

# **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 Científicas, 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.<sup>(1)</sup> Estados excitados de larga duración son necesarios para el mecanismo de transmisión 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.<sup>(2)</sup> 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.<sup>(3)</sup> 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 EMISION 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  $^3\pi^*$ ,<sup>(4, 5, 6)</sup> Livingston<sup>(7)</sup> 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.<sup>(8)</sup> 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  $n - \pi^*$ .

## DIMERIZACION 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 clorofilas se asocian en solventes hidrocarbonados dando dímeros y quizás polímeros.<sup>(9, 10)</sup> Esto ha conducido a varios autores<sup>(11)</sup> 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.

## DISCUSION DEL PROBLEMA

El nuevo fenómeno hallado de la dimerización de la clorofila abre a examen 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 <sup>(8)</sup> 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  $\pi$ .

## 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 Dorough, 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).