

# Wpływ bromu na filoporfirynę i hematoporfirynę.

Przez

Leona Marchlewskiego i C. A. Schuncka.

~~~~~  
(Z 1 ryciną).  
~~~~~

Wniesiono na posiedzeniu Wyd. mat.-przyr. d. 5. marca 1900; ref. czł. E. Bandrowski.

— — — — —  
Jak wiadomo, własności fizyczne i chemiczne filoporfiryny, pochodnej chlorofilu, przemawiają zatem, że jest ciałem chemicznie blisko spokrewnionem z hematoporfiryną, produktem metamorfozy wstecznej czerwonego barwika krwi.

Stydium porównawcze bezbarwnych produktów utlenienia tych dwu ciał, które zresztą może robić tylko bardzo powolne postępy z powodu wielkich trudności, z jakimi połączone jest otrzymywanie większych ilości filoporfiryny, którego rezultat zakomunikowany będzie niebawem, udowadnia wspomniane powinowactwo w sposób szczególnie przekonujący. Obok studyów mających na celu stopniową metamorfozę wsteczną filoporfiryny i hematoporfiryny, zasługują jeszcze na uwagę badania zachowania się ich względem odczynników, które w działaniu swem nie są dostatecznie energiczne, aby spowodować całkowite rozszczepienie grup chromoforowych, wchodzących w skład zarówno filoporfiryny jak i hematoporfiryny.

Rozprawka niniejsza traktuje o przemianach, jakim podlegają interesujące nas tutaj ciała pod wpływem bromu, studyum, do którego pobudziła nas ciekawa praca dr. Arnolda ze Lwowa, p. t.: „Przyczynek

do spektroskopii krwi<sup>1)</sup>. Autor ten badał zachowanie się siarkanu t. zw. bezwodnika hematoporfiryny względem bromu w roztworze mieszaniny wysokoku i chloroformu i zauważył, że barwa początkowo różowa płynu ustąpiła pod wpływem bromu miejsca fioletowej, a w końcu pod wpływem większych ilości bromu barwie brudno-zielonej. Zmianie tej barw towarzyszy też zmiana widma absorpcyjnego; stadyum końcowe charakteryzuje się przez cztery smugi, których położenia określa się przez następujące wartości długości fal

$$1., \lambda = 650 - 615$$

$$2., \lambda = 592 - 573$$

$$3., \lambda = 538 - 526$$

$$4., \lambda = 512 - 488.$$

Smugi zewnętrzne są szerokie i ciemne, smugi wewnętrzne bardzo blade i stosunkowo wąskie.

Pod wpływem kwasu solnego widmo wspomniane ma ulegać według Arnolda, jeszcze dalszej zmianie; składa się ono mianowicie wtedy tylko z jednej smugi w ciemnej części widma, barwa zaś płynu staje się czysto zielona.

Badania własne wykonaliśmy używając hematoporfiryny, otrzymanej według metody Nenckiego i Sieberowej, filoporfirynę zaś otrzymano w sposób znany, przez działanie wodoru sodowego w roztworze wysokowym na filotaoninę<sup>2)</sup>.

Badaliśmy działanie bromu nie tylko na wolne zasady rozpuszczone w wysokoku, ale także na odpowiednie chlorowodany.

Reakcyja odbywa się, jak to już zauważył Arnold, stopniowo i postęp jej można badać bardzo dobrze zapomocą spektroskopu. Opiszemy naprzód rezultat ostateczny, a następnie nieco szczegółowej stopniowe przemiany.

Filoporfiryna i hematoporfiryna rozpuszczone w wysokoku, zadane dostateczną ilością wody bromowej, dają roztwory zielone, niejednakowych jednak odcieni. Hematoporfiryna daje mianowicie ciało oliwkowo-zielone, a w roztworze produktu z filoporfiryny zauważyć można jednocześnie odcień fioletowy.

