряда порфина образуют комплексы, при освещении которых происходит передача электрона от одной компоненты, составляющей комплекс, к другой. Нейтральный комплекс при этом приобретает ионную структуру, существование которой не может быть, однако, длительным, так как такая структура оказывается энергетически неустойчивой, и электрон возвращается обратно с растративанием энергии кванта в виде тепла⁶⁷. Спектрально комплекс с переносом заряда обнаруживается появлением специфической полосы поглощения, которая соответствует переходу между энергетическими уровнями, характеризующими комплекс в основном, нейтральном состоянии и в возбужденном состоянии с ионной структурой.

Исследование комплексов с переносом заряда в случае соединений ряда порфина представляется очень важной задачей, так как эти комплексы могут служить промежуточными образованиями при различных фотохимических превращениях пигментов. Однако до сих пор в этом направлении проведены лишь ориентировочные работы. Было обнаружено, что этиопорфирин, тетрафенилпорфин и Zn-тетрафенилпорфин образуют в растворе комплексы с тринитробензолом состава 1:1. При этом в области 500 нм появляется поглощение, приписываемое переносу заряда в комплексе⁶⁸. Zn-фталоцианин также образует комплексы с переносом заряда в соотношении 1:1 с тринитробензолом, тринитротолуолом и некоторыми другими соединениями⁶⁹. Во всех этих случаях партнерами производных порфина в комплексах являлись типичные акцепторы электрона и, следовательно, в возбужденном состоянии молекула пигmenta представляла собою положительный ион. Поскольку производные порфина являются амфотерными соединениями, можно ожидать, что существуют и такие комплексы, в которых перенос электрона происходит от молекулы аддента к молекуле пигmenta. К числу аддентов — доноров электрона можно отнести триэтиламин и аммиак, в присутствии которых в спектрах растворов Mg-этиопорфирина II появляется новая полоса поглощения, приписываемая переносу заряда в комплексе⁷⁰. Существует, однако, сомнение в такой интерпретации, поскольку положение данной полосы в спектре (640 нм) одинаково в комплексах пигmenta с аммиаком и триэтиламином, имеющих существенно различные ионизационные потенциалы.

4. *Ассоциаты*. Ассоциация молекул тетрапиррольных пигментов друг с другом наблюдается как в твердом состоянии, так и в растворах. Она

обнаруживается как в колебательных, так и в электронных спектрах, в поглощении и в излучении.

Фталоцианины в твердой фазе имеют кристаллическую структуру, причем различают две кристаллические модификации, обозначаемые α - и β -модификациями. α -Модификация менее стабильна, и при нагревании переходит в β -форму. Кристаллическая структура фталоцианина отчетливо проявляется в колебательных^{20, 71, 72} и электронных спектрах поглощения, в спектрах фото-э. д. с. и фотопроводимости слоев пигмента⁷³. Сравнение показывает, что ИК спектр β -модификации фталоцианинов богаче спектра α -модификации по количеству полос поглощения и их относительной интенсивности. По-видимому, это объясняется более плотной упаковкой молекул фталоцианинов в β -форме, приводящей к более сильным, чем в α -форме, межмолекулярным взаимодействиям. В результате усиления этих взаимодействий при превращении α - в β -модификацию в спектре образца появляются новые, запрещенные для α -модификации полосы поглощения. Частота валентных колебаний иминных групп NH безметального фталоцианина при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе понижается, что также свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий, в которых, очевидно, участвуют иминогруппы²⁰. Предполагается, что в кристалле Си-фталоцианина (β -модификация) молекула пигмента расположена таким образом, что атом меди взаимодействует с двумя периферическими атомами азота соседних молекул, расположенных по обе стороны от плоскости данной молекулы⁷⁴.

Хлорофилл, хлорофиллд и бактериохлорофилл в твердой фазе могут находиться либо в аморфном, либо в кристаллическом состоянии. Спектральные характеристики этих состояний существенно различны. Так, красная полоса поглощения в спектре аморфной пленки хлорофилла *a* расположена у 670—675 nm , а в спектрах двух различных кристаллических модификаций хлорофилла *a* — у 692 и 740 nm , соответственно⁷⁵. Значительные различия между аморфным и кристаллическим образцами хлорофилла *a* наблюдаются в ИК спектрах поглощения^{23, 24, 31}. К сожалению, ввиду отсутствия надежной интерпретации этих спектров, они ничего пока не могут нам сказать о характере взаимодействия между молекулами хлорофилла в твердом состоянии.

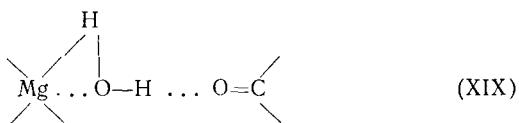
Ассоциация молекул хлорофилла наблюдается не только в твердом состоянии, но и в растворах. Прямые измерения молекулярных весов показывают, что хлорофилл *a* в чистых неполярных растворителях (CCl_4 , бензсл, хлороформ) существуют в виде димеров, а хлорофилл *b* в бензоле образует тримеры. В полярных растворителях или в неполярных в присутствии незначительных добавок полярных соединений происходит разрушение ассоциатов, и пигменты существуют, в основном, в виде мономеров. Феофитин как в полярных, так и в неполярных растворителях ассоциатов не образует^{26, 27}. Ассоциация пигментов приводит к изменениям в их ИК спектрах поглощения. В частности, уменьшается интенсивность полосы у 1700 cm^{-1} , соответствующей колебаниям кетогруппы $\text{C}=\text{O}$ циклопентанонного кольца в положении 9, и возникает новая полоса у 1665 cm^{-1} *. По поводу интерпретации последней были высказаны различные предположения. По-видимому, следует отвергнуть интерпретацию, связывающую эту полосу с колебаниями енолизированных молекул хлорофилла^{23–25, 30, 31}, поскольку доля таких молекул при обычных условиях мала (см. разд. II). Согласно другой точке зрения^{26–28}, полоса 1665 cm^{-1} соответствует колебаниям кетогруппы

* Авторы работы²⁶ дают для положения этой полосы в спектре значение 1650 cm^{-1} .

