

Phosphatidylcholinmolekül mit unbekannter Funktion nachgewiesen. Das für die katalytische Aktivität essentielle Lipid Cardiolipin wurde weder in der COX aus *Paracoccus* noch in der aus Rinderherz gefunden.

In der Arbeit von Yoshikawa und Mitarbeiter wird die Position eines Magnesium-Ions angegeben, das als stöchiometrischer Bestandteil der COX bereits bekannt war. Es wird in einem verzerrten Tetraeder von zwei Liganden der Untereinheit I (Asp369, His368), einem Liganden der Untereinheit II (Glu198) und einem Wassermolekül komplexiert. Die konservierten Aminosäurereste Asp und His waren zuvor durch ortsspezifische Mutagenese von Bakterien-COX als Liganden von Mangan, das durch Magnesium ersetzt werden kann, nachgewiesen worden<sup>[13]</sup>. Die Autoren postulieren außer einer Bedeutung für die Struktur auch eine vom Redoxzustand abhängige regulatorische Funktion des Magnesiumatoms bei der Elektronenübertragung von Cu<sub>A</sub> auf Fe<sub>a</sub> und von Fe<sub>a</sub> auf Fe<sub>a3</sub>.

In der COX aus Rinderherz wurde die Position eines Zink-Ions ermittelt, das sich in der nichttransmembranen Untereinheit Vb auf der Matrix-Seite befindet und von vier Schwefelatomen (Cys60, Cys62, Cys82 und Cys85) koordiniert ist. Die Funktion des Zink-Ions, das wie die Untereinheit Vb in der COX aus Bakterien fehlt, ist bisher nicht geklärt.

Die beiden vorgelegten Kristallstrukturen sind Meilensteine auf dem Weg zur Erforschung von Struktur und Funktion der COX. Überraschend viele bisher erhaltene Befunde konnten bestätigt, andere widerlegt werden. Eine Reihe offener Fragen, z.B. zum Mechanismus des Elektronentransports und der Protonentranslokation, werden nur durch parallele Untersuchun-

gen zur Funktion geklärt werden können. Dies gilt besonders für Fragen zur Regulation der Aktivität, die bei der tierischen COX durch die große Zahl von zusätzlichen Untereinheiten besonders komplex zu sein scheint.

**Stichworte:** Cytochrom-c-Oxidasen · Kristallstrukturanalyse · Protonentransfer · Zellatmung

- [1] T. Yonetani, *J. Biol. Chem.* **1961**, *236*, 1680.
- [2] T. Ozawa, H. Suzuki, M. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, *77*, 928; T. Ozawa, M. Tanaka, T. Wakabayashi, *ibid.* **1982**, *79*, 7175; S. Yoshikawa, S. Tera, Y. Takahashi, T. Tsukihara, W. S. Caughey, *ibid.* **1988**, *85*, 1354.
- [3] S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature* **1995**, *376*, 660.
- [4] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1995**, *269*, 1069.
- [5] B. Kadenbach, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 275; B. Kadenbach, *Trends Biochem. Sci.* **1983**, *8*, 398; B. Kadenbach, J. Jarausch, R. Hartmann, P. Merle, *Anal. Biochem.* **1983**, *129*, 517; B. Kadenbach, L. Kuhn-Nentwig, U. Büge, *Curr. Top. Bioenerg.* **1987**, *15*, 113.
- [6] J. F. Deatherage, R. Henderson, R. A. Capaldi, *J. Mol. Biol.* **1982**, *158*, 501.
- [7] H. Bertagnoli, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 770.
- [8] M. Kelly, P. Lappalainen, G. Talbo, T. Haltia, J. van der Oost, M. Saraste, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 16781.
- [9] J. P. Hosler, S. Ferguson-Miller, M. W. Calhoun, J. F. Thomas, J. Hill, L. Lemieux, J. Ma, C. Georgiou, J. Fetter, J. Shapleigh, M. M. J. Tecklenburg, G. T. Babcock, R. B. Gennis, *J. Bioenerg. Biomembr.* **1993**, *25*, 121; B. L. Trumper, R. B. Gennis, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, *63*, 675.
- [10] L. Powers, B. Chance, Y. Ching, P. Angiolillo, *Biophys. J.* **1981**, *34*, 465.
- [11] J. W. Thomas, A. Puustinen, J. O. Alben, R. B. Gennis, M. Wikström, *Biochemistry* **1993**, *32*, 10923.
- [12] J. E. Morgan, M. I. Verkhovsky, M. Wikström, *J. Bioenerg. Biomembr.* **1994**, *26*, 599; M. Wikström, A. Bogachev, M. Finel, J. E. Morgan, A. Puustinen, M. Raatio, M. Verkhovskaya, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, *1187*, 106.
- [13] J. P. Hosler, M. P. Espe, Y. Zhen, G. T. Babcock, S. Ferguson-Miller, *Biochemistry* **1995**, *34*, 7586; M. P. Espe, J. P. Hosler, S. Ferguson-Miller, G. T. Babcock, J. McCracken, *ibid.* **1995**, *34*, 7593.

