

**Stundenprotokoll vom Montag, 28. Oktober 2002**

Es fehlen: keine

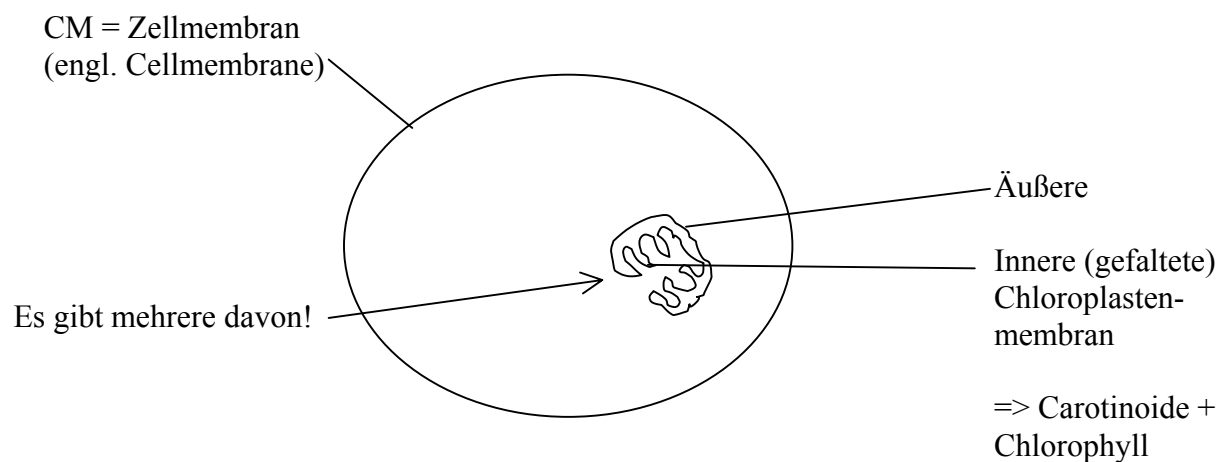
VB:	Lösungsmittel	Extraktfarbe	VD:
	Ethanol (Brennspiritus)	Blaugrün, Stark konz., Trüb	Gut gelöster Chlorophyllanteil, Kaum Carotinoide
	Aceton	Grün, Stark konz., Fluoreszierend	Sehr gut gelöster Chlorophyllanteil, Carotinoide gelöst
	Terpentin	Gelbgrün, Trüb	Schwach gelöster Chlorophyllanteil, Gut gelöster Carotinoidanteil

Zur VD:

Die Stoffe auf dem letzten Zettel („Carotinoide“ vom 24.10.02) sind wie im Text erklärt, durch die langen Kohlenwasserstoffketten lipidlösliche Stoffe bzw. Farbstoffe. Die Bindungsart zwischen dem Stoff und dem Lösungsmittel sind die Van-der-Waals-Bindungen. Bei unseren drei verwendeten Lösungsmitteln ist Terpentin (=Benzin) das geeignetestes Lösungsmittel für diese oben bzw. auf dem Zettel erwähnten Stoffe. Terpentin ist auch ein Kohlenwasserstoff und kann durch Van-der-Waals-Bindungen diese Farbstoffe, falls sie in den Blättern vorkommen, aus diesen herauslösen und müssten sich somit im Terpentinextrakt befinden.

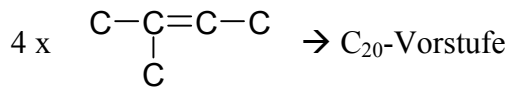
Beide Komponenten (= Chlorophyll und Carotinoide) müssen membrangebunden vorliegen (weil die Biomembran aus Lipiden aufgebaut ist): Pigmente der Photosynthese in den Chloroplastenmembranen (und ohne Chlorophyll in den Chromoplasten bei Blüten, d.h. nur Carotinoide vorhanden).