цикlopентанонного кольца, участвующей в образовании димеров хлорофилла по схеме, в которой кетогруппа координационно присоединяется к центральному атому Mg соседней молекулы пигмента:



Известно, однако, что вакуумная сушка слоев аморфного хлорофилла приводит к понижению интенсивности полосы^{65, 66, 76} у 1665 см^{-1} . Кроме того, интенсивность данной полосы в спектре кристаллического хлорофилла (она в этом случае смещена до 1650 см^{-1}) уменьшается при вакуумной тренировке образца и снова растет при контакте с парами воды³¹. Эти экспериментальные факты трудно объяснить на основе представлений об ассоциации хлорофилла по схеме (XVIII). Поскольку рост интенсивности полосы 1665 см^{-1} всегда сопровождается уменьшением интенсивности полосы 1700 см^{-1} , интерпретация полосы у 1665 см^{-1} , как полосы возмущенных в результате межмолекулярных взаимодействий кетогрупп, представляется убедительной. Остается, однако, неясной структура ассоциатов хлорофилла, в которых происходит подобное возмущение кетогруппы. По-видимому, в некоторых случаях молекула воды является одним из компонентов, входящих в состав ассоциатов молекул хлорофилла. Можно себе представить, что в кристаллическом хлорофилле молекула воды, будучи присоединена к центральному атому Mg одной из молекул пигмента, своим протонизированным (см. разд. III, 2) атомом H одновременно взаимодействует с кетогруппой соседней молекулы пигмента по схеме:



В отсутствие связанной воды ассоциация хлорофилла, возможно, происходит и по схеме (XVIII). Полосы поглощения кетогрупп, ассоциированных по схемам (XVIII) и (XIX), имеют различное положение в спектре: 1665 и 1650 см^{-1} , соответственно (при вакуумной сушке кристаллического хлорофилла одновременно с уменьшением интенсивности полосы 1650 см^{-1} происходит³¹ ее смещение до 1665 см^{-1}).

Существенная роль молекул воды при ассоциации хлорофилла подтверждается тем, что кристаллизация пигмента происходит только в присутствии воды¹. Способность образовывать ассоциаты с участием молекул воды присуща не только Mg-производным порфина, но и некоторым другим M-производным этого класса соединений. Предполагается, например, что такие ассоциаты образуются в присутствии влаги в спиртовом растворе Fe^{III}-феофорбита⁷⁷.

В присутствии полярных молекул в растворе хлорофилла полоса поглощения 1665 см^{-1} полностью исчезает и растет интенсивность полосы 1700 см^{-1} . Объясняется это тем, что полярные молекулы, присоединяясь координационно к атому Mg, приводят к дезагрегации молекул хлорофилла²⁶. Наряду с изменениями в ИК спектре дезагрегация хлорофилла в растворе приводит также к существенным изменениям в электронных спектрах: происходит усиление люминесценции, присущей, как правило, только мономерным молекулам, и увеличивается интенсивность полос в спектре поглощения^{78, 79}. Подобные явления наблюдаются не только в случае хлорофилла, но и в случае ряда других M-производных ряда порфина: Mg-фталоцианина⁷⁹, бактериовиридина⁸⁰, Ca-, Mg- и Zn-производных мезопорфирина, Zn- и Ca-феофитинов⁸¹.

Ранее уже упоминалось, что феофитин ассоциатов не образует ни в полярных, ни в неполярных растворителях. Ассоциацию молекул пигмента можно вызвать, однако, если в его раствор добавлять какую-либо жидкость, в которой пигмент не растворяется. Таким методом удалось спектрально исследовать ассоциацию феофитина, а также хлорофилла, хлорофиллида, Mg-фталоцианина в полярных растворителях^{11, 82, 83}. При постепенном увеличении содержания воды в растворе происходит сначала образование димеров, а затем и полимерных ассоциатов. Красная полоса поглощения феофитина, расположенная у 665 нм в спиртовом растворе, при образовании димеров смещается⁸² до 695 нм. Образование димеров хлорофилла в этих условиях приводит к смещению красной полосы всего лишь на 2 нм (с 666 до 668 нм); образование димеров хлорофиллида⁸² — на 22 нм (с 630 до 652 нм). Предполагается^{11, 82}, что при димеризации феофитина его молекулы соприкасаются плоскостями. При этом возникает π-электронное взаимодействие между циклическими системами сопряженных связей соприкасающихся молекул. Результатом этого взаимодействия является значительное батохромное смещение полосы поглощения феофитина при димеризации. Ассоциация хлорофилла происходит при непосредственном участии молекул воды, которые, присоединяясь координационно к атому Mg, не позволяют молекулам пигмента приблизиться друг к другу на расстояния, достаточные для π-электронного взаимодействия. Отсутствие фитольного радикала в молекуле хлорофиллида делает такое взаимодействие возможным, несмотря на наличие связанной воды.

Повышение температуры приводит, как этого и следовало ожидать, к дезагрегации пигментов в растворах⁸². И наоборот, при понижении температуры растворов до -100° и ниже можно наблюдать димеризацию молекул хлорофилла даже в таких полярных растворителях, как спирт^{84, 85}. Степень агрегации молекул тетрапиирольных пигментов в растворах зависит также от концентрации. Это было обнаружено в случае триметилового эфира копропорфирина методом ЯМР спектроскопии⁸⁶.

Характер взаимодействия молекул типа порфина в их ассоциатах не ограничивается рассмотренными выше случаями. Очевидно, что при наличии большого числа разнообразных заместителей в структуре производных порфина их молекулы могут образовывать, в зависимости от условий и свойств заместителей, ассоциаты различной структуры¹¹.

Резюмируя сказанное, можно сделать вывод, что проблема структуры молекулярных соединений пигментов типа порфина, равно как и проблема их роли в биохимических процессах, еще далеко не решена. Необходимы дальнейшие исследования спектральными методами, в том числе методами ЯМР и ЭПР. Ценность спектральных исследований будет при этом намного выше, если они будут сопровождаться кинетическими измерениями и химическим анализом пигментов и продуктов их взаимодействия со средой.

IV. ВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН В МОЛЕКУЛАХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ПОРФИНА

Может ли молекула хлорофилла обмениваться своими атомами водорода с молекулами среды, в частности с молекулами H_2O ? Реальная постановка этого вопроса, имеющего существенное значение для понимания химических свойств и сенсибилизирующего действия хлорофилла в процессе фотосинтеза, впервые стала возможной с появлением метода меченых атомов. В молекуле хлорофилла *a* (формула X, а) все его атомы водорода связаны с атомами углерода, который, в отличие от атомов

O, N, S, в составе нейтральной молекулы не имеет свободной пары электронов. В этом случае для реакции водородного обмена с водой требуется значительная энергия активации. Последняя может быть снижена в присутствии катализатора или при наличии в молекуле электроотрицательных заместителей, повышающих подвижность атома водорода^{87, 88} в близлежащих связях CH.

