

Р. АВАРМАА, Р. ТАМКИВИ

ФЕОФОРБИДЫ — БЛИЖАЙШИЕ К ХЛОРОФИЛЛУ СОЕДИНЕНИЯ, ОБЛАДАЮЩИЕ СПЕКТРАМИ ШПОЛЬСКОГО

R. AVARMAA, R. TAMKIVI. FEOFORBIIDID — KLOROFÜLLILE LÄHIMAD ÜHENDID, MIS
OMAVAD SPOLSKI SPEKTREID

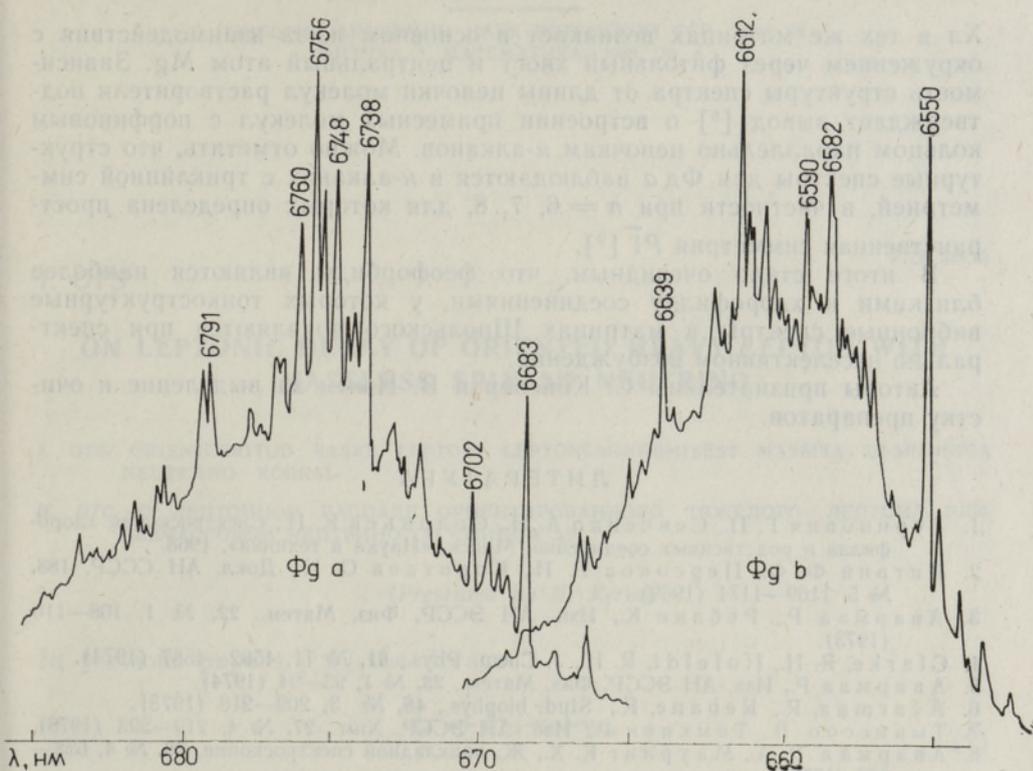
R. AVARMAA, R. TAMKIVI. PHEOPHORBIDES — MOST SIMILAR TO CHLOROPHYLL COM-
POUNDS REVEALING SHPOLSKII SPECTRA

(Представил К. К. Ребане)

Квазилинейчатые спектры, свойственные многим ароматическим молекулам в замороженных *n*-алкановых матрицах (спектры Шпольского), имеют ряд достоинств благодаря своей информативности. Долгое время считалось [1], что хлорофилл *a* (Хл *a*) не дает спектров Шпольского вследствие некоторых структурных особенностей молекулы. В дальнейшем появились сообщения о получении квазилинейчатой структуры спектров флуоресценции и поглощения для Хл *a* в *n*-октане, *n*-гексане и т. д. [2-4]. В связи с тем, что переход на монохроматическое лазерное возбуждение позволил получать тонкоструктурные спектры флуоресценции Хл *a* практически в любом растворителе [5, 6], интерес к алкановым матрицам заметно снизился, причем в [6] было отмечено, что спектры Шпольского склонны проявляться в растворах Хл *a* низкой чистоты. Постепенное повышение чистоты препаратов [7] позволило провести детальное исследование [8], показавшее, что в ряду *n*-алканов с *n* от 5 до 15 квазилинейчатая структура возникает только при селективном монохроматическом возбуждении.

