

Raman-Spektren und chemische Bindung einiger Komplexverbindungen von Übergangsmetallen

H. Stammreich, São Paulo (Brasilien)

Karlsruher Chemische Gesellschaft, am 15. Februar 1962

Es wurde eine Methode zur Anregung von Raman-Spektren im roten und nahen ultraroten Spektralbereich entwickelt, die es ermöglicht, Raman-Spektren farbiger photochemisch empfindlicher oder fluoreszierender Substanzen zu messen. Als anregende Strahlungen werden die gelbe und die roten Linien des Heliums verwendet, im nahen Ultrarot die Resonanzlinien des Rubidiums.

Die so erhaltenen Raman-Spektren einiger tetrakoordinierter Carbonyle (Punktgruppe T_d) und hexakoordinierter komplexer Cyanide (Punktgruppe O_h) von Übergangsmetallen mit unvollständig aufgefüllter 3d-Schale wurden interpretiert. Zur ersten Gruppe gehören die isoelektronischen Spezies $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$. Es zeigt sich, daß die Ramanfrequenz, die Kraftkonstante und der Bindungsgrad der $\text{M}-\text{C}$ -Bindung in der angegebenen Reihenfolge rasch wächst, während die entsprechenden Daten der $\text{C}-\text{O}$ -Bindung abnehmen. Aus diesen Beobachtungen wird auf eine isovalente, dative Konjugation zwischen den beiden Bindungen geschlossen, die durch Rückgabe von d-Elektronen des Zentralatoms oder Ions in anti-bindende Funktionen der Carbonyl-Gruppe erfolgt. Der Paulingsche Doppelbindungsanteil der $\text{M}-\text{C}$ -Bindungen kann aus diesen spektralen Ergebnissen berechnet werden, ebenso der Bindungsgrad der konjugierten $\text{C}-\text{O}$ -Bindungen. Die Raman-Spektren der Cyano-Komplexe $\text{Cr}(\text{CN})^{3-}$, $\text{Mn}(\text{CN})^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})^{4-}$ und $\text{Co}(\text{CN})^{3-}$, die 3, 4, 5 und in den beiden letzten Spezies 6d-Elektronen der Zentralionen aufweisen, deuten auf eine grundsätzlich andere Struktur der chemischen Bindung hin. Der Bindungsgrad der $\text{C}-\text{N}$ -Gruppen ist in den untersuchten komplexen Ionen nahezu konstant, während jener der $\text{M}-\text{C}$ -Bindung in der angegebenen Folge stark wächst. Dieses spektrale Verhalten wird verständlich, wenn die Stabilisierung durch das Ligandenfeld und der zusätzliche Energiegewinn durch den Übergang von Komplexen mit hohem Spin zu solchen von niedrigem Spin im starken Ligandenfeld berücksichtigt wird.

[VB 569]

Über den Mechanismus der Photosynthese

Alexander Müller, B. Rumberg und H. T. Witt, Marburg/L.

GDCh-Ortsverbände München und Berlin,
15. bzw. 22. Februar 1962

Bei Anregung grüner Pflanzenzellen mit Blitzlicht konnten bis jetzt mit Meßanordnungen hoher Auflösung acht Typen von Absorptionsänderungen ermittelt und im zeitlichen Verlauf registriert werden. Sie werden durch folgende Reaktionen verursacht: 1. Bildung des $\pi-\pi^*$ -Tripletztzustandes von Chlorophyll a bzw. b (Chla_0 bzw. Chlb_0), 2. Bildung eines wahrscheinlich metastabilen Zustandes von Chlorophyll a (Chla_1), 3. Photooxydation von Chlorophyll-a oder eines chlorophyll-a-ähnlichen Stoffes (Chla), 4. Oxydation von Cytochrom (Cyt), 5. Photoreduktion eines Stoffes (X); einige Eigenschaften von X konnten ermittelt werden. 6. Reduktion von Plastochinon (Pl) (statisch gemessen), 7. Reduktion von zugesetztem Dichlorphenol-indophenol (In), 8. Reaktion eines unbekannten Stoffes mit Absorptionsänderungen bei 420 m μ . – Die Reaktionen 1. und 2. stehen nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Photosynthese. Aus der Untersuchung der Reaktionen 3. bis 7. in Abhängigkeit von zahlreichen Parametern ergibt sich ein gegenüber [1] erweitertes

[1] H. T. Witt, A. Müller u. B. Rumberg, Nature (London) 191, 194 (1961); 192, 967 (1961); Angew. Chem. 14, 507 (1961).