Результаты первых работ, посвященных изотопному обмену между хлорофиллом и D₂O или T₂O, не привели к однозначному выводу о возможности водородного обмена между хлорофиллом и водой^{89–95}. Даже тогда, когда изотопный обмен обнаруживался, оставалось неясным, участвуют ли в этом обмене атомы H, принадлежащие собственно хлорофиллу, или же атомы H молекул воды, прочно связанной с пигментом⁹⁴. Окончательно и недвусмысленно возможность изотопного обмена H→D между молекулами хлорофилла и феофитина и молекулами D₂O была установлена, когда для анализа продуктов взаимодействия пигментов с D₂O была применена ИК спектроскопия^{21, 43}, а не измерения радиоактивности и не масс-спектрометрическая методика, применявшиеся ранее^{89–92}. При контакте пленок хлорофилла или феофитина с парами D₂O в их спектрах поглощения были обнаружены такие изменения, которые можно было объяснить только обменом H→D атомов водорода, принадлежащих собственно молекулам пигмента. Характер спектральных изменений, происходящих при обмене, позволил установить, что локализация обменивающихся атомов в молекулах хлорофилла и феофитина одинакова. Как и следовало ожидать, феофитин, помимо своих лабильных атомов, имеющихся и у хлорофилла, обменивает на дейтерий также атомы водорода иминогрупп^{21*}. Было обнаружено, кроме того, что характер спектральных изменений при изотопном обмене H→D, а следовательно, и локализация обменивающихся атомов в молекулах пигментов одинаковы при обмене⁴³ с CH₃OD, с D₂O или CH₃COOD.

К сожалению, затруднения при интерпретации ИК спектров поглощения не позволили сделать однозначных выводов о локализации обменивающихся атомов в молекулах хлорофилла и его аналогов. Применение ЯМР спектроскопии позволило сделать значительный шаг вперед в направлении решения этого вопроса. Вудворд и Шкарич^{17, 96, 97} с помощью ЯМР обнаружили, что хлорины, в отличие от порфиринов, обладают высокой чувствительностью к электрофильной атаке на γ- и δ-положения (т. е. на метиновые мостики, расположенные по соседству с гидрированным пиррольным кольцом молекулы пигмента). Это свойство, в частности, проявляется в том, что хлорины в присутствии CH₃COOD легко обменивают на дейтерий атомы H в γ- и δ-положениях. В молекулах порфиринов подобный обмен не происходит. Очевидно, это явление объясняется повышенной электронной плотностью в γ- и δ-положениях в молекулах хлоринов. Действительно, теоретические расчеты электронной структуры показывают, что все метиновые мостики порфина имеют одинаковый дефицит электронной плотности. В молекуле хлорина в α- и β-положениях этот дефицит увеличивается, но зато в γ- и δ-положениях появляется избыток электронной плотности⁹⁸.

При использовании сильных реагентов (CF₃COOD, D₂SO₄) изотопный обмен в метиновых мостиках становится возможным даже для мо-

* Изотопный обмен в иминогруппах молекул порфинового ряда наблюдался неоднократно при исследованиях ИК спектров этих соединений^{19, 21, 41}. Поскольку, однако, способность молекул к быстрому водородному обмену в связях NH является общим свойством NH-содержащих молекул, и нет оснований отличать в этом вопросе террапиррольные пигменты от остальных NH-содержащих соединений, обмен в иминогруппах здесь не рассматривается.

лекул порфиринов⁹⁹, что связано, по-видимому, с перераспределением электронных плотностей в молекуле пигмента в присутствии сильных кислот.

Естественно, что работы Вудвортса привели к постановке опытов по исследованию изотопного обмена в хлорофилле и его аналогах с помощью спектров ЯМР. Эти опыты не только дали независимое доказательство возможности водородного обмена в молекуле хлорофилла, но и позволили решить вопрос о локализации обменивающихся атомов Н. Было показано^{32, 33, 100–102}, что в результате обмена с дейтерированными спиртами в спектрах ЯМР хлорофилла, феофитина и других аналогов хлорофилла исчезают пики, соответствующие протонам в δ-положении и в положении 10, т. е. именно в этих положениях и происходит изотопный обмен Н→D. Скорость изотопного обмена в положениях δ и 10 различна. Скорость обмена существенно зависит также от наличия в структуре молекулы центрального атома магния^{33, 101}, что, очевидно, связано с различием в плотностях электронных облаков вблизи обменивающихся атомов Н в молекулах безметалльных и металлоксодержащих пигментов.

В молекулах бактериохлорофилла (XI), по данным ЯМР спектроскопии, в присутствии дейтерированных спиртов обмениваются на дейтерий атомы Н всех трех незамещенных метиновых мостиков¹⁰¹. В молекулах октаэтилбактериохлорина с *цис*-расположением гидрированных пиррольных колец в присутствии дейтерированной трифтормукусной кислоты обмениваются на дейтерий атомы Н трех метиновых мостиков, соседних с гидрированными кольцами. При этом скорость обмена атома Н, находящегося рядом с двумя гидрированными кольцами, больше скорости обмена атомов Н, имеющих по соседству только одно гидрированное пиррольное кольцо⁹⁹.

Скорость изотопного обмена в молекулах хлорофилла и его аналогов существенно зависит от кислотности или основности среды, в которой происходит обмен^{21, 43, 101, 102}. Более детальные исследования кинетики обмена в зависимости от свойств пигмента и среды помогут раскрыть механизм изотопного обмена, который пока еще не ясен.

Несколько в стороне от рассматриваемого здесь круга вопросов стоят опыты по биосинтезу хлорофилла в средах, содержащих меченные атомы. Из морской водоросли, выращенной в почти чистой D₂O (99,8%), удалось приготовить полностью дейтерированный хлорофилл. Были получены спектры поглощения такого хлорофилла в видимой и ИК областях¹⁰³. К сожалению, эти спектры ничего не дали нового для интерпретации ИК полос поглощения пигмента. В хлоролле, выращенной в присутствии T₂O, обнаружена радиоактивность хлорофилла, которая не снижается ни при освещении, ни при действии на хлорофилл спиртов или щелочей. Радиоактивность, однако, падает при окислении пигмента серебром по методу Фишера, когда, как это предполагают, окисляется гидрированное пиррольное кольцо молекулы хлорофилла¹⁰⁴. Если это действительно так, то можно сделать вывод, что гидрированное кольцо хлорофилла не способно к водородному обмену со спиртом, щелочью или с водой.

V. РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПИРРОЛЬНЫХ КОЛЕЦ В МОЛЕКУЛАХ РЯДА ПОРФИНА

Несмотря на то, что в последние годы хлорофилл удалось приготовить синтетическим путем^{105–107}, путь его образования в зеленом листе остается неясным. Доказано, например, что при освещении этиолированных листьев, содержащихprotoхлорофилл, последний почти количе-

ственно переходит в хлорофилл¹. Вместе с тем, попытки воспроизвести эту реакцию в искусственных условиях^{108, 109}, также, как и попытки провести гидрирование хлорофилла до бактериохлорофилла, пока не увенчались успехом. Чтобы выяснить возможность и механизм реакции гидрирования пиррольных колец в молекулах хлорофилла и его аналогов, естественно начать исследование с простейших соединений порфиринового ряда.

1. *Темновое гидрирование*. Реакции гидрирования некоторых порфиринов удалось провести в спиртовых растворах в присутствии патрия^{15, 16, 110–117}, в смеси пиридин+уксусная кислота в присутствии цинка¹¹⁷, в эфире или в диоксане в присутствии никеля Ренея¹⁵ и в пиридине, содержащем гидразин¹¹⁸. Теоретические расчеты¹¹⁹, химический анализ и сравнение спектров продуктов гидрирования порфиринов со спектрами соединений известной структуры позволили установить, что эти продукты представляют собой соответствующие хлорины, бактериохлорины, а также гексагидро- и октагидропорфирины. Взаимодействие хлорофилла с гидразином в пиридиновом растворе протекает в две стадии. Спектральные данные позволяют предполагать, что на первой стадии разрывается циклопентанонное кольцо молекулы пигмента, а на втором, более медленном этапе, происходит гидрирование молекулы, в результате которого образуется аналог бактериохлорофилла с соседним расположением гидрированных пиррольных колец и с разомкнутым циклопентанонным кольцом¹¹⁸.

Существенно отметить, что гидрирование тетрапиррольных пигментов производилось в растворах, содержащих растворенный кислород. Реакция гидрирования тетрафенилпорфина, Zn-тетрафенилпорфина и хлорофилла гидразилем, хорошо идущая на воздухе, в обезгаженных растворах не идет¹¹⁸. Скорость реакции гидрирования зависит от температуры раствора и от структуры молекулы пигмента. В частности, скорость реакции различна для безметаллических и металлоконтактирующих молекул и в случае последних зависит также от рода центрального атома металла^{115, 117}.

2. *Фотохимическое гидрирование*. Так же, как и темновое, фотохимическое гидрирование порфиринов в присутствии восстановителей приводит к образованию соответствующих хлоринов, бактериохлоринов и более глубоко гидрированных производных^{120–123}. Различие заключается в механизме реакции, которая при освещении хорошо идет в обезгаженных растворах, а в темноте (как это следует из опытов с тетрафенилпорфином, Zn-тетрафенилпорфином и хлорофиллом¹¹⁸) — только в присутствии растворенного кислорода. Можно предполагать, что темновое гидрирование возможно лишь при наличии молекулярных комплексов пигмента или восстановителя с кислородом, образование которых снижает энергию активации внедрения дополнительных атомов Н в молекулу пигмента. Фотохимическое гидрирование идет, очевидно, через оптически возбужденное состояние молекулы¹²⁰, в котором она становится активной и в отсутствие кислорода.

Выше уже говорилось, что в опытах *in vitro* пока не удалось провести реакцию гидрирования пиррольных колецprotoхлорофилла и хлорофилла без изменения структуры остальных частей молекулы. Предполагаемое образование аналога бактериохлорофилла с *цис*-расположением гидрированных пиррольных колец при действии гидразина на хлорофилл¹¹⁸ сопровождается необратимым разрывом циклопентанонного кольца молекулы пигмента. Недавно было обнаружено, что при освещении концентрированного обезгаженного спиртового раствора хлорофилла в присутствии фенилгидразина происходит смещение основных

полос поглощения пигмента в коротковолновую сторону¹²⁴, аналогичное тому смещению, которое происходит при переходе от хлорина к бактериохлорину с *цис*-расположением гидрированных пиррольных колец^{15, 119}. При контакте раствора с воздухом происходит регенерация спектра исходного хлорофилла¹²⁴. Можно предполагать, что в результате данной реакции образуется *цис*-изомер бактериохлорофилла, который при наличии в структуре молекулы пигмента неразомкнутого циклопентанонного кольца не обладает достаточной стабильностью и при контакте с кислородом воздуха окисляется до исходного хлорофилла.

Если свойства среды приближать к естественным, характерным для зеленых растений, то можно подобрать такие условия, в которых протохлорофилл фотохимически восстанавливается до хлорофилла¹⁰⁹. Думается, что соответствующий подбор среды позволит осуществить дальнейшее гидрирование хлорофилла до бактериохлорофилла с обычным для этого пигмента, *транс*-расположением гидрированных пиррольных колец. Именно такая реакция гидрирования происходит, по-видимому, при освещении водорастворимого «хлорофилл протена 667», в результате которой полосы поглощения исходного пигмента уменьшаются и возникают новые полосы¹²⁵ у 362, 567 и 743 нм, весьма напоминающие полосы естественного бактериохлорофилла.

Способность к фотохимическому гидрированию, так же, как и к темновому, существенно зависит от структуры молекулы пигмента. Так, например, Zn-тетрафенилпорфин при освещении в присутствии восстановителей легко переходит в ди- и тетрагидропроизводное^{118, 120}, в то время как реакция фотогидрирования безметалльных тетрафенилпорфина и тетрафенилхлорина в тех же условиях эксперимента не происходит^{34, 35}.

