

C=C-Streckschwingungsfrequenzen in Modellverbindungen der protonierten Schiff-Base des Retinals**

Von Timor Baasov und Mordechai Sheves*

Sehpigmente und Bacteriorhodopsin, die lichtgetriebene Protonenpumpe der Purpurmembran von *Halobacterium halobium*, enthalten als Chromophor Retinal (11-cis im Sehpigment und all-trans in Bacteriorhodopsin), das über eine protonierte Schiff-Base an ein Protein gebunden ist^[1]. Diese Pigmente werden photochemisch über eine Vielzahl von Zwischenprodukten unterschiedlicher Absorptionsmaxima in Isomere umgewandelt, aus denen in einer Dunkelreaktion wieder die Edukte entstehen. Es ist bekannt^[2], daß die Absorptionsmaxima dieser Zwischenprodukte mit den im Resonanz-Raman-Spektrum beobachtbaren C=C-Streckschwingungen korreliert werden können: So entspricht eine bathochrome Verschiebung von λ_{\max} um ca. 60 nm einer Veränderung der Lage der C=C-Streckschwingung um ca. 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. *Rimai* et al. wiesen als erste darauf hin, daß die Lage der C=C-Streckschwingung stark von der Ladungsdelokalisierung abhängt^[3]. Eine geringere Bindungsalternanz führt zu einer Verschiebung der C=C-Streckschwingung zu höheren Frequenzen. Nach dem von *Nakanishi* und *Honig* et al.^[4] entwickelten Modell der externen Punktladung werden die λ_{\max} -Werte von Rinderrhodopsin und Bacteriorhodopsin durch „through space“-Wechselwirkungen des Chromophors mit „externen“, am Protein lokalisierten negativen Ladungen beeinflußt. Wahrscheinlich werden auch die Absorptionsbanden der Zwischenprodukte der photochemischen Umwandlung durch externe Ladungen bestimmt. Wir vermuten deshalb, daß auch Änderungen der C=C-Schwingungsfrequenzen von Sehpigmenten, Bacteriorhodopsin und verschiedenen photochemischen Zwischenprodukten auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Chromophor und externen Ladungen im Proteinteil beruhen. Zur Prüfung dieser Hypothese haben wir die Verbindungen **2a**, **3a**, **4a** und **5**, die an unterschiedlichen Positionen des Retinalgerüsts positive Ladungen tragen, FT-IR-spektroskopisch untersucht.

Die Synthese von **2** und (9-cis)-**4** ist in den Schemata 1 und 2 gezeigt, **3** wurde nach einer kürzlich beschriebenen Methode^[5] hergestellt. Die Absorptionsmaxima (in CH_2Cl_2) von **2**, **3** und **4** wurden durch Protonierung der

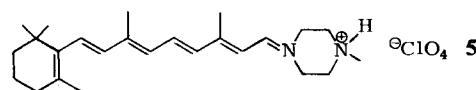
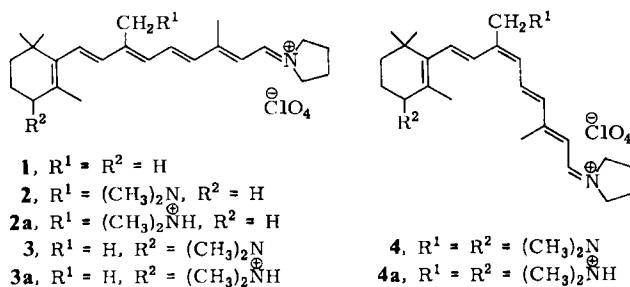
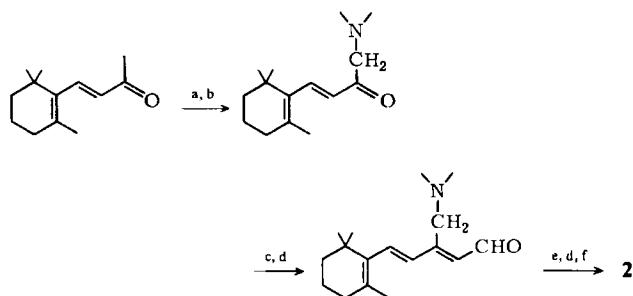


Tabelle 1. UV/VIS-Absorptionsmaxima und IR-Frequenzen einiger Modellverbindungen der protonierten und nicht-protonierten Schiff-Base des Retinals (Messungen in CH_2Cl_2).