## Neues zur Struktur des amorphen roten Phosphors

Hans Hartl\*

Zu den immer noch nicht vollständig gelösten Rätseln der Strukturchemie des elementaren Phosphors gehört die Struktur des amorphen roten Phosphors, eines Materials, das man seit mehr als 150 Jahren auf nahezu jeder Streichholzschatztruhe findet. Da eine Röntgenstrukturaufklärung nicht durchgeführt werden kann, ist man auf Indizien angewiesen, mit deren Hilfe aber zunehmend konkretere Aussagen über den strukturellen Aufbau dieser Phosphormodifikation möglich sind. Zwei wichtige Bausteine dazu liefern die kürzlich publizierten Ergebnisse von Böcker und Häser<sup>[1]</sup> sowie Pfitzner und Freudenthaler<sup>[2]</sup>. Zusammen mit früheren Arbeiten<sup>[3–5]</sup> kann jetzt ein Strukturbild des amorphen roten Phosphors entworfen werden, das der Realität schon ziemlich nahe kommen dürfte. Die Dreibindigkeit des Phosphors mit nur geringfügig variierten P-P-Bindungslängen von ca. 220 pm und einem großen Bereich von

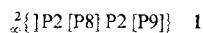
P-P-P-Bindungswinkel, der von 60° bis 120° reicht, lässt vielfältige Vernetzungsarten zu. Zwischen den drei Grundtypen – weißer, roter und schwarzer Phosphor – sind dadurch eine Reihe weiterer, allotroper Formen des Phosphors vorstellbar, die von niedermolekularen Phosphor-Clustern über höhermolekulare Oligomere bis zu ein-, zwei- und dreidimensionalen Polymeren reichen. Wie wandelbar und vielfältig die Verknüpfungsmuster in phosphorreichen Verbindungen mit P-P-Bindungen sein können, haben Baudler und Glinka<sup>[4]</sup> sowie von Schnering und Höngle<sup>[5]</sup> in ihren brillanten Übersichtsartikeln über mono- und polycyclische Phosphane bzw. über phosphorreiche Phosphide herausgestellt. In beiden Arbeiten wird auf die strukturellen Beziehungen dieser Verbindungen zu unsubstituierten, ungeladenen P<sub>n</sub>-Clustern hingewiesen.

Von Baudler und Glinka wurden Regeln für den systematischen Aufbau von größeren Phosphor-Clustern durch Aggregation und/oder Kondensation von niedermolekularen Bruchstücken aufgestellt. Eine dieser Regeln (nicht gleichzusetzen mit Reaktionsmechanismen!) besagt, daß durch eine formale

\* Prof. Dr. H. Hartl

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34/36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. +30/8 38 24 24

[2 + 3]-Cycloaddition eine größere Baueinheit mit einem zusätzlichen fünfgliedrigen Ring aufgebaut werden kann. Derartige fünfgliedrige Ringe sind ein bei Polyphosphanen, Polyphosphiden und auch im Hittorfischen Phosphor so häufig anzutreffendes, weil wohl begünstigtes Bauelement, daß daraus für isomere Strukturen die Regel aufgestellt wurde, daß das Isomer mit den meisten Fünfringen die bevorzugte Form ist<sup>[4]</sup>. Diese und andere, an bekannten Strukturen überprüften „Baudler-Regeln“ wurden kürzlich von Böcker und Häser<sup>[1, 6]</sup> modifiziert und erweitert. Aufbauend auf diesen Regeln wurde eine sehr hilfreiche Nomenklatur<sup>[7]</sup> eingeführt und eine Heuristik zur systematischen Herleitung kovalenter Phosphor-Gerüststrukturen in polycyclischen Phosphanen, phosphorreichen Polyphosphiden und Elementstrukturen des Phosphors (mit Ausnahme des schwarzen Phosphors) entwickelt. Dabei beschränkten sich die Autoren nicht auf die Ableitung von experimentell nachgewiesenen Struktureinheiten, sondern entwarfen auch hypothetische Polyphosphor-Strukturen, für die es unter den bisher bekannten Strukturen noch kein Beispiel gibt. Die Existenz dieser auf dem Papier erzeugten Strukturen, darunter auch makromolekulare Formen des elementaren Phosphors, wurde auf der Basis von Stabilitätswerten, die mit ab-initio-Methoden<sup>[1]</sup> berechnet wurden, diskutiert (SCF/SVP-Niveau; relative Energie in  $\text{kJ mol}(\text{P}_4)^{-1}$  bezogen auf molekularen Phosphor,  $\text{P}_4$ ). Getestet wurde das eingesetzte Verfahren durch einen Vergleich der theoretisch berechneten Energiebeträge, Bindungslängen und Bindungswinkel mit den experimentell bekannten Werten am Beispiel des Hittorfischen Phosphors. Die gefundene Übereinstimmung ist so überzeugend, daß auch für die analog berechneten Daten der experimentell noch nicht nachgewiesenen Formen, die als Modifikation des roten Phosphors in Frage kämen, eine hohe Zuverlässigkeit erwartet werden kann (rel. Stabilität:  $E_{\text{theor.}} = -61 \text{ kJ mol}(\text{P}_4)^{-1}$ ;  $E_{\text{exp.}} = -63 \text{ kJ mol}(\text{P}_4)^{-1}$ ). Im Hittorfischen Phosphor **1** (Formel