3. Дегидрирование хлоринов и бактериохлоринов. Реакция гидрирования пиррольных колец молекул тетрапиррольных пигментов является обратимой реакцией: при действии окислителей в соответствующих условиях может происходить превращение бактериохлоринов в хлорины, а хлоринов — в порфины. Это превращение может быть либо темновым, либо фотохимическим. Так, например, незамещенный хлорин дегидрируется до порфина при нагревании его растворов в присутствии различных хинонов¹²⁶. Металлопроизводные хлорина и бактериохлорина при этом дегидрируются намного быстрее, чем безметалльные пигменты^{16, 126}. Дегидрирование бактериохлоринов происходит легче, чем дегидрирование хлоринов. Например, *цис*-изомер октаэтилбактериохлорина сразу же превращается в октаэтилхлорин при действии минеральных кислот¹⁶, а тетрафенилбактериохлорин окисляется до тетрафенилхлорина даже при прохождении через хроматографическую колонку из талька¹⁵.

Фотохимическое дегидрирование хлоринов хинонами осуществляется, по-видимому, когда молекулы пигмента находятся в оптически возбужденном, триплетном состоянии^{119, 121, 127–129}.

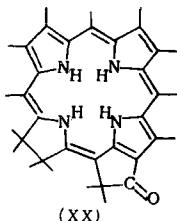
VI. ОБРАТИМОЕ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ПОРФИНА

Со времени открытия Красновским (1948 г.) реакции обратимого фотохимического восстановления хлорофилла^{8, 130} эта реакция послужила предметом многочисленных исследований. Было установлено, в частности, что эта реакция характерна не только для хлорофилла, но и для многих других соединений ряда порфина и что конечным результатом фотовосстановления является присоединение к молекуле пигмента двух или более атомов Н, которые в присутствии окислителя или даже без него могут легко отщепляться, регенерируя исходную молекулу пигмента. До сих пор, однако, не существует единой точки зрения о молекуляр-

ной структуре продуктов фотовосстановления хлорофилла и других тетрапиррольных пигментов. Оставляя в стороне вопросы механизма реакции фотовосстановления (образование первичной и вторичной фотовосстановленных форм, влияние параметров среды, роль комплексообразования в реакции фотовосстановления, влияние структуры и, в частности, центрального атома металла на способность молекулы пигмента к фотовосстановлению и другие вопросы), в этом разделе мы сосредоточим внимание на молекулярной структуре фотовосстановленных форм соединений ряда порфина.

Для красной фотовосстановленной формы хлорофилла Раков и Кениг предложили структуру, согласно которой в результате фотопреакции один атом H присоединяется к одному из центральных атомов N, а второй — к циклопентанонному кольцу молекулы пигмента, в результате чего кетогруппа циклопентанонного кольца C=O превращается в карбинольную C—O—H группу¹³¹. Против такой структуры можно высказать, однако, серьезные возражения. Во-первых, способностью к реакции фотовосстановления обладает не только хлорофилл, но и целый ряд других тетрапиррольных пигментов, не имеющих циклопентанонного кольца. Во-вторых, ИК полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям групп C=O циклопентанонного кольца феофитина, после фотовосстановления пигмента не исчезает из спектра¹³², как это следовало бы ожидать при превращении кетогруппы в карбинольную.

Сидорову и Теренину удалось выделить из раствора фотовосстановленную форму феофитина, что позволило измерить ее ИК спектры поглощения¹³². На основе полученных спектральных данных для молекул фотовосстановленной формы феофитина ими была предложена структура (XX):

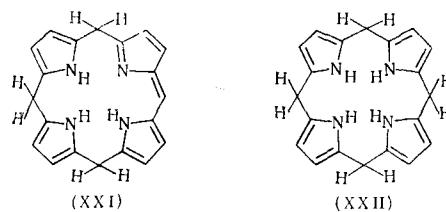


Такая структура также вызвала возражения, так как было показано, что при фотовосстановлении мезопорфирина и тетрафенилпорфина степень поляризации люминесценции пигмента повышается, что обычно соответствует понижению симметрии структуры люминесцирующих молекул^{133, 134}. Молекула же со структурой (XX) имеет более высокую симметрию по сравнению с исходной молекулой феофитина. Действительно, ИК спектроскопия пока не в состоянии дать нам информацию, достаточную для однозначного решения вопроса о структуре фотовосстановленных форм молекул ряда порфина. Однако возражения против структуры (XX), высказанные на основе поляризационных измерений, представляются также недостаточно обоснованными. Молекулы фотовосстановленных форм пигментов обладают повышенной склонностью к образованию комплексов с молекулами среды, приводящему к значительным возмущениям электронных структур взаимодействующих молекул¹²². Несомненно, что эти возмущения могут привести к нарушению симметрии молекул и, следовательно, к увеличению степени поляризации люминесценции. Отсюда следует, что высокая степень поляризации люминесценции, свидетельствующая о низкой симметрии электронных структур, не язв-

ляется достаточным аргументом, чтобы исключить возможность высокой симметрии атомных структур молекул фотовосстановленных форм.

В свете последних данных можно предполагать, что различные соединения ряда порфина при фотовосстановлении дают продукты с различной молекулярной структурой, другими словами, локализация присоединяющихся в результате фотопереакции атомов H у различных молекул тетрапиррольных пигментов различна^{35, 123, 135}. По структуре фотовосстановленных форм можно выделить следующие основные классы порфиновых молекул: порфирины, хлорины, металлокомплексные производные ряда порфина, фталоцианины. Число перечисленных классов, по-видимому, не ограничивает число возможных структур фотовосстановленных форм.

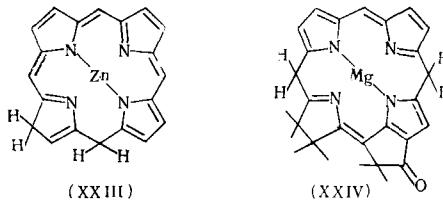
Молекулам фотовосстановленных форм порфиринов большинство исследователей приписывает в настоящее время структуру типа флорина (XIII)^{34, 97, 123, 136, 137}. Реакция фотовосстановления порфиринов часто не заканчивается присоединением только двух атомов H, а идет глубже, приводя к образованию тетрагидро- и гексагидропорфиринов. Последние, по предположению Мозерела¹³⁶, имеют структуры порфометена (XXI) и порфириногена (XXII), соответственно:



