

УДК 634.0.161.4:634.0.164.5.

И.Я. Киселев

Киселев Иван Яковлевич родился в 1934 г., окончил в 1963 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии С.-Петербургской ЛТА. Имеет 3 изобретения и более 55 научных трудов в области физиологии древесных растений, экологии и безопасности жизнедеятельности, разработки технологических смазок для обработки металлов давлением, коррозии и защиты металлов, фосфатирования металлов, неорганической химии.



ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПИГМЕНТОВ ОСЕННЕЙ ОКРАСКИ ЛИСТЬЕВ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ

Методами ультрафиолетовой, инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа в листьях дуба черешчатого обнаружен гидроксид оксожелеза (III), в листьях клена остролистного – пируват оксожелеза (III) и β -каротин, в листьях барбариса – пируват железа (III), цианидин и β -каротин.

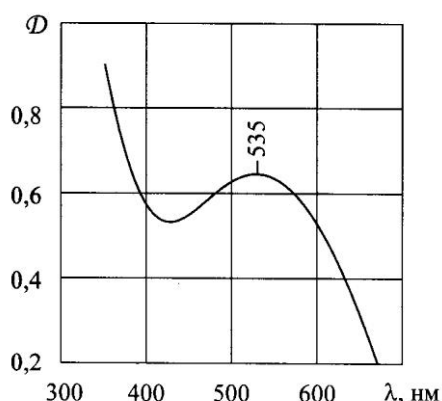
Ключевые слова: пигменты листьев, древесные растения, соединения железа, гидроксид и пируват оксожелеза (III), пируват железа (III), β – каротин, цианидин.

Цель данной работы – исследовать качественный состав и химическую природу пигментов осенней окраски листьев некоторых видов древесных растений. Для эксперимента в период осеннего листопада при ясной, сухой и прохладной погоде были собраны желто-коричневые листья дуба черешчатого, красно-коричневые листья клена остролистного и пурпурно-фиолетовые листья барбариса обыкновенного. Место произрастания деревьев – хорошо освещенное свободное пространство в экологически чистом районе Ленинградской области.

Для исследования качественного состава растительных пигментов навески массой 5 г готовили из мелконарезанных воздушно-сухих листьев. При экстракции пигментов из листьев в качестве растворителей были использованы гексан и вода (жидкостной модуль 7). Экстрагирование гексаном проводили в колбе, водой – в стеклянном стакане при комнатной температуре. Смесь перемешивали в течение 30 мин, затем экстрагирование продолжали при стоянии в течение 24 ч [1].

Были сняты ультрафиолетовые спектры поглощения водных и гексановых экстрактов листьев дуба, клена и барбариса.

Из представленного на рис. 1 ультрафиолетового спектра поглощения водного экстракта (рН 2,6) листьев барбариса видно, что в спектре имеется максимум поглощения при длине волны $\lambda_{\max} = 535$ нм ($\nu_{\max} = 18\,700$ см⁻¹). Положение мак-



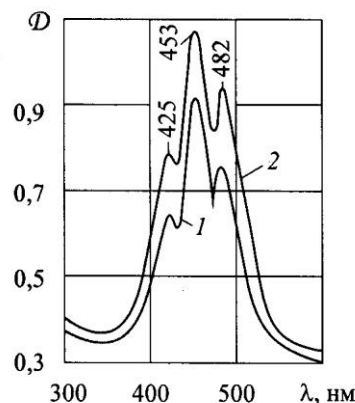
симума свидетельствует о присутствии в водном экстракте листьев барбариса пигмента цианидина [6]. Еще один максимум (на рис. 1 не представлен) отмечен при $\lambda_{\max} = 220$ нм ($\nu_{\max} = 45\,500$ см⁻¹). Положение максимума в спектре поглощения свидетельствует о присутствии в водном экстракте листьев барбариса пировиноградной кислоты.

В водных экстрактах листьев дуба (рН 5,4) и клена (рН 4,8) пигмент цианидин не обнаружен.

На рис. 2 приведены ультрафиолетовые спектры поглощения гексановых экстрактов листьев клена и барбариса. На спектрах поглощения имеются три максимума поглощения при $\lambda_{\max} = 425, 453, 482$ нм ($\nu_{\max} = 23\,500, 22\,100, 20\,700$ см⁻¹), что свидетельствует о присутствии в экстрактах пигмента β -каротина [6]. В гексановом экстракте листьев дуба этот пигмент не обнаружен.

Таким образом, в водном экстракте (рН 2,6) листьев барбариса содержатся пигменты цианидин и β -каротин, а листья клена – только β -каротин.

