

UDC 92

**AN ANALYSIS OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES
OF CHLORAFFIELD GROUP PORPHYRINS**

Yu.O. Mamatova¹, S.S. Vakkosov², N.S. Tangarikov³

Abstract

Cotton silk sorghum is one of the basic and inexpensive raw materials for today's chlorophyll and its analogues. The electrochemical study of the chlorophyll group of porphyrins allows the ability of the porphyrins to analyze the specific properties of the chlorophyll molecules and the physico-chemical effect of each peripheral molecule of the macro-heterocycle and the redox potentials of the porphyrins in the natural environment to create a natural energy-changing device.

Key words: chlorophyll, photosynthesis, feofitin, metalloporphyrin, pyrrole, elektrochemical potential, oxidation-recovery process, redox potential, feoforbid, protoporphyrin, rodoporphyrin, filoporphyrin, silk worm.

Табиий металлопорфиринларнинг тирик организмлар ва ўсимликлар биоэнергиявий системасида бевосита иштироки уларнинг оксидланиш-қайтарилиш (редокс) реакцияларида электронлар транспорти молекуляр кислороднинг ташилишида муҳим объект қилиб қолади. Хлорофилл ва унинг структура аналогларининг яшил ўсимликлар, сув ўсимликлари ва фотосинтезловчи бактерияларда фотосинтез жараёнида иштирок этиши табиий редокс системаларида электронларни қабул қилиш ва бериш функцияси билан боғлиқ. Бу бирикмаларнинг юқори электрокимёвий активлиги биологик жараёнларда электронларни ташиш функцияси билан боғлиқ. Шу сабаб, порфиринларни ва унга яқин бирикмаларни электрокимё ва электрокимёвий катализда қўллаш имкониятини туғдиради [1].

Хлорофилларнинг электрокимёвий хоссаларини ўрганиш бу пигментнинг фотосинтез жараёнларида иштироки билан боғлиқлиги янада кўпроқ қизиқиш уйғотади, аммо бундай гуруҳ порфиринларнинг манбасининг йўқлиги, уларни ажратиб олиш ва тозалаш усуллари кўп меҳнат талаб қилиб, иқтисодий самарасизлиги бу ишларни бажаришга монелик қилади. Бу соҳадаги ишлар асосан, табиий объектларни ўрганиш билан чегараланган. Хлорофилл а ва б ва унинг металлсиз ҳосилалари а ва б феофитинлар нисбатан яхши ўрганилган. Хлорофилл ва феофитиннинг тоза ҳолда ажратиб олинганлигидан бошлаб, уларнинг электрокимёвий хоссалари ўрганилган, аммо бу изланишлар бир тизимга келтирилмаган ва умумлаштирилмаган [2].

Ҳозирги вақтда хлорофилл ва унинг аналогларининг электрокимёвий изланишлари қуйидаги йўналишларда ривожланмоқда [3]:

- Турли муҳитлардаги редокс-потенциалларини аниқлаш учун бу бирикмаларнинг полиографиясини ўрганиш;
- Эритувчининг табиатини порфиринларнинг электродонорлик ва электроацепторлик қобилиятлари билан ўзаро боғлиқлигини аниқлаш;
- Пигментнинг фотосинтез реакцияси марказларидаги молекуляр элементини модуллаштириш мақсадида хлорофилл агрегатив зарраларни ва

¹Маматова Юлдуз Озод қизи – магистрант, Джизакский политехнический институт, Узбекистан.

²Ваққосов Собир Сайфуллаевич – старший преподаватель, Джизакский политехнический институт, Узбекистан.

³Тангариков Нормурод Сайитович – т.ф.д., доцент, Джизакский политехнический институт, Узбекистан.

унинг металлсиз аналоглари (феофитиннинг) сув-органик эритувчилардаги редокс потенциалларини ўрганиш;

- Фотосинтез жараёнида электронларни ташишини сунъ ий системалар яратиш хлорофиллнинг адсорбцион қаватидаги электрохимий ўзгаришларини ўрганиш;

- Электродда хлорофиллнинг юққа қаватларида фотоэлектрохимий ўрганиш.