Własności spektroskopowe otrzymanych ciał uwidocznią rysunek załączony, w porównaniu z widmem roztworu wysokowego filoporfiryny, który rozcieńczono tak dalece, że druga, tóż koło pierwszej położona smuga, widoczna zresztą tylko w stosunkowo stężonych roztworach, nie

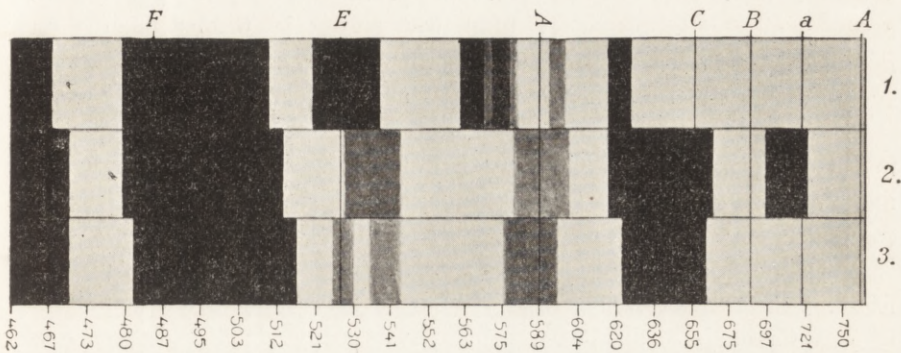
<sup>1)</sup> Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften. 1899 str. 465.

<sup>2)</sup> Patrz L. Marchlewski, Die Chemie des Chlorophylls. Lipsk i Hamburg 1895.



występuje wcale. Położenie pojedynczych smug można odczytać w wartościach długości fal zapomocą załączonej skali.

Rzut oka na rysunek przekona, że ogólny charakter widm otrzymanych produktów jest bardzo zbliżony, lecz, że jednocześnie istnieją



pewne, dość ważne różnice. Widzimy przedewszystkiem, że „bromofiloporfiryna“ powoduje smugę w czerwonej części widma w bliskości infraczerwieni i że bromohematoporfiryna smugi takiej nie powoduje. Widzimy dalej, że czwartej smudze „bromofiloporfiryny“ odpowiada smuga podwójna w przypadku „bromohematoporfiryny“. Pomijając jednak ową smugę w okolicach infraczerwieni, otrzymujemy widma nader do siebie podobne, fakt, który bez wątpienia uważany być może za nowy dowód blizkiego pokrewieństwa filoporfiryny i hematoporfiryny.

Co się tyczy stopniowych zmian w widmach hematoporfiryny i filoporfiryny pod wpływem bromu, to na uwagę zasługują fakty następujące. Jeżeli dodamy do roztworów obu tych ciał, rozcieńczonych tak dalece, że oddane na rysunku widmo, wystąpi we wszystkich szczegółach, roztworu bromu w wodzie<sup>1)</sup>, to zauważymy, że już pierwsza kropla spowoduje zmianę w widmie i najprzód występują dwie jasne i wąskie smugi w czerwonej części widma, pierwsza smuga filoporfiryny staje się jaśniejszą, trzecia i szósta przesuwają się nieco ku czerwieni, a poza piątą zjawia się cień. Druga kropla wody bromowej powoduje, że jedna z dwu nowych smug w czerwieni staje się ciemniejszą i szerszą i że podwójna smuga filoporfiryny (czwarta i piąta) przemienia się w niewyraźną potrójną. Trzecia i czwarta kropla wywołują smugę w czerwonej części widma w bliskości infraczerwieni, dwie nowe smugi w czerwieni zlewają się, dając jedną ciemną i szeroką smugę, zbliżającą się do pierwszej smugi filoporfiryny; smuga potrójna wystę-

<sup>1)</sup> Nasycony roztwór bromu w wodzie rozcieńczono jednakową ilością wody.