Исследуя свойства различных соединений ряда порфина, Гуринович пришел к заключению, что замещение порфина по пиррольным кольцам (положения 1–8) приводит к затруднению реакции фотовосстановления пигментов. Тетрабензопорфин и фталоцианин вообще не способны к фотовосстановлению в условиях, при которых другие производные порфина сравнительно легко восстанавливаются^{133, 138}. Этот факт, обсуждавшиеся выше поляризационные исследования^{133, 134} и некоторые общехимические соображения позволили авторам высказать предположение, что при фотовосстановлении атомы H присоединяются не к метиновым мостикам, замещение которых не снижает активности пигмента по отношению к реакции фотовосстановления, а к пиррольным кольцам. При этом два атома H присоединяются не к одному пиррольному кольцу, как это бывает при гидрировании порфина до хлорина, а к двум кольцам с соответствующим перераспределением двойных связей в молекуле^{133, 134, 138, 139}. Не стрicкая принципиальной возможности гидрирования пиррольных колец при фотовосстановлении соединений ряда порфина, следует отметить некоторую шаткость аргументов, приводимых в пользу такой схемы реакции фотовосстановления. Вполне естественно, что пигменты с различной структурой при одинаковых условиях имеют различную активность по отношению к реакции фотовосстановления. Несспособность к фотовосстановлению тетрабензопорфина и фталоцианина в обычных для этой реакции условиях не означает, что эти пигменты ни при каких условиях не могут быть восстановлены. Известно, например, что Mg-фталоцианин в определенных условиях образует фотовосстановленную форму⁸. Трудно при этом предполагать, что восстановление происходит по пиррольным кольцам, которые у фталоцианинов спаяны с бензольными кольцами.

Судя по ИК спектрам поглощения, структуры фотовосстановленных форм тетрафенилпорфина и тетрафенилхлорина существенно различаются^{34, 35}. При фотовосстановлении тетрафенилпорфина в его спектре возникает полоса поглощения около 2600 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям вновь возникающих при этом связей СН. При фотовосстановлении тетрафенилхлорина подобная полоса поглощения не наблюдается. ИК спектр фотовосстановленной формы тетрафенилхлорина во многом напоминает спектр его гидрохлорида. Можно поэтому думать, что так же, как и протоны при образовании гидрохлорида, атомы Н при фотовосстановлении молекулы тетрафенилхлорина присоединяются к ее двум центральным атомам N. Другими словами, молекула фотовосстановленной формы тетрафенилхлорина имеет структуру, аналогичную предложенной для фотовосстановленной формы феофитина (XX). Для молекул фотовосстановленной формы тетрафенилпорфина наиболее вероятна структура флорина. Является ли такое различие общим для всех порфиринов и хлоринов — вопрос открытый. Думается, что должны существовать различия между структурами фотовосстановленных форм безметалльных пигментов и их комплексов с металлами.

Сили и Толмедж считают мало вероятным, что при фотовосстановлении M-производных ряда порфина атом H присоединяется к центральным атомам азота¹²³, связанным с атомом M. Для фотовосстановленной формы Zn-порфина они предложили структуру (XXIII), считая ее одной из промежуточных форм при превращении Zn-порфина в Zn-хлорин. Пока не существует прямых экспериментальных фактов, подтверждающих предложенную для фотовосстановленной формы Zn-порфина структуру (XXIII) или противоречащих ей. Можно, однако, думать, что эта форма не обязательно является промежуточной при переходе к Zn-хлорину. Об этом свидетельствует отсутствие промежуточной фотовосстановленной формы при фотогидрировании Zn-тетрафенилпорфина до Zn-тетрафенилхлорина в присутствии бензоина или сероводорода^{120–122}, хотя известно, что при освещении в присутствии гидразина Zn-тетрафенилпорфин образует фотовосстановленную форму¹²², подобную фотовосстановленной форме Zn-пэрфина. По-видимому, следует полагать, что фотогидрирование порфиринов до хлоринов может происходить минуя промежуточную восстановленную форму, подобную фотовосстановленной форме Zn-порфина и Zn-тетрафенилпорфина. Фотовосстановленные формы M-производных порфина, обладая повышенной реакционной способностью, в зависимости от условий могут претерпевать различные превращения. Хлорины являются лишь одними из наиболее стабильных конечных продуктов на пути этих превращений.



Сравнивая спектры фотовосстановленной формы этилхлорофиллида со спектрами биливердина и мезобиливиолина, Сили и Фолкманис пришли к выводу, что в структуре молекулы фотовосстановленного этилхлорофиллида нет цикла сопряженных связей, объединяющего более двух

пиррольных колец¹³⁵. На этом основании фотовосстановленной форме этилхлорофилла была приписана структура (XXIV) с двумя гидрированными метиновыми мостиками в β - и δ -положениях. Фотовосстановленная форма феофорбита (безметального хлорофилла), по предложению Сили и Фолкмакса, имеет две различающиеся спектрально таутомерные структуры: флориновую и структуру, подобную структуре (XXIV).