Биз хлорофилл гуруҳ порфиринларини редокс-потенциалларини солиштириш мумкин бўлган даражада тизимлаштиришга ҳаракат қилдик, шу сабаб, хлорофилл гуруҳ порфиринлар амалда сувда эримаслиги сабабли кўпчилик текширишлар, апротон эритувчиларда кам қисми аксидонор ва сув эмульсияларида бажарилди. Асосан, редокс реакциялари H_2P/H_2P симоб ва платина электродларида ўрганилади. Солиштирма электрод сифатида тўйинтирилган сув ёки нормал каломель электрод танланган.

Умуман олганда, ўзида кўп миқдорда протон донорларини сақловчи редокс реакциялар порфиринларнинг полиограммасида кўпинча максимумлар билан айланиган икки электронли тўлқинни беради. Яхши тасвирланган тўлқинлар диметилформиад, диметилсульфоксид каби апротон депольяр эритувчиларда тузилади, шу сабаб диметилформиад стандарт эритувчи сифатида танланган ва унда ҳар хил порфиринлар ҳамда металлпорфиринларнинг редокс характеристикалари олинган [4].

Хлорофилл а нинг ҳар хил муҳитларда электрохимий қайтарилиши умумлаштирилган. Унинг кўрсатишича, эритувчининг акцептор сони кўпайганда, хлорофилл а нинг қайтарилиш потенциали камаёди. Эритма табиатига сезгирлиги унга иккинчи электронни бирикканда унинг эритувчига нисбатан сезувчанлик реакцияси ошади. Хлорофилл а ва бошқа порфиринлар учун ҳам биринчи ва иккинчи электронларни ташиш реакцияси барча апротон эритувчиларда 0,40 дан 0,46 В гача протон эритувчига ўтиш, биринчи ва иккинчи босқич қайтарилишни 0,15 В гача туширади [5].

Хлорофиллнинг ва уларнинг металлсиз аналоглари (феофитинларнинг) ҳамда этил феофорбид а, хлорил е₆ ва уларнинг металлокомплексларини қиёсий редокс-потенциаллари I-жадвалда келтирилган. Бунда хлорофиллар ва феофитинларнинг редокс-потенциаллари қиёслаш шароитларида келтирилган. Агар порфиринларнинг қайтарилиш потенциали пастки молекуляр орбитал билан коррекция қилинса унинг оксидланиш потенциали юқори банд молекуляр орбиталга мос келади. Бундан, қайтарилиш ва оксидланиш потенциалларининг фарқи ΔE порфирин молекуласи ҳар хил молекулаларга сезувчан эканлигини кўрсатади. Бироқ, бир порфириндан бошқасига ўтганда тегишли энергия даражаси нисбатан силжийди, шу туфайли ΔE нинг доимийлиги кузатилади ($2.2 \pm 0,15V$).

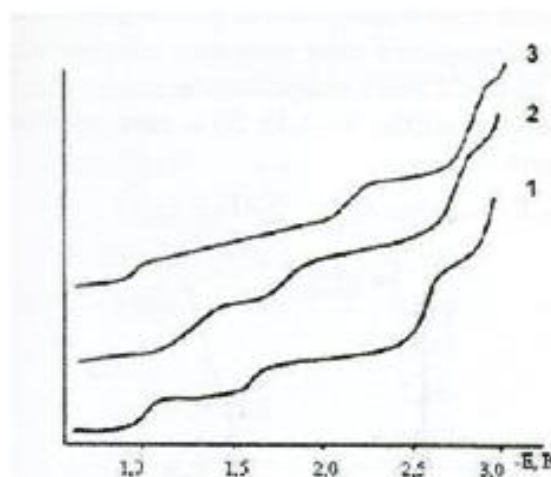
Хлорофилл а нинг апротон эритувчиларда оксидланишини солиштириш шуни кўрсатадики, биринчи ва иккинчи оксидланиш тўлқини орасидаги фарқ асосан 0,3 В га яқин, бу амалда бошқа порфиринларга мос келади.