Рис. 2. Ультрафиолетовые спектры поглощения гексановых экстрактов: 1 – листья клена; 2 – барбариса



Исследовалась химическая природа соединений железа (III), содержащихся в листьях дуба, клена и барбариса. Для извлечения железа из навески воздушно-сухих листьев использовали кислотную экстракцию [5]. Затем проводили прямое определение суммарного содержания железа в экстракте методом атомной абсорбции по длине волны 248,3 нм [5]. В ходе эксперимента было установлено, что содержание железа в листьях составило 0,50 ... 0,55 % от массы воздушно-сухих листьев.

В стареющих листьях при распаде железосодержащих органических соединений (хлоропласты и дыхательные ферменты митохондрий – пероксидаза, каталаза, ферредоксин и цитохром-оксидаза) образуются ионы железа (III), которые принимают участие в образовании гидроксида железа (III) и солей железа (III). После оттока питательных веществ в осенних листьях соединения железа (III) адсорбируются на поверхности растительной

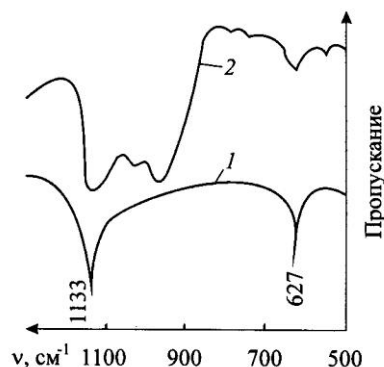
ткани. Опорная растительная ткань осенних листьев содержит примерно по 20 % целлюлозы и лигнина от сухой массы.

Методом качественного рентгенофазового анализа исследована химическая природа кристаллической фазы листьев. Сущность качественного рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний (d) с эталонными дифрактограммами. Дифрактограммы образцов листьев снимали на отражение на дифрактометре ДРОН-2. Использовали кобальтовое ($\text{Co} - K_{\alpha}$) рентгеновское излучение, выделенное железным фильтром. Длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$.

Только в образцах листьев дуба выявлено достаточное содержание кристаллической фазы. Дифракционная характеристика d листьев дуба имеет 7 максимумов Å : 4,18; 3,36; 2,69; 2,45; 2,25; 2,18; 1,80. Этого количества максимумов вполне достаточно, чтобы идентификацию кристаллической фазы считать надежной. Эти дифракционные максимумы принадлежат лепидокрокиту $\gamma\text{-FeOOH}$, т. е. гидроксиду оксожелеза (III), образующему слоистые орторомбические решетки, в которых слои удерживаются химическими связями.

Гидроксид оксожелеза (III) FeOOH имеет красно-коричневую окраску, со временем переходящую в желто-коричневую [2].

Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения образцов: 1 гидроксид оксожелеза (III) – FeOOH ; 2 – листья дуба



На спектрофотометре UR-20 изучено число, положение и интенсивность инфракрасных полос поглощения листьев дуба и гидроксида оксожелеза (III) в области $1200 \dots 500 \text{ cm}^{-1}$, которые относятся к деформационным колебаниям OH- и Fe=O- групп.

Образцы листьев дуба сушили при температуре $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч.

На рис. 3 представлены инфракрасные спектры поглощения гидроксида оксожелеза (III) и листьев дуба (препараты готовили в виде запрессовок в KBr). Полоса поглощения при 1133 cm^{-1} на спектрах 1 и 2 соответствует частоте деформационных колебаний OH- группы гидроксида оксожелеза (III). Полоса поглощения при 627 cm^{-1} на спектрах 1 и 2 соответствует частоте деформационных колебаний Fe=O- группы гидроксида оксожелеза (III). Полосы поглощения в области $1200 \dots 900 \text{ cm}^{-1}$ на спектре 2 обусловлены в основном валентными колебаниями C-O . Вследствие сильного взаимодей-

ствия элементов структуры целлюлозы, полосы поглощения которых попадают в данный спектральный интервал, практически невозможно отнести частоты в этой области к определенным группам или связям.

Полосы в интервале частот $900 \dots 700 \text{ см}^{-1}$ могут быть обусловлены маятниковыми колебаниями связей С–Н и пиранозных звеньев. Размытое поглощение в области $700 \dots 500 \text{ см}^{-1}$ можно объяснить деформационными колебаниями гидроксильных групп [3]. Следовательно, можно утверждать, что листья дуба содержат пигмент гидроксид оксожелеза (III).

Таким образом, дифракционная характеристика и инфракрасный спектр листьев дуба согласуются между собой.