Reaktionsschema, welches in Abb. 1 vereinfacht dargestellt ist.

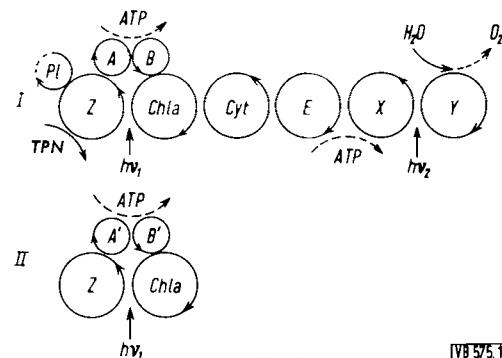


Abb. 1

[VB 575.1]

Die ausgezogenen Pfeile geben die Richtung des Elektronen- transports an. Im Reaktionssystem I wird TPN (Triphosphopyridinucleotid) reduziert durch Übertragung von Elektronen aus H_2O unter anderen über Y, X, E, Cyt, Chla und Z. Z reduziert sehr wahrscheinlich auch Plastochinon (Pl) [2]. Der im Dunkeln endogene e-Übergang zwischen Chla und Z und der zwischen X und Y wird durch 2 Lichtabsorptionen $h\nu_1$ und $h\nu_2$ möglich. In II erfolgt sehr wahrscheinlich nur ein cyclischer e-Transport: $\text{Chla} \xrightarrow{h\nu_1} \text{Z} \rightarrow \text{A}' \rightarrow \text{B}' \rightarrow \text{Chla}$.

Ein solcher findet auch in I statt, allerdings nur dann, wenn als e-Acceptor für Z nur A vorliegt. Aus den Redoxpotentialen der Stoffe folgt, daß eine Phosphorylierung von ADP zu ATP (Adenosintriphosphat) mit den in Abb. 1 gekennzeichneten Reaktionen gekoppelt sein kann. – Mit Hilfe von ATP und reduziertem TPN kann nach einem von Calvin [3] angegebenen Reaktionsschema CO_2 zu Zucker synthetisiert werden. – Über zwei Lichtreaktionen bei der Photosynthese vgl. [4]. Durch folgende Eingriffe ist es möglich an Chloroplasten (Spinat) den in Abb. 1 dargestellten Reaktionsmechanismus in 7 Teilreaktionen zu zerlegen (schematisiert in Abb. 2).

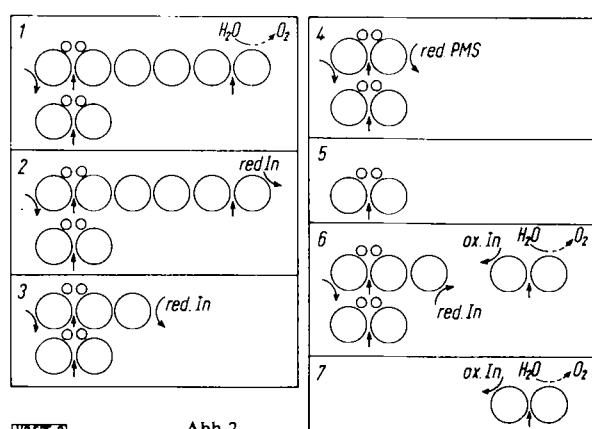


Abb. 2

1. Normal wie in Abb. 1. 2. Reversible Blockierung der Wasserspaltung durch Chlorphenyl-dimethylharnstoff (CMU); an Stelle von H_2O dient reduziertes Dichlorphenolindophenol (red. In) als e-Donator für Y. 3. Irreversible Blockierung der temperaturempfindlichen Reaktionen von X und Y durch

[2] M. Klingenberg, A. Müller, P. Schmidt-Mende u. H. T. Witt, Nature (London) 192, 606 (1961), im Druck.

[3] M. Calvin, Angew. Chem. 5, 165 (1962).

[4] H. Kautsky et al., Biochem. Z. 332, 277 (1960); B. Kok et al.: Light and Life, John Hopkins Press, Baltimore 1961, S. 397; M. B. Allen et al., Biochem. Biophys. Res. Comm. 4, 271 (1961); L. N. N. Duygens et al., Nature (London) 190, 510 (1961); M. Losada et al., Nature (London) 190, 606 (1961).