Бактериохлорофиллар учун оксидланиш ва қайтарилиш потенциали ацетон нитрилда $\Delta E = 1,49 V$, феофитин учун ДМФА да $\Delta E = 1,85 V$, ΔE нинг бактериохлорофиллда хлорофиллга қараганда пасайишини ундан 1-пиррол ҳалқасининг қайтарилганлиги билан тушунтирилади. Хлорофилл учун 2,07 В (тетрагидрофуранда) 1,68 В (диметил формалидда) бўлади, яъни бу бошқа порфиринлардан кам. Бу бир пиррол ҳалқасининг қайтарилиши ΔE нинг камайишига, иккинчисининг қайтарилиши эса, бу катталикнинг янада камайишига олиб келишини кўрсатади.

1-расмда пилла қурти чиқиндиси ҳосилаларидан олинган хлорофилл ҳосилалари родопорфирин XV, метил эфир ва филлопорфирин XV, метил эфирдан олинган, диметилформамид муҳитида тетрабутиламмоний перхлорати фонида олинган порфирин полиограммалари келтирилган.

Хлорофилл гуруҳ порфиринларининг редокс потенциаллари

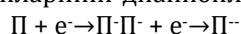
Порфирин	Эритувчи	Оксидланиш		Қайтарилиш		ΔE_1
		$E_{1/2^-}$	$E_{1/2^{2^-}}$	$E_{1/2^+}$	$E_{1/2^{2^+}}$	
Хлорофилл а	ДМФА Ацетонитрал	-0,84	-1,22	0,83	1,04	1,68
Хлорофилл b	ДМФА Ацетонитрал	-1,07	-1,24			
Бактерио-хлорофилл а	ДМФА	-0,72	-	0,81	-	1,53
	Ацетонитрал	-0,75	-1,22	0,66	1,02	1,41
Бактерио-хлорофилл b	ДМФА	-0,62	-	0,82	-	1,44
	Ацетонитрал			0,68	-	
Zn-этилфеофорбид а	ДМФА	-1,09	-1,48			
Mg-хлорин e ₆ , т.м.э.	ДМФА	-1,31	-1,68			
Феофитин а	ДМФА	-0,67	-0,99	1,22	1,54	1,89
	Ацетонитрал			1,20	1,52	
Феофитин b	Ацетонитрал			1,27	1,56	
Бактериофеофитин а	ДМФА	-0,50	-			
	Ацетонитрал			1,01	-	
Этилфеофорбид а	ДМФА	-0,87	-1,26			
Хлорин e ₆ , т.м.э.	ДМФА	-1,02	-1,32			



1-Расм. Протопорфириннинг СоПП диметил эфиридаги полиограммаси

Полиограмма морфологиясини солиштириш ва электрохимий қайтарилишда иштирок этадиган n электронлар сонини баҳолаш учун ушбу расмда протопорфириннинг СоПП диметил эфиридаги полиограммаси ҳам келтирилган.

Расмдан кўриниб турибдики, H_2P^+ ва H_2P бошқа порфиринлардан СоПП ҳам қайтарилишининг уч тўлқинини ҳосил қилади. Чегараланган токларнинг катталигини СоПП билан солиштириб шуни таъкидлаш жоизки, порфирин ва филлопорфириндаги 1-тўлқин бир электронли ўтиш бўлиб, аввал анион радикаллари, сўнгра порфиринларнинг дианионларини ҳосил қилади [6].