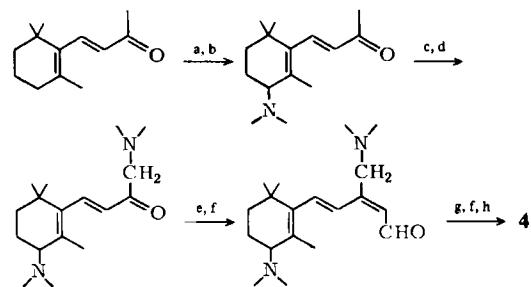
Verbindung	λ_{\max} [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	ν [cm ⁻¹]	C=C	C=N*
1	492			1548	1626
2	487			1550	1627
2a	442	2060		1565	1629
3	469			1552	1626
3a	451	850		1561	1626
4	465			1559	1627
4a	414	2650		1574	1629
5	520			1534	1626

[a] Differenz zwischen den Absorptionsmaxima der protonierten und der nicht-protonierten Spezies.

Dimethylaminogruppe zu **2a**, **3a** bzw. **4a**^[5, 6] hypsochrom verschoben, und zwar bei **4**, das doppelt protoniert werden kann, stärker ($\Delta\lambda_{\max} \approx 50$ nm) als bei **2** und **3** (Tabelle 1).



Schema 1. a) 5,5-Dibrom-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion/Tetrahydrofuran (THF), Raumtemperatur, 12 h; b) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ /THF, Raumtemperatur, 1 h; c) $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}/\text{NaH}$ /THF, Raumtemperatur, 30 min; d) Diisobutylaluminiumhydrid (Dibal)/Hexan, -78°C, 1 h/Silicagel, -78°C → Raumtemperatur; Isomerentrennung; e) $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCN}/\text{NaH}$ /THF, Raumtemperatur, 1 h; f) Pyrrolidiniumperchlorat/EtOH/0°C, 1 h.



Schema 2. a) *N*-Bromsuccinimid/CCl₄, Rückfluß 30 min; b) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ /THF, Raumtemperatur, 10 h; c) 5,5-Dibrom-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion/THF, Raumtemperatur, 12 h; d) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ /THF, Raumtemperatur, 1 h; e) $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}/\text{NaH}$ /THF, Raumtemperatur, 30 min; f) Dibal/Hexan, -78°C, 1 h/Silicagel, -78°C → Raumtemperatur; Isomerentrennung; g) $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCN}/\text{NaH}$ /THF, Raumtemperatur, 1 h; h) Pyrrolidiniumperchlorat/EtOH/0°C, 1 h.

Die Protonierung der Dimethylaminogruppen in **2**, **3** und **4** verschiebt auch die Lage der C=C-Streckschwingung (in CH_2Cl_2), und zwar zu höheren Frequenzen (Tabelle 1). Die IR-Banden der Chromophore können mit ihren UV/VIS-Absorptionsmaxima korreliert werden: Eine hypsochrome Verschiebung hier entspricht einer höheren Frequenz dort (Abb. 1). Zum Vergleich wurden die IR- und UV/VIS-Spektren von **5**, das eine positive Ladung nahe am Alkylidennammonium-Ion trägt, und **1**, dem Pyrrolidiniumperchlorat von Retinal, gemessen. Das Absorp-

[*] Dr. M. Sheves, T. Baasov
Department of Organic Chemistry
The Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde vom Frances and Lillian Schermer Trust unterstützt.

tionsmaximum^[7] von **5** ist gegenüber dem von **1** bathochrom, die Frequenz der C=C-Schwingung zu geringeren Wellenzahlen verschoben – in Einklang mit den Befunden an **2–4**.