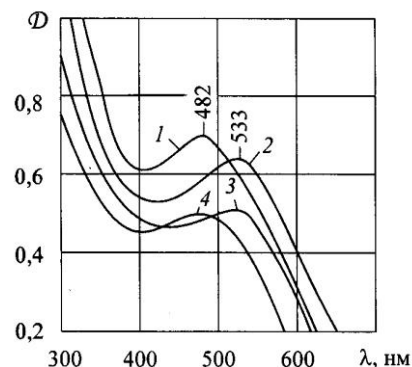
Важнейшим промежуточным продуктом, связывающим превращения углеводов, белков и липидов, является пировиноградная кислота. Вероятно, в стареющих листьях при пониженной каталитической активности ферментов происходит нарушение принципа стационарности в кинетике реакций биологического окисления углеводов. При этом накапливается пировиноградная кислота, которая может увеличивать общую кислотность жидкой фазы листьев до рН 2,0.

Повышенная химическая активность пировиноградной кислоты ($K = 3,162 \cdot 10^{-3}$) обусловлена взаимным индуктивным влиянием карбоксильной и карбонильной групп. Она реагирует с содержащимися в листьях соединениями железа (III), например с FeOОН , с образованием пируватов железа (III).

В лабораторных условиях были синтезированы соединения железа (III) и пировиноградной кислоты и исследованы их спектральные характеристики.

При комнатной температуре и естественном освещении водный раствор (рН 3,0) синтезированного пирувата оксожелеза (III) – $\text{FeOСН}_3\text{COCOО}$ имеет оранжево-коричневый цвет. Раствор избирательно поглощает при длине волны $480 \dots 490 \text{ нм}$. При добавлении пировиноградной кислоты к полученному раствору до рН 2,4 легко осуществляется протонирование атома кислорода в Fe=O -группе. Затем к атому железа присоединяются еще два пируват-иона $\text{СН}_3\text{COCOО}^-$. При этом образуется железо-пируватный комплекс $[\text{Fe}(\text{СН}_3\text{COCOО})_3]$ – трипируват железа (III) или просто пируват железа (III). При комнатной температуре и естественном освещении водный раствор (рН 2,4) пирувата железа (III) имеет дополнительный пурпурно-фиолетовый цвет. Раствор избирательно поглощает лучи с длинами волн от 500 до 580 нм.

Методом ультрафиолетовой спектроскопии исследовали спектральные характеристики водных растворов пирувата оксожелеза (III), пирувата железа (III) и водных экстрактов листьев клена (рН 4,8) и барбариса (рН 2,6). На рис. 4 представлены их ультрафиолетовые спектры поглощения (в воде).



Спектры поглощения пируватов железа (III) дают однозначную информацию о присутствующем в молекуле хромофоре. Спектр поглощения 1 с максимумом $\lambda_{\max} = 482$ нм ($\nu_{\max} = 20800$ см⁻¹) соответствует пирувату оксожелеза (III), спектр поглощения 2 с максимумом $\lambda_{\max} = 533$ нм ($\nu_{\max} = 18800$ см⁻¹) – пирувату железа (III). Максимум поглощения смещается в длинноволновую область на 51 нм – происходит батохромный сдвиг. Хромофорная система пирувата оксожелеза (III) представляет собой атом железа, связанный с пируват-ионом и атомом кислорода, хромофорная система пирувата железа (III) – атом железа, связанный с тремя пируват-ионами. Следовательно, на спектр поглощения оказывает значительное влияние внутримолекулярное окружение атома железа.

Спектр поглощения 3 с максимумом $\lambda_{\max} = 533$ нм ($\nu_{\max} = 18800$ см⁻¹) соответствует водному экстракту листьев барбариса, его сопоставление со спектром поглощения 2 пирувата железа (III) показывает их полное совпадение.

Спектр поглощения 4 с максимумом $\lambda_{\max} = 482$ нм ($\nu_{\max} = 20800$ см⁻¹) соответствует водному экстракту листьев клена, его сопоставление со спектром поглощения 1 пирувата оксожелеза (III) также дает полное совпадение.

Таким образом, можно утверждать, что в листьях клена присутствует пигмент пируват оксожелеза (III), а в листьях барбариса – пигмент пируват железа (III).