**Carotinoide** ist der Oberbegriff für Carotin, Chlorophyll und Xanthophylle. Die Endung „-oide“ bedeutet so viel wie „ähnlich“. Diese drei Stoffe ähneln sich alle Carotin, dem Grundstoff, von dem die anderen abgeleitet sind.

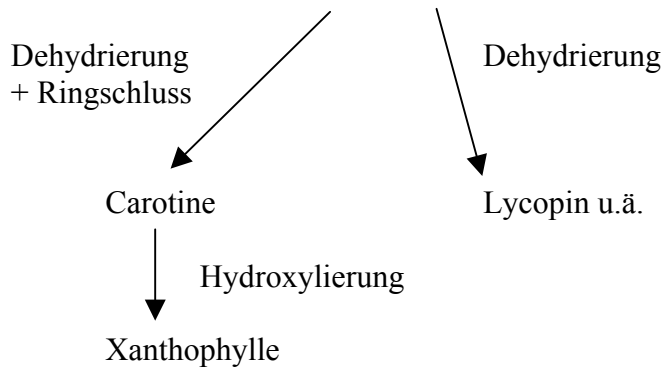


**Zur Biosynthese der Carotinoide:** (Biosynthese = Herstellung)

Aufbau aus Isopren-Einheiten (Iso, weil verzweigt)



2 x C<sub>20</sub>-Vorstufen → C<sub>40</sub>-Vorstufe (Phytoen)



Zwei gleiche Moleküle (C<sub>20</sub>-Vorstufe) werden jeweils am gleichen Ende zu einem Phytoen zusammengefügt. Am Ende findet ein Ringschluss zum β-Carotin statt.

**Zettel 1: „Pigmentzusammensetzung“****Zum Zettel: Funktion der Pigmentschichten**

Die einzelnen Pigmentschichten absorbieren verschiedene Wellenlängen damit ein möglichst großes Wellenlängenspektrum absorbiert wird. Im weißen Licht ist die Farbe Gelb ziemlich intensiv gegenüber den anderen Farben. Wenn Chlorophyll nur Rot und Blau absorbieren würde, wäre die Verwendung des Lichtes schlecht. Gerade diese beiden Farben befinden sich im Spektrum jeweils am Rand und wie bei einem Regenbogen ersichtlich, nimmt die Lichtintensität der Farben zu den Rändern ab, dort sind die Farben dunkler als in der Mitte des Regenbogens.

Die Pflanzen haben folgenden Trick zur Mehrverwertung des Lichtes bedient. Vor dem eigentlichen Reaktionszentrum (vgl. Zettel, Abb.2) befinden sich viele verschiedene Pigmentschichten. Man entnimmt z.B. folgende Angabe:

Chlorophyll a 670

Diese Schicht absorbiert eine Wellenlänge von 670 nm. Darunter und darüber befinden sich weitere Schichten, die jeweils eine andere Wellenlänge absorbieren. Jedoch ist das Spektrum nicht sehr groß von 660 – 720 nm. Hier kommen die Carotine zum Einsatz.

Sie absorbieren noch kurzwelligeres Licht, welches energetisch höher ist. Elektronen werden auf ein höheres Orbital angeregt und fallen über Zwischenschritte zurück. Beim Zurückfallen der Elektronen auf ihr ursprüngliches Energieniveau wird die überschüssige Energie in Schwingungen, d.h. kinetische Energie oder in Wärme umgewandelt. Durch diese kleine Energiedifferenz werden dann die benachbarten Chlorophylle angeregt, die wiederum ihre Nachbarmoleküle mit immer weniger Energie anregen.

