

Ein neuer Faktor im Kampf des Lebens um Energie**

Bernhard Kräutler*

Chlorophylle · Cyanobakterien · Pigmente/
Farbstoffe · Photosynthese · Porphyrinoide

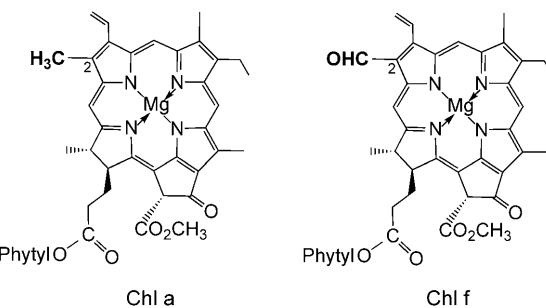
Wie sich Leben auf der Erde entwickelte, wie sich seine frühesten Formen weiter anpassten, welche globalen und lokalen Bedingungen und welche chemischen Voraussetzungen das Entstehen dieser frühen Lebensformen begünstigten, sind spannende wissenschaftliche Fragen (siehe z.B. Lit. [1]). Porphyrinoide Verbindungen, deren Ursprung für präbiotisch gehalten wird, könnten eine entscheidende Rolle in den frühen Entwicklungsstadien des Lebens gespielt haben.^[2,3] Diese Tetrapyrrole haben Strukturmotive, die eine Reihe lebenswichtiger Erfordernisse abdecken.^[3–5]

Paläobotanische Studien haben einige der am besten bekannten Formen des frühen Lebens ans Licht gebracht, die vor weit mehr als 3×10^9 Jahren (im frühen Präkambrium) vorhanden waren.^[6] Ein allgemein angenommenes Szenario geht dabei von einer ursprünglich „reduzierenden“ Umwelt aus, in der anaerobe archaische Lebensformen die Fähigkeit entwickelten, chemische Energie für das Leben von Zellen zu nutzen (siehe z.B. Lit. [7]). Schon bald – aus geologischer Sicht betrachtet – entwickelten sich daraus frühe photosynthetische Organismen, die schließlich eine globale Katastrophe auslösten: Die Sauerstoff erzeugende Photosynthese von Cyanobakterien^[6] führte zur Akkumulation von Sauerstoff, was – einer weit verbreiteten Ansicht nach – die Wende von einer reduzierenden zu einer oxidierenden Umwelt bewirkte.^[8] Dieser Wandel zu einer oxidierenden Atmosphäre entzog den anaeroben Organismen den Großteil ihres bisherigen Lebensraums auf der Erde, erweiterte aber auch die metabolische Basis der Biosphäre und eröffnete damit den Zugang zur Entwicklung höherer Lebensformen.^[6]

Der ausschlaggebende Motor für die weitere Entwicklung des Lebens wurde die Photosynthese, angetrieben von der effizienten Aufnahme und Umsetzung des Sonnenlichts. Die Nutzung des Sonnenlichts wurde dadurch zu einem Grundpfeiler der weiteren Evolution. Nun wurden Fähigkeiten lebensnotwendig, Sonnenlicht optimal zu absorbieren und umzuwandeln und sich den lokal oder jahreszeitlich bedingten Umweltverhältnissen anzupassen. Die partiell reduzier-

ten Porphyrinoide, die der breiten Gruppe der „Chlorophylle“ zugeordnet werden, spielten dabei wahrscheinlich eine bedeutende Rolle;^[4] sie haben heute eine zentrale Position unter den „Farbstoffen des Lebens“ errungen und werden als „sichtbarstes Zeichen des Lebens auf Erden“ betrachtet.^[4,9] Ihre biochemischen Funktionen hängen weitgehend von ihren ausgesprochen anpassungsfähigen optoelektronischen Eigenschaften ab.

Ein bemerkenswertes Chlorophyll mit bislang unerreicht rotverschobenen Absorptionsbanden wurde kürzlich von einem australisch-deutschen Forschungskonsortium entdeckt.^[10] Dieses Chlorophylllderivat wurde Chlorophyll f (Chlf) genannt^[10] (Schema 1), zur Unterscheidung von an-



Schema 1. Strukturformeln von Chlorophyll a (Chla)^[5] und Chlorophyll f (Chlf).^[10]

deren Chlorophylle, die als Chlorophyll a–e (Chla–e) bezeichnet werden. Chlf wurde in der Shark Bay (Westaustralien) in Stromatolithen entdeckt, den einzigartigen Biotopen für unterschiedliche Cyanobakterien.^[6,11] Chlf kam in einem fadenförmigen Cyanobakterium vor, das nur Chla und Chlf enthielt und unter Nah-Infrarotlicht (720 nm) kultiviert werden konnte.^[10]