Резюмируя сказанное в этом разделе, можно сделать вывод, что для окончательного решения вопроса о структуре фотовосстановленных форм пока еще недостаточно экспериментальных данных, и все предложенные схемы молекулярных структур имеют в значительной степени гипотетический характер. Для дальнейшего прогресса в определении этих структур необходимо продолжить систематические спектральные исследования реакций фотовосстановления соединений ряда порфина, сопровождая их кинетическими и химико-аналитическими измерениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Рабинович. Фотосинтез, ИЛ, т. 1, М., 1951; т. 2, М., 1953, т. 3, М., 1959.
2. Т. Н. Годнев. Хлорофилл, его строение и образование в растениях, Изд. АН БССР, Минск, 1963.
3. R. Lemberg, J. W. Legge, Hematin compounds and bile pigments, New York—London, Intersc. publ., 1949.
4. Л. А. Блюменфельд, Гемоглобин и обратимое присоединение кислорода, «Сов. наука», М., 1957.
5. П. А. Коржуев, Гемоглобин, «Наука», М., 1964.
6. H. Fischer, H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, B. 1, 1934; B. 2, (t. 1), 1937; H. Fischer, A. Stern, Die Chemie des Pyrrols, B. 2, (t. 2), Akad. Verl.-Ges., Leipzig, 1940.
7. F. H. Moser, A. L. Thomas, Phthalocyanine compounds, New York, Reinhold, London, Chapman and Hall, 1963.
8. А. А. Красновский, Усп. химии, **29**, 736 (1960).
9. В. Б. Евстигнеев, Биофизика, **8**, 664 (1963).
10. R. Livingston, Photochemistry of chlorophyll, «Encyclopedia of Plant Physiology», ed. W. Ruhland, Berlin, Springer-Verl., 1960, v. 5, p. 830.
11. Г. П. Гурилович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Усп. физ. п. ч., **79**, 173 (1963).
12. J. N. Phillips, Comprehensive Biochemistry, ed. M. Florkin, E. H. Stotz, Amsterdam—New York, Elsevier, v. 9, str. 34, 1963.
13. J. N. Phillips, Revs. Pure Appl. Chem., **10**, 35 (1960).
14. J. E. Falk, Comprehensive Biochemistry, ed. M. Florkin, E. H. Stotz, Amsterdam—New York, Elsevier, 1963, v. 9, p. 3.
15. G. D. Dorrough, J. R. Miller, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6106 (1952).
16. U. Eisner, J. Chem. Soc., **1957**, 3461.
17. Р. Б. Вудворд, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 384 (1962).
18. C. Rimington, S. F. Mason, O. Kennard, Spectrochim. Acta, **12**, 65 (1958).
19. S. F. Mason, J. Chem. Soc., **1958**, 976.
20. А. Н. Сидоров, И. П. Котляр, Опт. и спектр., **11**, 175 (1961).
21. А. Н. Сидоров, Там же, **13**, 374 (1962).
22. G. D. Dorrough, K. T. Shew, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3939 (1950).
23. A. S. Holt, E. E. Jacobs, Plant Physiology, **30**, 553 (1955).
24. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, Опт. и спектр., **8**, 482 (1960).
25. А. В. Калякин, А. К. Чубисов, Там же, **13**, 379 (1962).
26. J. J. Katz, G. L. Closs, F. C. Pennington, M. R. Thomas, H. H. Strain, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3801 (1963).
27. A. F. H. Anderson, M. Calvin, Arch. Biochem. Biophys., **107**, 251 (1964).
28. F. C. Pennington, H. H. Strain, W. A. Swec, J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1418 (1964).
29. В. М. Кутюрин, В. П. Киязев, ДАН, **149**, 456 (1963).
30. А. С. Холт, Тр. 5 Междунар. блохим. конгр., симп. 6, М., Изд. АН СССР, 1962, стр. 62.
31. В. Е. Холмогоров, А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, ДАН, **147**, 954 (1962).
32. G. L. Closs, J. J. Katz, F. C. Pennington, M. R. Thomas, H. H. Strain, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3809 (1963).

33. J. J. Katz, R. C. Dougherty, F. C. Pennington, H. H. Strain, G. L. Closs, Там же, **85**, 4049 (1963).
34. А. Н. Сидоров, В. Г. Воробьев, А. Н. Теренин, ДАН, **152**, 919 (1963).
35. А. Н. Сидоров, ДАН, **161**, 128 (1965).
36. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
37. B. Dempsey, M. B. Lowe, J. N. Phillips, in «Haematin Enzymes», ed. J. E. Falk, R. Lemberg, R. K. Morton, Pergamon Press, 1961, стр. 29.
38. А. В. Шабля, А. Н. Теренин, Опт. и спектр., **9**, 533 (1960).
39. В. Е. Холмогоров, А. В. Шабля, Там же, **17**, 298 (1964).
40. G. L. Closs, L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc., **85**, 818 (1963).
41. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, Опт. и спектр., **11**, 325 (1961).
42. И. А. Акимов, Г. А. Корсуновский, Там же, **8**, 427 (1960).
43. А. Н. Сидоров, Там же, **15**, 834 (1963).
44. В. Б. Евстигнеев, А. А. Красновский, ДАН, **58**, 1399 (1947).
45. Б. Д. Березин, Изв. высш. учебн. зав., Химия и химич. технол., **2**, 165 (1959).
46. Б. Д. Березин, Там же, **6**, 1016 (1963).
47. S. Aronoff, M. Calvin, J. Organ. Chem., **8**, 205 (1943).
48. A. H. Corwin, D. G. Whitten, E. W. Baker, G. G. Kleinspehn, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3621 (1963).
49. J. R. Miller, G. D. Dorough, Там же, **74**, 3977 (1952).
50. S. Freed, K. M. Sancier, Там же, **76**, 198 (1954).
51. R. M. Deal, B. D. McLees, J. O. Alben, Там же, **84**, 1735 (1962).
52. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, ДАН, **104**, 575 (1955).
53. А. Н. Теренин, А. Н. Сидоров, Proc. Colloq. Spectrosc. Internat. 6, London, 1957, р. 573.
54. А. Н. Сидоров, Опт. и спектр., **13**, 668 (1962).
55. G. Sartori, C. Egcolani, La ricerca scientifica, p. 2 (Rendiconti), sez. A, **3**, 323 (1963).
56. W. F. Watson, Trans. Faraday Soc., **48**, 526 (1952).
57. Е. К. Пуцейко, ДАН, **148**, 1125 (1963).
58. P. J. McCartin, J. Phys. Chem., **67**, 513 (1963).
59. И. И. Дильтунг, И. Н. Чернюк, ЖФХ, **37**, 1100 (1963).
60. С. С. Буцко, Б. Я. Даин, ЖХ, **28**, 2603 (1958).
61. И. И. Дильтунг, Б. Я. Даин, ЖФХ, **33**, 2740 (1959).
62. И. И. Дильтунг, С. С. Буцко, ДАН, **131**, 312 (1960).
63. R. P. Linstead, A. R. Lowe, J. Chem. Soc., **1934**, 1022.
64. P. A. Vaggett, C. E. Dent, R. P. Linstead, Там же, **1936**, 1719.
65. А. В. Калякин, А. К. Чубисов, Биофизика, **7**, 561 (1962).
66. А. В. Калякин, А. К. Чубисов, Там же, **8**, 441 (1963).
67. А. Н. Теренин, Усп. химии, **24**, 121 (1955).
68. M. Gouterman, R. E. Stevenson, J. Chem. Phys., **37**, 2266 (1962).
69. P. J. McCartin, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2021 (1963).
70. J. B. Allison, R. S. Becker, J. Phys. Chem., **67**, 2675 (1963).
71. A. A. Ebert, H. B. Gottlieb, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2806 (1952).
72. D. N. Kendall, Anal. Chem., **25**, 382 (1953).
73. В. С. Мыльников, Е. К. Пуцейко, Физ. тв. тела, **4**, 772 (1962).
74. S. E. Harrison, J. M. Assour, J. Chem. Phys., **40**, 365 (1964).
75. Е. М. Белавцева, Л. М. Воробьева, А. А. Красновский, Биофизика, **4**, 521 (1959).
76. А. В. Калякин, В. М. Кутюрин, А. К. Чубисов, ДАН, **140**, 1321 (1961).
77. М. С. Ашканиази, И. П. Герасимова, Б. Я. Даин, ДАН, **108**, 655 (1956).
78. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский, ДАН, **70**, 261 (1950).
79. В. Б. Евстигнеев, Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 74 (1959).
80. В. Б. Евстигнеев, О. Д. Бекасова, Тезисы докл. 13 Совещ. по люминесценции, М., 1964.
81. R. Livingston, S. Weil, Nature, **170**, 750 (1952).
82. Г. П. Гуринович, Т. И. Стрелкова, Биофизика, **8**, 172 (1963).
83. Р. Б. Ефремова, Изв. АН СССР, сер. физ., **24**, 616 (1960).
84. P. S. Stensby, J. L. Rosenberg, J. Phys. Chem., **65**, 906 (1961).
85. S. S. Brandy, M. Brody, Trans. Faraday Soc., **58**, 416 (1962).
86. R. J. Abrahams, P. A. Burbridge, A. H. Jackson, G. W. Keppege, Proc. Chem. Soc., **1963**, 134.
87. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1957.
88. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд. АН СССР, М., 1960.
89. T. H. Norris, S. Ruben, M. B. Allen, J. Am. Chem. Soc., **64**, 3037 (1942).
90. W. Vishniak, I. A. Rose, Nature, **182**, 1089 (1958).