Была проведена идентификация пигментов осенней окраски листьев дуба, клена и барбариса на образцах из фильтровальной бумаги, которые обрабатывали суспензией свежеприготовленного гидроксида железа (III) – Fe(OH)₃. При этом протекает процесс химической адсорбции Fe(OH)₃ на поверхности образцов фильтровальной бумаги. Затем образцы с адсорбированным гидроксидом железа (III) сушили на воздухе при комнатной температуре. Во время сушки оранжево-желтый гидроксид железа (III) при обезвоживании переходит в желто-коричневый гидроксид оксожелеза (III) по схеме Fe(OH)₃ → FeOОН + H₂O, а образцы из фильтровальной бумаги приобретают желто-коричневую окраску, как у листьев дуба. Переход окраски обусловлен изменением состава и строения гидроксида железа (III) и появлением двойной химической связи в гидроксиде оксожелеза (III). В молекуле гидроксида оксожелеза (III) происходит изменение распределения электронной плотности двойной связи в сторону атома кислорода. При этом проявляется своеобразный эффект электронов двойной связи, что влияет на окраску гидроксида оксожелеза (III).

Затем желто-коричневые образцы фильтровальной бумаги обрабатывали разбавленным водным раствором, содержащим $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л пирувиноградной кислоты (рН 3). При этом происходит превращение гидро-

Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения (в воде): 1 – пируват оксожелеза (III) – FeOCH₃COCOO; 2 – пируват железа (III) – Fe(CH₃COCOO)₃; 3 – водный экстракт (рН 2,6) пурпурно-фиолетовых листьев барбариса обыкновенного; 4 – водный экстракт (рН 4,8) красно-коричневых листьев клена остролистного

ксида оксожелеза (III) в пируват оксожелеза (III), образцы приобретают красно-коричневую окраску, как у листьев клена.

При обработке красно-коричневых образцов фильтровальной бумаги разбавленным водным раствором, содержащим $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л пировиноградной кислоты (рН 2,4), пирувата оксожелеза (III) превращается в пируват железа (III), образцы приобретают пурпурно-фиолетовую окраску, как у листьев барбариса.

Соединения железа (III) адсорбируются и прочно удерживаются на поверхности целлюлозы за счет возникновения ковалентной химической связи между кислородом гидроксильной группы звена целлюлозы и атомом железа соединения железа (III).

Таким образом, желто-коричневую, как у листьев дуба, окраску фильтровальной бумаги вызывает пигмент гидроксид оксожелеза (III), красно-коричневую, как у листьев клена, – пируват оксожелеза (III), пурпурно-фиолетовую, как у листьев барбариса, – пируват железа (III).

Следовательно, основными пигментами, вызывающими осеннюю окраску листьев дуба, клена и барбариса, являются соединения железа (III): гидроксид оксожелеза (III), пируват оксожелеза (III), пируват железа (III).

Окраска и интенсивность окраски листьев зависят от содержания гидроксида оксожелеза (III) и пировиноградной кислоты, а также от глубины превращения гидроксида оксожелеза (III) в пируваты железа (III). При этом листья могут приобретать различные оттенки желтого, оранжевого, красного и пурпурного цветов.

Необходимо отметить, что в слабокислой среде гидроксид оксожелеза (III) в присутствии хлорид-ионов СГ может превращаться в хлорид оксожелеза (III) – FeOCl , который придает образцам фильтровальной бумаги желтую окраску, как у листьев березы и липы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воскресенский, П.И.* Технология лабораторных работ [Текст] / П.И. Воскресенский. – 10-е изд., стер. – М.: Химия, 1973. – 717 с.
2. *Горшков, В.С.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст]: учеб. пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.
3. *Жбанков, Р.Г.* Инфракрасные спектры и структура углеводов [Текст] / Р.Г. Жбанков. – Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.
4. *Крамер, П.Д.* Физиология древесных растений [Текст] / П.Д. Крамер, Т.Т. Козловский; пер. с англ. – М.: Лесн. пром-сть, 1983. – 464 с.
5. *Прайс, В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия [Текст] / В. Прайс; пер. с англ. В.И. Мосичева; под ред. Б.В. Львова. – М., 1976. – 355 с.
6. *Штерн, Э.* Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии [Текст] / Э. Штерн, К. Тиммонс; пер. с англ.; под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Мир, 1974. – 295 с.

Поступила 27.01.04

Санкт-Петербургская государственная
лесотехническая академия

I.Ya. Kiselev

**Study of Qualitative Composition of Pigments in Leaves' Autumn
Color of Some Woody Plants**

Based on the methods of ultraviolet, infrared spectroscopy and roentgen-phase analysis; oksoiron hydrate (III) oksoiron pyruvate (III) and β - carotene are found in the leaves of English oak and Norway maple correspondingly, whereas iron pyruvate (III), tsiamedin and β -carotene are found in leaves of common barberry.