Im Vergleich zu Porphyrinen weisen die Chromophore der dihydroporphyrinoiden Chlorophylle (Chle) und – noch markanter – jene der tetrahydroporphyrinoiden Bacteriochlorophylle (BChle, z.B. BChla) eine drastische Verschiebung und Verstärkung der Absorptionsbande im langwelligen Bereich des sichtbaren Lichts oder im nahen Infrarot auf (Abbildung 1). Diese Verschiebung zu größeren Wellenlängen ist insbesondere auf eine geringfügige Reduktion der Größe und der Symmetrie des konjugierten Porphyrin- π -Systems zurückzuführen.^[4] Infolgedessen eignen sich Chle und BChle deutlich besser als Porphyrine dazu, einen Großteil des

[*] Prof. Dr. B. Kräutler

Institut für Organische Chemie & Centre of Molecular Biosciences (CMBI)
Universität Innsbruck
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)
Fax: (+43) 512-507-2892
E-Mail: bernhard.kraeutler@uibk.ac.at

[**] Wir danken dem Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF, Projekt P-19596) für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

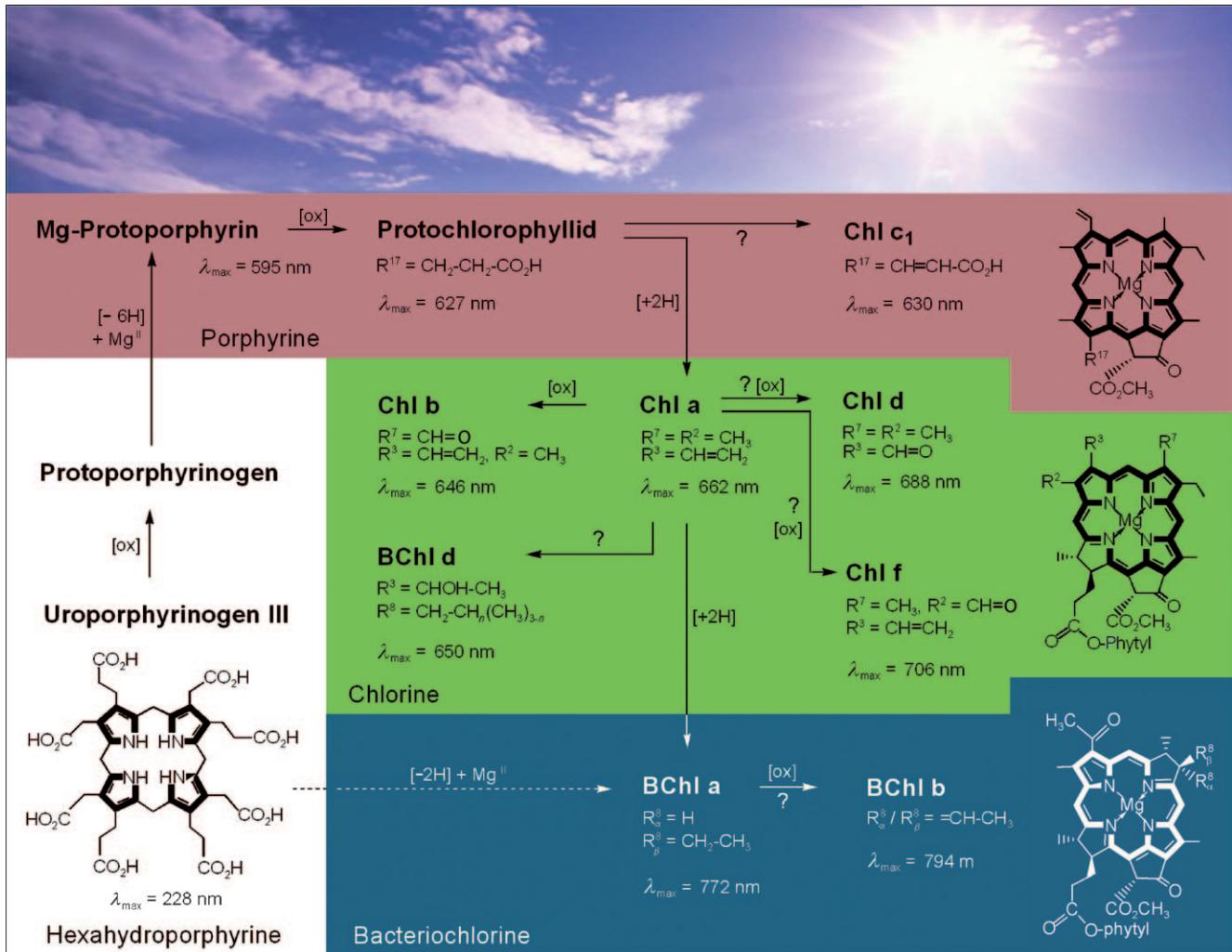


Abbildung 1. Die wichtigsten Porphyrinoide in der Photosynthese und Chlorophyll-Biosynthese: Die „echten“ Chle (Chla, Chlb, Chld und Chlf) wie auch BChld absorbieren rotes Light; sie sind 17,18-Dihydroporphyrine (Chlorine; grüne Sektion) und haben Absorptionsmaxima bei 650–700 nm. „Echte“ Bacteriochlorophylle, wie BChla und BChlb, absorbieren Sonnenlicht im nahen Infrarot; sie sind 7,8,17,18-Tetrahydroporphyrine (Bacteriochlorine; dunkelblaue Sektion) und haben Absorptionsmaxima bei 770–800 nm. Chlc, Protochlorophyllid und Mg-Protoporphyrin sind Porphyrine (rote Sektion) und haben Absorptionsmaxima bei 600–630 nm. Formale Absättigungsprozesse (oder Desaturationsprozesse) von Kernbereichen des porphyrinoiden Chromophors sind mit $[+n\text{H}]$ (oder mit $[-n\text{H}]$) symbolisiert, formale oxidative Umwandlungen in der Peripherie mit $[\text{ox}]$; ein gestrichelter Pfeil zeigt eine formale Strukturkorrelation an.

Sonnenlichts aufzufangen. Ihre Biosynthese in den frühen Entwicklungsabschnitten des Lebens ist noch nicht aufgeklärt.^[4c] In heutigen photosynthetischen Organismen werden die photoaktiven Chromophore der Chle und BChle über faszinierende Biosynthesepfade aus dem farblosen Tetrapyrrol Uroporphyrinogen III gebildet.^[4]

Photosynthetische Organismen haben gelernt, jeden einzelnen Teil der Struktur ihrer photoaktiven Chlorophylle zu nutzen. So haben sie Wege gefunden, die wichtigen Magnesium-Ionen einzubauen und die Chle durch zusätzliche geringfügige Veränderungen an der Peripherie des Makrocyclus den biologischen Bedürfnissen weiter anzupassen. Ein bekanntes Beispiel ist hier die Modifikation von Chla zu Chlb durch (enzymkatalysierte) Oxidation der Methylgruppe an C7 zu einer Formylgruppe,^[4d] was zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums bei größter Wellenlänge um 16 nm führt. (Abbildung 1).^[4b] Ein vergleichba-