nach Böcker und Häser<sup>[1]</sup>) sind  $\text{P}_8$ - und  $\text{P}_9$ -Cluster über formale [2 + 3]-Cycloadditionen durch  $\text{P}_2$ -Einheiten zu tubulären Strängen verknüpft (Abb. 1 a); über die freien Valenzen am  $\text{P}_9$ -Cluster

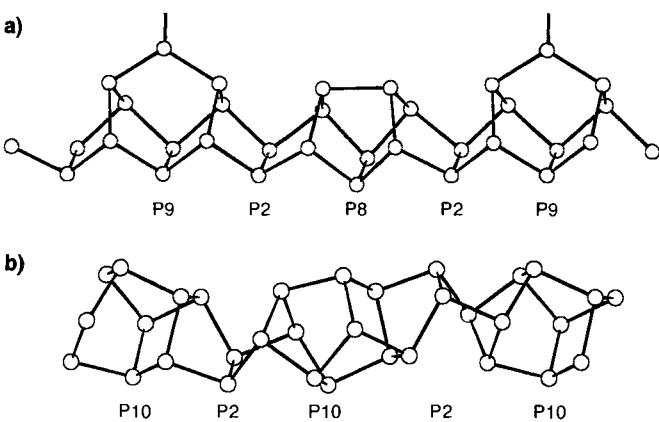
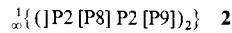


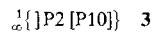
Abb. 1. Phosphorstränge  $\text{\AA}\{\text{P2 [P8] P2 [P9]}\}$  (a) und  $\text{\AA}\{\text{P2 [P10]}\}$  (b). Die Angaben  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_8$ ,  $\text{P}_9$  und  $\text{P}_{10}$  kennzeichnen die Phosphorbaugruppen (Basisgruppen)<sup>[7]</sup>.  $\text{P}_2$ -Einheiten vernetzen über formale [2 + 3]-Cycloaddition die käfigartigen Phosphorbausteine  $\text{P}_8$ ,  $\text{P}_9$  und  $\text{P}_{10}$ . In beiden Kettenarten treten Sechs- und vor allem Fünfringe auf.

sind senkrecht zueinander stehende Stränge zu den Doppelschichten des Hittorfischen Phosphors<sup>[3]</sup> vernetzt (nach Baudler und Glinka formal eine Kondensation!).

Zu den polymeren Phosphorstrukturen mit den höchsten berechneten, relativen Stabilitätswerten gehören **2** ( $E_{\text{theor.}} = -62 \text{ kJ mol}(\text{P}_4)^{-1}$ ), wo die tubulären Stränge des Hittorfischen

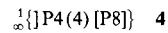


Phosphors (Abb. 1 a) unter Ausbildung einer eindimensional vernetzten Struktur paarweise und *parallel* zueinander verknüpft sind und **3**, wo  $\text{P}_{10}$ -Cluster – wieder durch formale



[2 + 3]-Cycloaddition – über  $\text{P}_2$ -Gruppen zu unendlichen helicalen Ketten (Abb. 1 b) ohne freie, zu weiterer Vernetzung geeignete Valenzen verbunden sind ( $E_{\text{theor.}} = -61 \text{ kJ mol}(\text{P}_4)^{-1}$ ).