Родопорфирин ва филлопорфириннинг 1-тўлқин учун $E_{1/2}$ (назарий) олинган ҳисоблаш натижалари ва эксперимент натижасида олинган $E_{1/2}$ натижалари II-жадвалда келтирилган, бундан кўриниб турибдики $E_{1/2}$ (назарий) ва $E_{1/2}$ иккала порфирин учун 0,05 В дан ортмайди. Бу қайтариш

потенциалларини энкремент усул билан ҳисоблаш аниқлиги чегарасидадир. Бундан пилла қурти чиқитидан олинган хлорофиллар асосида порфиринлар қайтувчанликнинг 1-тўлқин $E \frac{1}{2}$ га мос келиб, бу порфиринларнинг индивидуаллик тести талабларига тўлиқ жавоб беришини кўрсатади.

II-Жадвал

Хлорофилл ҳосилалари бўлган порфиринлар учун ярим тўлқин потенциалларининг экспериментал ва назарий катталикларининг солиштирма кўрсаткичлари

Структуравий элементлар	Потенциал	Порфиринлар			
		Н ₂ РП		Н ₂ ФП	
		Таркиби	ҳиссаси $E \frac{1}{2}$	Таркиби	ҳиссаси $E \frac{1}{2}$
H ₂ П	-1,19	x 1	-1,19	x 1	-1,19
Me	-0,024	x 4	-0,096	x 5	-0,120
Et	-0,024	x 2	-0,048	x 2	-0,048
COOCMe	+0,130	x 1	+0,130	-	-
(CH ₂) ₂ COOMe	-0,008	x 1	-0,008	x 1	-0,008
$E \frac{1}{2}$ (назарий), В			-1,212		-1,366
$E \frac{1}{2}$ (назарий), В			-1,16		-1,40
Δ , В			-0,052		+0,034

Ҳар учала экспериментал $E \frac{1}{2}$ спектрларни родопорфирин ва филопорфиринга яқин бўлган синтетик порфиринлар мос равишда 2-карбэтокситетраметилпропорфирин (Н₂КЭМП) ва этиопорфирин (Н₂ЭП) лар ҳисобланади.

Шундай қилиб, хлорофилл гуруҳи порфиринларни электрокимёвий ўрганиш бир томондан хлорофилл молекулаларининг ўзига хос хусусиятларини ва макро-гетеро ҳалқадаги ҳар бир периферик ўринбосарнинг ушбу молекулаларга физик-кимёвий таъсирини ўрганишга имкон беради. Иккинчи томондан, порфиринларни агрегирланган шакллариининг редокс потенциалларини ўрганиш табиий шароитда табиий жараёндан сунъий энергия ўзгартирувчи қурилма яратиш имконини беради. Турли тузилишли порфиринлар ва металлопорфиринларнинг редокс параметрлари бу бирикмаларни идентификацияловчи яхши восита бўлиб хизмат қилса, 2-томондан янги самарали катализаторлар ва турли жараёнларда ишлатиладиган электрокатализаторлар учун йўл очиб беради. Бу ўз навбатида хлорофилл металлоналогларини янги ўзгаришлари модификация йўллариини ва пилла қурти чиқитини қайта ишлаш йўллариини кенгайтиради.

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. Комиссаров Г.Г. Фотосинтез: физико-химический подход. М: Едиториал УРСС, 2006. 224 с.
2. Seely G.R. // In The Chlorophylls. / Ed. L.P. Vernon, G.R. Seely. N.Y., L.: Acad, press, 1966. P. 67.
3. Асқаров Қ.А., Холмуродова Д.К., Тонгяриқов Н.С. // Пилла қурти чиқиндиларидан хлорофилл, металлопорфиринлар, биологик ва каталитик фаол моддалар олишнинг илмий асослари, Тошкент, 2014, 200 бет
4. Майрановский В.Г. // в кн. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. / ред. Н.С. Ениколопан. М.: Наука, 1987. С. 127.
5. Ханова Л.А., Тарасевич М.Р. // В кн. Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия, 1988. Т. 27. С. 158.
6. Worthington P., Hambright P., Williams R., Reid L., et al. // J. Inorg. Biochem. 1980 Vol. 12. N 4. P. 281.

© Yu.O. Mamatova, S.S. Vakkosov, N.S. Tangarikov, 2019