rer, doch bathochromer Effekt von 26 nm findet sich in Chld, wo C3 eine Formylgruppe trägt.^[4b] Eine noch stärkere Verschiebung des Absorptionsmaximums kommt durch die Assoziation von zwei Chlorophyll-Molekülen zu „speziellen Paaren“ in den Photoreaktionszentren zustande.^[12] Die biologische Bedeutung der meisten dieser Strukturvariationen lässt sich durch die Notwendigkeit der Aufnahme von Sonnenlicht und seiner effizienten Umwandlung unter Erzeugung eines ladungsgtrennten Primärproduktes in der lebenden Zelle erklären. In jüngsten Synthesestudien wurden Modelle für Chlb und Chld hergestellt, die bestätigen, dass die Carbonylgruppen an C3, C7 und C13 entscheidende Beiträge zu den spezifischen photochemischen Eigenschaften der Chle liefern.^[13]

Das von Chen et al. isolierte Chlf wurde mithilfe wiederholter HPLC gereinigt und durch UV/Vis- und ¹H-NMR-Spektroskopie wie auch Massenspektrometrie charakteri-

siert.^[10] Eine Lösung von Chlf in Methanol wies eine Rekordverschiebung ihres langwelligsten Absorptionsmaximums zu 706 nm auf, während Fluoreszenz bei 722 nm beobachtet wurde. Gegenüber den Werten von Chla verschieben sich die beiden Maxima somit um über 40 nm zu einer größeren Wellenlänge.^[10] Anhand eines Ions bei m/z 906.218 im MALDI-TOF-Massenspektrum wurde die Summenformel als $C_{55}H_{70}N_4O_6Mg$ abgeleitet, wobei ein Fragment bei m/z 628.092 (Abspaltung von $C_{20}H_{40}$) auf eine Phytyleinheit schließen lässt. Die Gegenwart einer neuen Formylgruppe an C2 wurde aus einem Singulett im Tieffeldbereich des 1H -NMR-Spektrums sowie aus der Anordnung der drei weiteren (Methin-)Singulets abgeleitet (was durch Vergleich experimenteller und berechneter chemischer Verschiebungswerte untermauert wurde). Ebenfalls identifiziert wurde das Multiplett einer vorläufig der C3-Position zugeordneten Vinylgruppe. Berechnungen der optischen Eigenschaften mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) stützten den vorgeschlagenen neuen Chromophor von Chlf und ließen verschiedene andere Substituenten-Anordnungen als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Die berichteten experimentellen und berechneten Werte bilden somit eine solide Grundlage für den vorgeschlagenen Aufbau des Chromophors von Chlf. Von Chla würde sich Chlf allein durch den Austausch einer Methyl- gegen eine Formyl-Gruppe an C2 unterscheiden (Schema 1). Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um die Konstitution und die stereochemischen Aspekte der Struktur von Chlf vollständig abzusichern.

