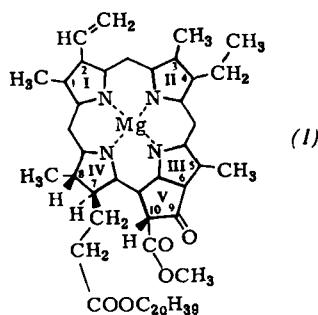


Neuere Untersuchungen über Chlorophylle

Von K. Ballschmiter^[*]

Intermolekulare Wechselwirkungen in Lösung und im Festzustand ergeben sich bei den Chlorophyllen viel stärker als bisher angenommen aus den koordinativen Eigenschaften des Zentralatoms Magnesium, wobei die Koordinationszahl 5 gegenüber 6 bevorzugt ist^[1]. Das koordinativ ungesättigte Magnesiumatom wird in polaren Lösungsmitteln durch das Lösungsmittel als axialen Liganden abgesättigt. Kann ein Lösungsmittel wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff keine Ligandenfunktion übernehmen, tritt von einem weiteren Chlorophyll-a-Molekül (1) die Ketogruppe im Ring V in koordinative Wechselwirkung mit dem Magnesiumatom^[2].



Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß die Dimeren entgegen verbreiterter Ansicht nicht bei erhöhter Temperatur (65°C) dissoziieren^[3]. Auch in sehr verdünnten Lösungen (10^{-6} M) in Tetrachlorkohlenstoff tritt bei 23°C nach Ausschaltung aller polaren Verunreinigungen — wobei Wasser die wahrscheinlichste ist — nach den Elektronenspektren keine merkliche Dissoziation ein^[4].

Wasserfreies Chlorophyll a ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan, n-Hexan und Hexadecan leicht löslich^[5]; es lassen sich Lösungen bis zu 10^{-1} mol/l herstellen. IR-spektroskopische Untersuchungen^[6] und Molekulargewichtsbestimmungen^[3] zeigen, daß sich die Chlorophyll-a-Dimeren in diesen Lösungsmitteln zu größeren Aggregaten zusammenlagern, wobei $n = 12$ für $(\text{Chl}_2)_n$ bei 25°C in 10^{-1} M Lösung in n-Hexan als größter Wert gemessen wurde. Die Aggregation erfolgt über eine neue Magnesium-Koordination

der noch freien Ketogruppen im Ring V. Die Oligomeren-C=O/Mg-Bande ist gegenüber der Dimeren-C=O/Mg-Bande im IR-Spektrum zu kleineren Energien verschoben.

Chlorophyll a liegt nach den üblichen Präparationen, die ein Ausfällen aus Petroläther in Gegenwart von Wasser als letzten Schritt angeben, als Monohydrat vor^[5]. Die spektralen und sonstigen physikalischen Eigenschaften des Monohydrats unterscheiden sich grundlegend von denen des wasserfreien Chlorophylls a. Wasser ist ein notwendiges Struktur-Element für kristallines Chlorophyll a und b; im Chlorophyll a ist es an das Magnesium koordiniert und geht dazu eine Wasserstoffbrückenbindung zur Ketogruppe im Ring V des benachbarten Chlorophyll-Moleküls ein, $\text{Mg} \cdots \text{OH}_2 \cdots \text{O}=\text{C}$ ^[6]. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen bleibt diese Anordnung erhalten.

Die Spezifität der Struktur von Chlorophyll a im Hinblick auf die beschriebenen C=O/Mg- und C=O/H₂O/Mg-Wechselwirkungen zeigen Untersuchungen am Pyro-Chlorophyll a, Chlorophyll b, Bakteriochlorophyll und Phäophytin a, bei denen in allen Fällen Abweichungen vom Verhalten des Chlorophylls a festgestellt wurden^[3, 5, 6].

Die Ergebnisse über die molekularen Wechselwirkungen der Chlorophylle *in vitro* erlauben Schlüsse über den Zustand des Chlorophylls *in vivo*^[7].

[GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 26. Juni 1969 in Mainz] [VB 209]

[*] Dr. K. Ballschmiter

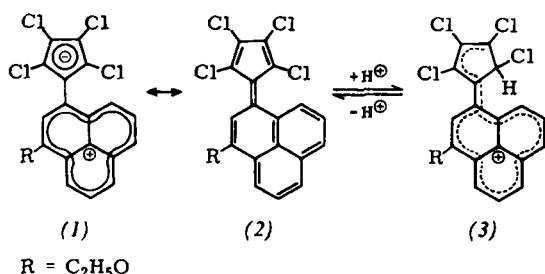
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität
65 Mainz, Joachim-Becher-Weg 24

- [1] J. J. Katz, *Developments appl. Spectroscopy* 6, 201 (1968).
- [2] J. J. Katz, R. C. Dougherty u. L. J. Boucher in *L. P. Vernon u. G. R. Seely: The Chlorophylls*. Academic Press, New York 1966, S. 185.
- [3] K. Ballschmiter, K. Truesdell u. J. J. Katz, *Biochim. biophysica Acta*, im Druck.
- [4] K. Ballschmiter, K. Truesdell u. J. J. Katz, noch unveröffentlicht.
- [5] K. Ballschmiter, T. M. Cotton, H. H. Strain u. J. J. Katz, *Biochim. biophysica Acta* 180, 347 (1969).
- [6] K. Ballschmiter u. J. J. Katz, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 2661 (1969).
- [7] K. Ballschmiter u. J. J. Katz, *Nature (London)* 220, 1231 (1968).

RUNDSCHAU

2-Äthoxy-9,10,11,12-tetrachlorpentaphenafulvalen (2), das erste Derivat des bisher unbekannten Pentaphenafulvalens, stellten I. Murata, I. Nakazawa und M. Okazaki durch Reaktion von Äthoxyphenalenium-tetrafluoroborat mit Natrium-tetrachlorcyclopentadienid in Form dunkelblauer Nadeln her (aus Benzol umkristallisiert, $\text{Fp} > 250^{\circ}\text{C}$). (2), eine schwache Base, löst sich reversibel in 80-proz. Schwefelsäure unter Bil-

dung des roten Kations (3). (Die angegebene Position des Protons ist noch nicht völlig gesichert.) Dipolmoment und NMR-Spektrum deuten auf eine signifikante Beteiligung einer dipolaren Grenzstruktur wie (1) am Grundzustand von (2). Dies entspricht HMO-Berechnungen für das unsubstituierte Pentaphenafulvalen. / *Tetrahedron Letters* 1969, 1921 / —Kr. [Rd 56]



Die Lage der inneren H-Atome im Phthalocyanin bestimmten B. F. Hoskins und S. A. Mason durch Neutronenbeugung. Sie fanden, daß diese H-Atome in der Ebene des „großen Ringes“ liegen — das Phthalocyaningerüst ist innerhalb der Fehlergrenze eben — und daß im Durchschnitt jeweils $1/2\text{ H}$ mit einem der vier Pyrrol-N-Atome verbunden ist. Demnach liegen ähnliche Verhältnisse wie in zwei Porphinstrukturen vor. Die vier „halben H-Atome“ befinden sich nahezu auf der Verbindungsleitung der zentrosymmetrischen Pyrrol-N-Atome. / *Chem. Commun.* 1969, 554 / —Kr. [Rd 60]