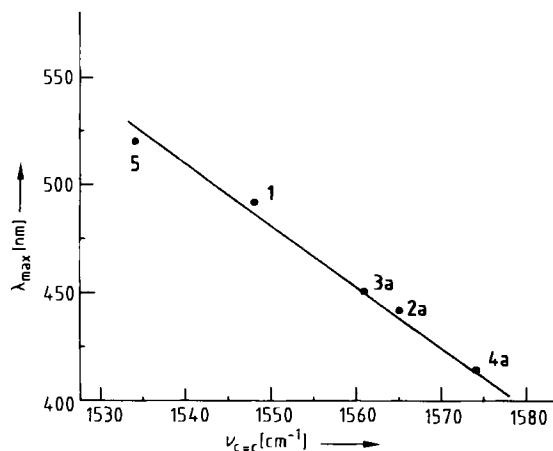


Abb. 1. Beziehung zwischen den C=C-Streckschwingungsfrequenzen und den Absorptionsmaxima bei den Modellverbindungen **1**, **2a**, **3a**, **4a** und **5**.

Die C=N⁺-Streckschwingungsfrequenz wird durch Protonierung der Dimethylaminogruppen in Nachbarschaft zum Polyengerüst in **2–5** nicht signifikant geändert (Tabelle 1). Dies ist in Einklang mit dem Befund, daß in Sehpigmenten ν_{C-N} unabhängig von λ_{max} ist^[8].

Nach unseren Ergebnissen verringert eine positive Ladung in direkter Nachbarschaft zum Retinalpolyen die Ladungdelokalisierung, was die C=C-Schwingungsfrequenz erhöht. Eine *externe* positive Ladung nahe dem Alkylidammonium-Ion (**5**) erhöht die Ladungdelokalisierung und die Bindungsalternanz, was zu einer Frequenzerniedrigung der C=C-Streckschwingung führt. Eine externe positive Ladung beeinflußt also nicht nur den angeregten Zustand, sondern auch den Grundzustand.

Nach dem für Bacteriorhodopsin entwickelten Modell der externen Punktladung befindet sich eine *negative* Ladung nahe dem Cyclohexenteil des Retinalgerüstes, so daß eine Wechselwirkung zwischen Punktladung und Chromophor stattfinden kann. Die von uns untersuchten Modellverbindungen sollten wegen der externen *positiven* Ladung gegensätzliche Effekte zeigen. Unsere Befunde sind in Einklang mit dem Modell der externen Punktladung und stützen die Annahme, daß die Unterschiede in den C=C-Streckschwingungsfrequenzen von Bacteriorhodopsin und Sehpigmenten einschließlich der photochemischen Zwischenprodukte durch „through space“-Wechselwirkungen von Chromophor und externen negativen Ladungen zu stehen kommen.

Eingegangen am 4. Mai,
in veränderter Fassung am 28. Juni 1984 [Z 820]

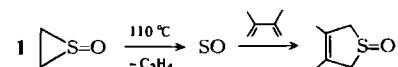
- [1] A. Lewis, J. Spoonhower, R. A. Bogomolni, R. H. Lozier, W. Stoeckenius, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **71** (1974) 4462; B. Aton, A. G. Doukas, R. H. Callender, B. Becher, T. G. Ebrey, *Biochemistry* **16** (1977) 2995; K. J. Rothschild, H. Marrero, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **79** (1982) 4045; K. Bagley, G. Dollinger, L. Eisenstein, A. K. Singh, L. Zimanzi, *ibid.* **79** (1982) 4972.
- [2] M. A. Marcus, A. Lewis, *Biochemistry* **17** (1978) 4722; R. Callender, B. Honig, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* **6** (1977) 33.
- [3] L. Rimai, D. Gill, J. L. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1353; L. Rimai, M. E. Heyde, D. Gill, *ibid.* **95** (1973) 4493; M. Heyde, D. Gill, R. Kilponen, L. Rimai, *ibid.* **93** (1971) 6776.