Представляло интерес выявить, какие структурные изменения Хл *a* могли привести к возникновению эффекта Шпольского. Решению этой проблемы посвящена настоящая работа. Ранее было показано [8], что изменения одного структурного элемента, например удаления центрального атома Mg (в феофитине), фитольного хвоста (в хлорофиллиде) или дополнительных протонов при связи 7—8 (в протохлорофилле), недостаточно для проявления линейчатых спектров. Теперь нами установлено, что при удалении от Хл *a* как Mg, так и фитола, т. е. при образовании феофорбида *a* (Фд *a*), наблюдаются хорошо разрешенные тонкоструктурные спектры. Аналогичный эффект получается и для Фд *b*.

В случае Фд *a* наиболее четкий спектр с очень сложным 0—0-мультиплетом наблюдался в *n*-октане (рисунок), причем и другие «четные» *n*-алканы оказались подходящими матрицами. Так, в ряду *n* = 5—10 линейчатые спектры проявлялись еще в гексане и декане, из «нечетных» — только в гептане. В случае неалкановых матриц тонкая структура возникала при селективном лазерном возбуждении в вибронной полосе $S_1 \leftarrow S_0$ перехода, как и для хлорофиллов. Встает, конечно,



Спектры флуоресценции Фд *a* и Фд *b* в *n*-октоне при $T=5$ К. Возбуждение Сд-лазером при 441,6 нм. Методика эксперимента описана в [9].

вопрос, имеют ли полученные нами спектры сходство с ранее опубликованными? Действительно, некоторые компоненты 0—0-мультиплета Фд *a* (см. рисунок) близки к приведенным в [2] (растворитель — *n*-октан), напр. 6683, 6702, 6738, 6756, 6791 Å и др. Однако говорить о полной идентичности двух спектров все же нельзя. Аналогичное сходство имеют спектр Фд *a* в *n*-гексановой матрице с измеренным в [3] и спектр Фд *b* в *n*-октоне с измеренным в [4].

Таким образом, разъяснились причины некоторых разногласий по поводу структуры спектров Хл *a* и Хл *b* в разных работах. В частности, феофорбидизацию препаратов Хл могли вызывать остатки кислот в использованных кюветах (в настоящей работе при спектральных измерениях использовались либо стерильные ампулы, либо легко очищаемые кварцевые пластинки с углублением). Это еще раз подчеркивает чувствительность методов тонкоструктурной спектроскопии с аналитической точки зрения. Отсюда вытекает возможность определения в пробах малых количеств Хл *a* и Хл *b*. Для этого их надо предварительно перевести в феофорбиды, что осуществимо путем достаточно несложной обработки, и затем измерить спектры флуоресценции в *n*-алкановом растворе при гелиевой температуре. Здесь можно использовать то достоинство матриц Шпольского, что положения характерных для данной молекулы 0—0-линий практически не зависят от длины волны (неселективного) возбуждения.

Наблюдение тонкоструктурных спектров в случае феофорбидов в *n*-алканах позволяет заключить, что неоднородное уширение спектров

Хл в тех же матрицах возникает в основном из-за взаимодействия с окружением через фитольный хвост и центральный атом Mg. Зависимость структуры спектра от длины цепочки молекул растворителя подтверждает вывод [8] о встроении примесных молекул с порфиновым кольцом параллельно цепочкам *n*-алканов. Можно отметить, что структурные спектры для Фда наблюдаются в *n*-алканах с триклинной симметрией, в частности при $n = 6, 7, 8$, для которых определена пространственная симметрия $P\bar{1}$ [9].

В итоге стало очевидным, что феофорбиды являются наиболее близкими к хлорофиллу соединениями, у которых тонкоструктурные вибронные спектры в матрицах Шпольского появляются при спектрально неселективном возбуждении.

Авторы признательны С. Кийслер и В. Нымм за выделение и очистку препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н., Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, «Наука и техника», 1968.
2. Литвин Ф. Ф., Персонов Р. И., Коротаев О. Н., Докл. АН СССР, 188, № 5, 1169—1171 (1969).
3. Авармаа Р., Ребане К., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 22, № 1, 108—110 (1973).
4. Clarke, R. H., Hofeldt, R. H., J. Chem. Phys., 61, № 11, 4582—4587 (1974).
5. Авармаа Р., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 23, № 1, 93—94 (1974).
6. Avarmaa, R., Rebane, K., Stud. biophys., 48, № 3, 209—218 (1975).
7. Тыниссоо В., Тамкиви Р., Изв. АН ЭССР, Хим., 27, № 4, 219—223 (1978).
8. Авармаа Р. А., Мауринг К. Х., Ж. прикладной спектроскопии, 28, № 4, 658—662 (1978).
9. Norman, N., Mathisen, H., Acta Chem. Scand., 26, № 10, 3913—3916 (1972).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2/VII 1980