Eingehende 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen von Chlf und/oder präparative Arbeiten (siehe z.B. [13]) könnten durchaus hilfreich dabei sein, den vorliegenden Strukturvorschlag zu erhärten und speziell jene Bereiche strukturell abzusichern, über die derzeit noch keine Informationen vorhanden sind. Zwei weitere drängende Probleme, die noch zu klären sind, betreffen die funktionale Rolle von Chlf im Cyanobakterium sowie die Biosynthese von Chlf. Offenbar steigert die bathochromic Verschiebung der Absorptionsbande den Anteil an absorbiertem Sonnenlicht im Nah-Infrarotbereich. Dies könnte darauf hindeuten, dass Chlf eine Rolle als Lichtsammelpigment für Sonnenlicht spielt. Die Meeres-Stromatolithen, in denen Chlf entdeckt wurde, werden von mineralisierenden Kolonien unterschiedlicher Mikroorganismen bewohnt, unter denen die photosynthetisch aktiven Cyanobakterien eine herausragende Rolle spielen.^[11] Chlf und sein neuer Chromophor sind ein neues Indiz für die biologische Anpassung und Optimierung

dieser Bakterien im Kampf ums Überleben und ein Zeichen für den immerwährenden Bedarf des Lebens an Energie, die über die Photosynthese aus dem Sonnenlicht zu gewinnen ist.

Eingegangen am 22. November 2010
Online veröffentlicht am 22. Februar 2011

- [1] a) S. L. Miller, L. E. Orgel, *The Origins of Life on the Earth*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1974**; b) A. Eschenmoser, *Tetrahedron* **2007**, 63, 12821.
- [2] D. Mauzerall in *The Porphyrins*, Band II B (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 91.
- [3] A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 5.
- [4] a) *Advances in Photosynthesis and Respiration, Band 25: Chlorophylls and Bacteriochlorophylls* (Hrsg.: B. Grimm, R. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer), Springer, Dordrecht, **2006**; b) H. Scheer in *Advances in Photosynthesis and Respiration, Band 25: Chlorophylls and Bacteriochlorophylls* (Hrsg.: B. Grimm, R. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 1; c) A. W. D. Larkum in *Advances in Photosynthesis and Respiration, Band 25: Chlorophylls and Bacteriochlorophylls* (Hrsg.: B. Grimm, R. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 261; d) W. Rüdiger in *Advances in Photosynthesis and Respiration, Band 25: Chlorophylls and Bacteriochlorophylls* (Hrsg.: B. Grimm, R. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 189.
- [5] a) P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450*, 3. Aufl., Kluwer Academic, New York, **2004**; b) B. Kräutler, B. Jaun in *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 177.
- [6] T. N. Taylor, E. L. Taylor, M. Krings, *Paleobotany*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2009**.
- [7] R. K. Thauer, *Microbiology* **1998**, 144, 2377.
- [8] N. H. Sleep in *Biogeochemical Cycles of Elements, Metal Ions in Biological Systems, Band 43* (Hrsg.: A. Sigel, H. Sigel, R. K. O. Sigel), Taylor & Francis, **2005**, 49.
- [9] a) A. R. Battersby, *Nat. Prod. Rep.* **2000**, 17, 507; b) B. Kräutler, P. Matile, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 35.
- [10] M. Chen, M. Schliep, R. D. Willows, Z.-L. Cai, B. A. Neilan, H. Scheer, *Science* **2010**, 329, 1318.
- [11] R. P. Reid, P. T. Visscher, A. W. Decho, J. F. Stoltz, B. M. Bebout, C. Dupraz, L. G. Macintyre, H. W. Paerl, J. L. Pinckney, L. Prufert-Bebout, T. F. Steppe, D. J. DesMarais, *Nature* **2000**, 406, 989.
- [12] R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 848.
- [13] J. K. Laha, C. Muthiah, M. Taniguchi, B. E. McDowell, M. Ptaszek, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4092.