- [4] B. Honig, U. Dinur, K. Nakanishi, V. Balogh-Nair, M. A. Gavino, M. G. Motto, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7084; K. Nakanishi, V. Balogh-Nair, M. Arnaboldi, K. Tsujimoto, B. Honig, *ibid.* **102** (1980) 7915.
- [5] M. Sheves, T. Baasov, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1745.
- [6] M. Sheves, T. Baasov, N. Friedman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 77.
- [7] I. Tabushi, Y. Kuroda, K. Shimokawa, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4759; I. Tabushi, K. Shimokawa, *ibid.* **102** (1980) 5400.
- [8] P. E. Blatz, J. H. Mohler, *Biochemistry* **14** (1975) 2304; H. Kakitani, T. Kakitani, H. Rodman, B. Honig, R. Callender, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 3620.

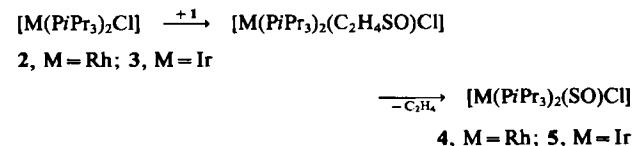
Stabilisierung von Schwefelmonoxid durch Koordination an Übergangsmetalle**

Von *Wolfdieter A. Schenk**, *Johanna Leißner* und *Christian Burschka*

Schwefelmonoxid, SO, ist eines der klassischen, instabilen kleinen Moleküle^[1,2]; wir berichten hier über seine Stabilisierung durch Einbau in Rhodium- und Iridiumkomplexe. Zwar sind Verbindungen mit einer SO-Brücke zwischen zwei^[3] und drei^[4] Metallzentren bekannt, doch sind sie, in Einklang mit ihrer Bildungsweise, eher als oxidierte Sulfidokomplexe anzusehen; die Konstitution zweier Komplexe mit terminalen SO-Liganden^[5,6] ist noch nicht zweifelsfrei geklärt. Komplexstabilisiertes S₂O und S₂O₂ erhält man durch Oxidation von [(diphos)₂IrS₂]⁰ (diphos = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)^[6,7].



Schwefelmonoxid kann in Lösung durch Thermolyse von Thiiran-S-oxid **1** erzeugt^[8] und z. B. mit 1,3-Dienen abgefangen werden^[9]. Wir haben SO-Komplexe durch Fragmentierung von **1** in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls hergestellt; SO wird bei seiner Entstehung stabilisiert^[5]. Setzt man die in Lösung leicht erhältlichen 14-Elektronen-Komplexe **2** und **3**^[10] bei –70 bzw. 0°C mit **1** um, so erhält man die tiefgrünen kristallinen Produkte **4** bzw. **5** (korrekte Elementaranalyse)^[11]. ³¹P-NMR-spektroskopisch konnten wir bei tiefer Temperatur instabile Zwischenprodukte nachweisen, bei denen es sich vermutlich um Addukte von **1** an die koordinativ ungesättigten Komplexe **2** und **3** handelt.



Nach spektroskopischen Untersuchungen (Tabelle 1) haben die neuen Verbindungen eine quadratisch-planare Struktur mit *trans*-Anordnung der sperrigen Phosphanliganden und gewinkelte M=S=O-Einheit. Bestätigt wird diese Vorstellung durch die Röntgen-Strukturanalyse des Iridium-Komplexes **5** (Abb. 1). Das Metallatom befindet sich in exakt planarer, nahezu quadratischer Umgebung [Abstand Ir-P 237.1(2), Ir-Cl und Ir-S 223.6(3) pm (Fehl-ordnung zwischen Cl und S in der Raumgruppe P2₁/c)].

- [*] Prof. Dr. W. A. Schenk, Dipl.-Chem. J. Leißner, Dr. C. Burschka
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
- [**] Diese Arbeit wurde von den Firmen Ciba-Geigy AG und Degussa AG sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.