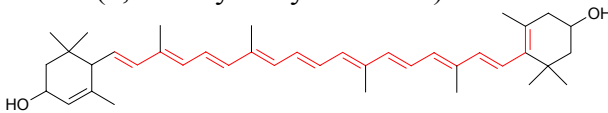
So absorbiert gelbes Carotin blaues Licht, welches sehr energiereich ist. Dieses Licht wird dann z.B. als Schwingungen mit weniger Energie an die unteren Schichte weitergeben, die diese Schwingung absorbieren (ihre Elektronen werden angeregt und fallen über

Zwischenschritte zurück) und Schwingungen mit noch weniger Energie an die weiter unten liegenden Schichten abgeben. So verringert sich die Energie von Schicht zu Schicht bis ganz unten dann nur noch eine ganz bestimmte Energielage ankommt, welches dann dunkelrotes Licht mit einer Wellenlänge von 720 nm entspricht.

So wird ein viel größeres Lichtspektrum zur Photosynthese verwendet. Man muss sich vorstellen, dass Licht mit allen Wellenlängen auf das Blatt trifft und diese durch die vielen Schichten alle zu einem Licht mit einer einzigen Wellenlänge umgewandelt werden, die dann benutzt werden kann.

### Lutein

- Lutein (3,3'-Dihydroxy- $\alpha$ -carotin)



- Absorptionsbereich von 400-500 nm
- Absorptionsmaxima bei 421, 446 und 475 nm.

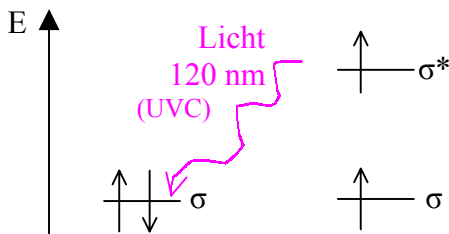
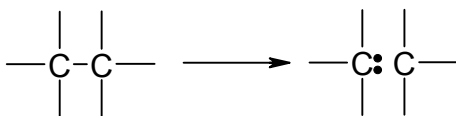
Warum hat Lutein drei Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich?

Wir untersuchen den Stoff als Farbstoff:

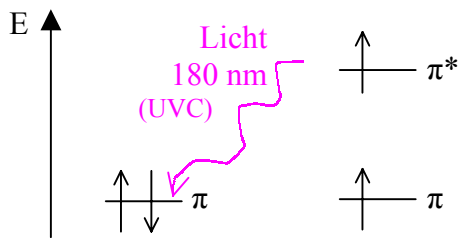
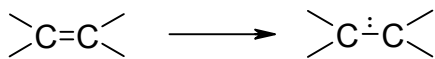
- Chromogen: Alles zusammen, das gesamte Pigment.
- **Chromophor**: 10 konjugierte Doppelbindungen, bestehen aus der „Zickzackkette“ plus die eine Doppelbindung rechts.
- OH-Gruppen: können nicht als Auxo-/Antiauxochrome wirken (+/-M-Effekt), weil keine Konjugation möglich ist. Sie sitzen nicht am delokalisierten System.
- +/-I-Effekt: möglich, hier immer +I-Effekt, weil Lutein ein Kohlenwasserstoff ist, es sind nur C-H-Bindungen vorhanden, wobei die Wasserstoffe die Elektronendichte im Chromophor leicht erhöhen.

Zur Absorption der Carotinoide:

- Einfachbindung

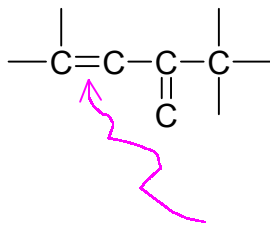


- Isolierte Doppelbindung



(UVC wird in der Ozonschicht benötigt, um molekularen Sauerstoff  $\text{O}_2$  in atomaren Sauerstoff  $2 \text{O}$  zu spalten.)