91. J. Weigl, R. T. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4160 (1952).
 92. J. Weigl, R. T. Livingston, Там же, **74**, 4211 (1952).
 93. В. М. Кутюрин, Физиология растений, **7**, 133 (1960).
 94. В. М. Кутюрин, А. В. Каракин, А. К. Чубисов, И. Ю. Артамкина, ДАН, **141**, 744 (1961).
 95. J. J. Katz, M. R. Thomas, H. L. Crespi, H. H. Strain, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4180 (1961).
 96. R. B. Woodward, V. Škarić, Там же, **83**, 4676 (1961).
 97. R. B. Woodward, *Ind. chim. belge*, **27**, 1293 (1962).
 98. A. E. Pullman, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 366 (1963).
 99. R. Bonnett, G. F. Stephenson, *Pros. Chem. Soc.*, **1964**, 291.
 100. J. J. Katz, M. R. Thomas, H. H. Strain, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3587 (1962).
 101. J. W. Mathewson, W. R. Richards, H. Rapoport, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **13**, 1 (1963).
 102. J. W. Mathewson, W. R. Richards, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 364 (1963).
 103. H. H. Strain, M. R. Thomas, H. L. Crespi, M. I. Blake, J. J. Katz, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **84**, 617 (1960).
 104. В. Вишняк, сб. Структура и функция фотосинтетического аппарата, ред. Л. А. Тумерман, ИЛ, М., 1962, стр. 69.
 105. R. B. Woodward и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3800 (1960).
 106. R. B. Woodward, *Pure and Appl. Chem.*, **2**, 383 (1961).
 107. M. Strell, *Ztschr. Angew. Chem.*, **72**, 169 (1960).
 108. А. А. Красновский, М. И. Быстрова, *Биохимия*, **27**, 958 (1962).
 109. М. И. Быстрова, автореферт канд. дисс., Ин-т биохимии им. Баха, М., 1964.
 110. H. Fischer, H. Helberger, *Ann.*, **471**, 286 (1929).
 111. H. Fischer, K. Platz, H. Helberger, H. Niemer, *Ann.*, **479**, 26 (1930).
 112. H. Fischer, H. Helberger, *Ann.*, **480**, 235 (1930).
 113. H. Fischer, H. Gibian, *Ann.*, **550**, 208 (1942).
 114. H. Fischer, F. Baláž, *Ann.*, **553**, 166 (1942).
 115. W. Schlesinger, A. H. Corwin, L. J. Sargent, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2867 (1950).
 116. U. Eisner, A. Lichtarowicz, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 733.
 117. H. Corwin, O. D. Collins, *J. Org. Chem.*, **27**, 3060 (1962).
 118. А. Н. Сидоров, *Биофизика*, **10**, 226 (1965).
 119. M. Gouterman, G. H. Wagñière, *J. Molec. Spectr.*, **11**, 108 (1963).
 120. G. R. Seely, M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1068 (1955).
 121. M. Calvin, *A. Symposium on Light and Life*, Baltimore, 1961, p. 317.
 122. А. Н. Сидоров, ДАН, **158**, 973 (1964).
 123. G. R. Seely, K. Talmadge, *Photochem. a. Photobiol.*, **3**, 195 (1964).
 124. S. B. Broyde, S. S. Brody, Там же, **3**, 265 (1964).
 125. E. Yakushiji, K. Uchino, Y. Sugimura, I. Shiratori, F. Takamiya, *Biochim. Biophys. acta*, **75**, 293 (1963).
 126. U. Eisner, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3749.
 127. M. Calvin, G. D. Dorough, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 699 (1948).
 128. F. M. Huennekens, M. Calvin, Там же, **71**, 4024 (1949).
 129. F. M. Huennekens, M. Calvin, Там же, **71**, 4031 (1949).
 130. А. А. Красновский, ДАН, **60**, 421 (1948).
 131. B. Rackow, H. Köpig, *Ztschr. Elektrochem.*, **62**, 482 (1958).
 132. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, ДАН, **145**, 1092 (1962).
 133. Г. П. Гуринович, А. М. Шульга, А. Н. Севченко, ДАН, **153**, 703 (1963).
 134. Г. П. Гуринович, И. Ф. Гуринович, А. М. Шульга, Докл. АН БССР, **8**, 292 (1964).
 135. G. R. Seely, A. Folkmanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2763 (1964).
 136. D. Mauzerall, Там же, **84**, 2437 (1962).
 137. D. Mauzerall, G. Feher, *Biochim. Biophys. acta; spec. sect. on Biophys. Subjects*, **79**, 430 (1964).
 138. Г. П. Гуринович, М. В. Патеева, А. М. Шульга, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 777 (1963).
 139. И. Ф. Гуринович, Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, ДАН, **155**, 1345 (1964).

Государственный оптический институт
им. С. И. Вавилова