puje nieco wyraźniej, podczas gdy szósta staje się nieco jaśniejszą i przesuwa się jeszcze nieco dalej w kierunku czerwonej części widma. Piąta kropla powoduje ściemnienie smugi w bliskości infraczerwieni, smuga w czerwonej części staje się jeszcze szerszą i pochłania pierwszą smugę filoporfiryny, smuga potrójna przemienia się w pojedynczą. Szósta wreszcie kropla wody bromowej wywołuje widmo oddane na rysunku. Siódma więc smuga filoporfiryny ulega bardzo nieznacznej zmianie, staje się tylko nieco szerszą i może nieco mniej intensywnej.

Zupełnie analogiczne zjawiska zauważyć można w przypadku hematoporfiryny z tą tylko różnicą, że smuga w bliskości infraczerwieni nie występuje i że szósta smuga ustępuje miejsca dwu bardzo jasnym smugom a nie jednej jasnej, jak w przypadku filoporfiryny.

Co się tyczy zmiany barwy pierwotnych roztworów, to zauważyliśmy, podobnie jak Arnold, najprzód barwę fioletową, która stopniowo ustępowała miejsca oliwkowo-zielonej. Kwas solny, dodany do tych roztworów, powodował powstanie barwy czerwono-fioletowej, a widmo składało się z kilku smug, niebardzo wyraźnych, z wyjątkiem położonej w czerwonej części widma.

Pod tym więc względem spostrzeżenia nasze nie zgadzają się z danymi Arnolda, który jednak, jak zaznaczono, badał nie hematoporfirynę lecz siarkan t. zw. bezwodnika hematoporfiryny.

Trudno jest rozstrzygnąć, czy widma oddane przez rysunek odpowiadają rzeczywiście końcowemu stadyum działania bromu na filoporfirynę i hematoporfirynę. Sądzymy jednak, że najprawdopodobniej tak jest w istocie, albowiem dalsze ilości bromu początkowo nie mają wpływu na widmo, a potem powodują stopniowo znikanie smug słabych, a później zwięzanie się smug ciemnych.

Badanie wpływu bromu na zakwaszone roztwory filoporfiryny i hematoporfiryny dało może jeszcze ciekawsze rezultaty, jak w przypadku wolnych zasad. Ponieważ widma tych roztworów powodują tylko trzy smugi po obu stronach linii słonecznej D, to stopniowe wytwarzanie się widm „bromofiloporfiryny“ i „bromohematoporfiryny“, jak również znikanie pierwotnych smug, uwidocznia się szczególnie wyraźnie. W rezultacie otrzymuje się, ogólnie biorąc, to samo widmo, jak w przypadku zasad wolnych, lecz smugi są węższe, „bromohematoporfiryna“ posiada tylko cztery smugi, a barwa płynów jest niewyraźna, czerwono-brunatno-żółta. Zdaje się, że działanie bromu na wspomniane ciała, w obecności chociażby tylko małego nadmiaru kwasów, odbywa się energiczniej, niż w roztworach obojętnych.

Co się tyczy natury chemicznej powstających związków, to tymczasem nie mamy zamiaru wydawać decydującej opinii. Zdaje się je-



dnak, że nie są one prosto rezultatami utlenienia, albowiem kwas azotowy dymiący, dający z filoporfiryną i hematoporfiryną, podobnie jak brom, najprzód zabarwienie fioletowe, a później zielone, działa z pewnością w inny sposób, albowiem otrzymane płyny dają zupełnie inne widma, złożone tylko z dwu smug. Sprawę tę mamy zamiar zbadać gruntownie.

Wreszcie wspomnieć należy, że udało nam się stwierdzić obecność smugi absorpcyjnej poza linią  $K_{\beta}$  zarówno w widmie „bromofiloporfiryny“, jak i „bromohematoporfiryny“. Rezultat ten otrzymano sposobem fotograficznym.

Manchester w lutym 1900.