Faszinierend am Strukturvorschlag **3** ist, daß die dazu berechneten Atom-Radialverteilungskurven sehr gut mit den aus Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten bestimmten Daten des amorphen roten Phosphors übereinstimmen<sup>[1, 3, 8]</sup> und daß die Kette **3** kürzlich auch experimentell nachgewiesen werden konnte. Pfitzner und Freudenthaler<sup>[12]</sup> erhielten bei Untersuchungen zur Synthese neuer  $\text{Cu}^1$ -Ionenleiter die kristalline Verbindung  $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ , in der zwei nahezu identische, kristallographisch unabhängige, helicale Stränge **3** in eine Matrix aus  $\text{CuI}$ -Schichten eingebettet sind. Die beiden Ketten unterscheiden sich im wesentlichen durch die  $\text{Cu}^1$ -Umgebung, wobei die Koordination des Phosphors an  $\text{Cu}^1$  keinen signifikanten Einfluß auf die Struktur des Phosphorgerüsts und die P-P-Bindungslängen auszuüben scheint. Das System  $\text{Cu}^1/\text{I}^-$  bildet sehr flexible Kupferiodid-Teilgitter, die nicht nur als anpassungsfähige Wirtsgitter für ungeladene Baugruppen, sondern bei einem  $\text{Cu}^1$ -Überschuß auch für Anionen (z.B.  $\text{\AA}\{\text{P}_{15}^-\}$  in  $\text{Cu}_3\text{I}_2\text{P}_{15}$ <sup>[9]</sup>) und bei  $\text{I}^-$ -Überzahl für Kationen unterschiedlichster Form und Größe<sup>[10, 11]</sup> dienen. Für die Helix **3** scheinen die ungünstigen Packungsmöglichkeiten, die einer Kristallisation dieser allotropen Phosphormodifikation entgegenstehen, durch das Kupferiodid-Wirtsgitter und  $\text{Cu}^1$ -P-Wechselwirkungen so verbessert zu sein, daß eine geordnete Struktur entsteht. In der schon länger bekannten Verbindung  $(\text{CuI})_2\text{P}_3$  werden durch das  $\text{CuI}$ -Teilgitter des Typs **4** stabilisiert<sup>[12]</sup>. In den Ketten **4** treten



neben fünf- und sechsgliedrigen, kondensierten Ringen auch energetisch ungünstige Vierringe auf. Dementsprechend ergaben die ab-initio-Rechnungen für diese Atomverknüpfung gegenüber den Strukturen **1**, **2** und **3**, die nur fünf- und sechsgliedrige Ringe enthalten, eine geringere Stabilität ( $E_{\text{theor.}} = -48 \text{ kJ mol}(\text{P}_4)^{-1}$ )<sup>[1]</sup>.

Zum endgültigen Beweis der Struktur des amorphen roten Phosphors fehlen noch die Synthese von **3** durch Herauslösen von  $\text{CuI}$  aus  $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ , die Isolierung von **3** aus rotem Phosphor durch Behandeln mit  $\text{CuI}$  und aussagekräftige Festkörper  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Umsetzungsprodukte. Sollten diese Experimente erfolgreich verlaufen, könnten auch die letzten Skeptiker davon überzeugt werden, daß

$\text{P}_\infty\{\text{JP}2[\text{P}10]\}$ -Ketten der wesentliche Bestandteil des amorphen roten Phosphors sind.

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Allotropie · Elementstrukturen · Phosphor · Roter Phosphor

- [1] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258–286.
- [2] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1784–1786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1647–1649.
- [3] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 125–135.
- [4] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667.
- [5] H. G. von Schnering, W. Höhne, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–273.
- [6] M. Häser, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6925–6926.
- [7] Hinweis zur Nomenklatur:  $\text{P}_n$  steht für eine Baueinheit aus  $n$  P-Atomen (Basis-einheit). Der Aufbau höher kondensierter oder polymerer Strukturen aus bekannten Basiseinheiten  $\text{P}_n$  [1, 4, 5] lässt sich mit der von Böcker und Häser [1] vorgeschlagenen Nomenklatur sehr übersichtlich beschreiben. Danach steht  $\text{P}2[\text{P}8]$  für eine Atomgruppierung, bei der eine  $\text{P}_2$ -Einheit über eine formale  $[2+3]$ -Cycloaddition mit einem  $\text{P}_8$ -Cluster zu einer größeren Strukturinheit verknüpft ist; bei  $\text{P}8[\text{P}2][\text{P}9]$  verbrückt eine  $\text{P}_2$ -Gruppe einen  $\text{P}_8$ - mit einem  $\text{P}_9$ -Cluster usw. (genauere Angaben siehe Lit. [1]).
- [8] H. Krebs, H. U. Gruber, *Z. Naturforsch. A* **1967**, *22*, 96–102.
- [9] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 59.
- [10] Beispielsweise H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1929–1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1841–1842; M. Hoyer, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 45–50; *ibid.* **1991**, *598/599*, 151–162; D. Adam, B. Herrschaft, H. Hartl, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *46*, 738–746.
- [11] S. Jagner, G. Helegesson, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 1–45.
- [12] M. H. Möller, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 178–189.