- Konjugierte Doppelbindung

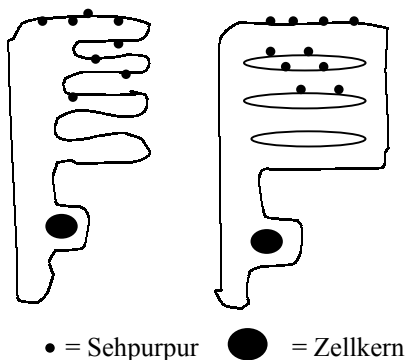


217 nm für  $\pi \rightarrow \pi^*$  (HOMO  $\rightarrow$  LUMO)

- 3 konjugierte Doppelbindungen: 275 nm (UVB)
- 4 konjugierte Doppelbindungen: 300 nm (UVB)
- 5 konjugierte Doppelbindungen: 335 nm (UVB, fast UVA), z.B. Vitamin A = Retinol

Die Pflanzen stellen aus den Isopren-Einheiten die  $\text{C}_{20}$ -Vorstufen her. Diese setzen sie zum Phytoen ( $\text{C}_{40}$ -Vorstufe) zusammen und später wird daraus Carotin. Dieses nehmen wir Menschen z.B. in Karotten auf. In unserem Körper spalten wir das Carotin durch ein Enzym wieder in zwei  $\text{C}_{20}$ -Vorstufen, welche wir dann weiter zerlegen und dadurch das Sehpurpur erhalten.

### Zettel 2: „Chemische Reaktionen beim Sehen von Farbe“



Das Sehpurpur befindet sich in einem Eiweiß, welches sich auf der Zellmembran befindet. Dies entspricht dem Aufbau wie bei der Pflanze, wo die Farbstoffe in die Chloroplastenmembran eingelagert sind.

Von diesen Eiweißen gibt es vier verschiedene, die für das Sehen zuständig sind:

1. Schwarz-Weiß (hell/dunkel)-Sehen
2. Rot-Empfindlichkeit
3. Grün-Empfindlichkeit
4. Blau-Empfindlichkeit

Die Eiweiße für die Unterscheidung der Farben befinden sich auf dem rechten Zelltyp (mit geschlossenen Kammern). Diese Zellen sind die Rezeptoren und leiten Impulse an den sich unten anschließenden Sehnerv an das Gehirn weiter.

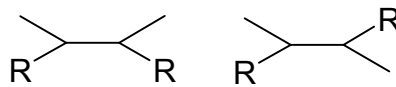
Die Eiweiße für Rot und Grün sind sich in ihrer Primärstruktur fast gleich. Die Abfolge der Aminosäuren (Bausteine von Proteinen) unterscheidet sich nur gering. Bei Rot-Grün-Blinden gibt es nur eine Mischform aus beiden Eiweißen, so dass diese Menschen Rot und Grün nicht unterscheiden können.

Das Eiweiß (Rhodopsin, vgl. Zettel 2, Abb. 18.2.) ist in seiner Dunkelform im Eiweiß Opsin eingespannt. Das Farbstoffmolekül (Retinal) im Rhodopsin ist geknickt und zwar am  $C_{(4)}$  (vom Sauerstoff gezählt). Es wird im Opsin durch Van-der-Waals-Bindungen stabil gehalten bis Licht einfällt. Bei dem Sauerstoff werden wohl Wasserstoffbrückenbindungen zum Opsin vorhanden sein, d.h. dort hat Opsin polare Aminosäuren.

Sobald Licht einfällt (nächster Schritt), streckt sich das Molekül nach All-trans-Retinal.

Durch das Licht werden  $\pi$ -Elektronen an der Knickstelle angeregt und in diesem angeregten Zustand, befindet sich ein Elektron im bindenden und eins im antibindenden Zustand, so dass die Doppelbindung zu einer Einfachbindung wird (vgl. Seite 4, oben). Einfachbindungen kann man im Gegensatz zu Doppelbindungen verdrehen und so kommt es, dass aus einer cis-Form, eine trans-Form erreicht wird.

### Cis & Trans



links: cis, rechts: trans

Bei der cis-Form befinden sich beide Substituenten auf der gleichen Seite, in der trans-Form befinden sich die beiden Substituenten auf unterschiedlichen Seiten einer Bindung.