

SOBRE LA NATURALEZA DE LAS TRANSICIONES ELECTRONICAS DE BAJA ENERGIA EN LAS MOLECULAS DE CLOROFILA A Y B

FERNANDEZ BELTRAN, JOSE

Centro Nacional de Investigaciones Cientificas, La Habana, Cuba
(Trabajo recibido en agosto de 1968)

RESUMEN

Se discute la naturaleza de las transiciones electrónicas de las clorofilas A y B en 6730 y 6580 Å respectivamente, en solventes no polares. Se analiza la hipótesis de que sean bandas $n - \pi^*$ o de que sean bandas del dímero de la clorofila en solventes no polares y se propone un método de dilucidar el problema.

SUMMARY

The nature of the electronic transitions of Chlorophylls A and B in 6730 and 6580 respectively, in non-polar solvents are discussed. The hypothesis is analyzed as to whether they belong to band, $n - \pi^*$ or to bands of the chlorophyll dimer in non-polar solvents, and a method to solve this problem is proposed.

Los estados electrónicos excitados de baja energía en las clorofilas A y B tienen una gran importancia por el papel que pueden jugar los mismos en el proceso fotosintético.⁽¹⁾ Estados excitados de larga duración son necesarios para el mecanismo de trasmisión de la energía luminosa absorbida por la clorofila a los centros en que pueda verificarse la reducción de la molécula de agua con desprendimiento de oxígeno molecular. Estados triples, bien de naturaleza $n - \pi^*$ o $\pi - \pi^*$ pueden ser los estados que intervienen en el mecanismo de transmisión de la energía.

ESPECTROS DE ABSORCION DE LAS CLOROFILAS A Y B

Las clorofilas A y B presentan espectros de absorción similares con bandas prominentes en el rojo y en el azul-violeta. Estas transmisiones intensas son de naturaleza $\pi - \pi^*$ del sistema electrónico conjugado del anillo porfirínico.⁽²⁾ En solventes no polares y perfectamente secos se nota la aparición de una banda de absorción en el lado de baja energía de la

banda roja en ambas clorofilas.⁽³⁾ Ver figuras I y II. La adición de una pequeña cantidad de agua o alcohol provoca la desaparición de las mismas, posiblemente por corrimiento de la banda hacia la posición de la intensa banda $\pi - \pi^*$ en el rojo.

Este tipo de comportamiento es característico de bandas de naturaleza $n - \pi^*$.

ESPECTROS DE EMISIÓN DE LAS CLOROFILAS A Y B

Las clorofilas A y B poseen una intensa fluorescencia en solventes polares y una débil fosforescencia originada en estado de naturaleza $^3\pi^*$.^(4, 5, 6) Livingston⁽⁷⁾ fue el primero en notar que soluciones de clorofila en solventes hidrocarbonados anhidros eran débilmente fluorescentes, Fernández y Becker demostraron que soluciones perfectamente anhidras de clorofilas A y B en hidrocarburos no presentaban fluorescencia alguna.⁽⁸⁾ La energía absorbida era emitida en forma de una nueva fosforescencia de energía mayor que la de los estados $^3\pi^*$. Por este motivo propusieron que la naturaleza del estado fosforescente era el estado triple $n - \pi^*$.

DIMERIZACIÓN DE LAS MOLECULAS DE CLOROFILA EN SOLVENTES NO POLARES

Con posterioridad a los trabajos de Fernández y Becker se ha demostrado que las moléculas de clorofila se asocian en solventes hidrocarbonados dando dímeros y quizás polímeros.^(9, 10) Esto ha conducido a varios autores⁽¹¹⁾ a pensar que las bandas que aparecen en solventes hidrocarbonados en la zona de baja energía contigua a la banda de absorción roja, son debidas a las bandas de absorción del dímero y no a bandas $n - \pi^*$ del monómero.

DISCUSIÓN DEL PROBLEMA

El nuevo fenómeno hallado de la dimerización de la clorofila abre a reexamen la naturaleza de las transiciones asignadas como $n - \pi^*$.

En favor de la hipótesis $n - \pi^*$ existen los siguientes factores:

- a) Las bandas $n - \pi^*$ son generalmente las de menos energía.
- b) Las bandas $n - \pi^*$ son sensibles a los solventes y se corren hacia altas frecuencias en los solventes polares, desapareciendo generalmente bajo la intensa banda $\pi - \pi^*$ correspondiente.

- c) Son bandas de baja intensidad.
- d) La emisión en solventes no polares indica un nuevo estado triple de naturaleza distinta al $^3\pi^*$ en solventes polares.
- e) Las medidas de los espectros de absorción y de emisión llevadas a cabo por Fernández y Becker⁽⁸⁾ tuvieron lugar en soluciones muy diluidas ($10^{-5}M$), por lo que la concentración de dímero no debía ser muy apreciable.
- f) Pequeñas cantidades de alcohol o agua afectan el espectro grandemente.

En favor de la hipótesis de que las bandas pertenecen a un dímero y no son de naturaleza $n-\pi^*$ existen los factores siguientes:

- a) Las bandas aunque débiles, son de intensidad mayor que las $n-\pi^*$ usuales.
- b) El cambio de solvente altera no sólo las pequeñas bandas asignadas como $n-\pi^*$ sino también altera la intensidad de la banda roja y de la banda azul, especialmente en el caso de la clorofila B.
- c) Se conoce que en el proceso de dimerización de moléculas con sistemas conjugados, se producen ligeras alteraciones de los niveles electrónicos π .

CONCLUSIONES

En el estado actual de conocimiento no es válido desechar la hipótesis de que las bandas sean de naturaleza $n-\pi^*$ y sean asignadas al dímero.

Es necesario sustanciar la naturaleza de estas bandas con nuevos experimentos. Creemos que los experimentos cruciales serían:

- a) El estudiar el espectro de absorción y emisión de las clorofilas A y B en solventes hidrocarbonados absolutamente secos, en función de la concentración de clorofila en un rango amplio. Esto indicará claramente si la transición es debida al dímero o no.
- b) Hacer un estudio cuidadoso de los espectros de emisión y absorción de clorofilas A y B en solventes hidrocarbonados, con adición controlada de sustancias polares como el alcohol etílico. Esto indicará si las transiciones son de naturaleza $n-\pi^*$ o no.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Franck, J. y Rosenberg, J.L. en "Photosynthetic Mechanisms of Green Plants", pg. 101-111 (NAS-NRC Publication 1145, Washington DC 1963).
- 2) Gouterman, M. J. Mol. Spectroscopy, 6, 138-63 (1961).
- 3) Becker, R.S. y Kasha, M. "The Luminescence of Biological Systems" (American Ass. Adv. Science, Washington DC, 1955).
- 4) Becker, R.S. y Kasha, M. J. Am. Chem. Soc. 77, 3669-70 (1955).
- 5) Calvin, M.y Dorrough, G. J. Am. Chem. Soc. 70, 699-706 (1948).
- 6) Singh, I.S. y Becker, R.S. J. Am. Chem. Soc. 82, 2083-84 (1960).
- 7) Livingston, Watson y Mc Ardle, J. Am. Chem. Soc. 71, 1542 (1949).
- 8) Fernández, J. y Becker, R.S. J. Chem. Phys. 31, 467-472 (1959).
- 9) Aronoff, S. Arch. Biochem. Biophys. 98, 344-46 (1962).
- 10) Katz, I.J. et al., J. Am. Chem. Soc. 85, 3801-3809 (1963).
- 11) Robinson, G.W. Annual Review of Physical Chemistry, pg. 343, vol. 15 (1964).