

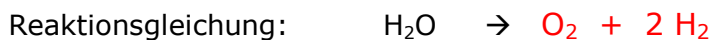
Die Primärreaktion der Photosynthese

1. Energetische Betrachtungen

Wie ist es energetisch möglich, dass das so energiearme und stabile Wassermolekül in der Primärreaktion der Photosynthese zu Sauerstoff oxidiert wird? Diese Frage werden wir mit den nachfolgenden Betrachtungen und Versuchen beantworten

Wie wir wissen, gelangen Elektronen des mesomeren Systems von Chlorophyll durch Absorption von Licht in ein höheres Energieniveau, und werden anschliessend unter Verhinderung der Rekombination wegtransportiert. Diese Elektronen müssen ersetzt werden - und zwar, indem Sauerstoffatomen von H₂O-Molekülen Elektronen entrissen werden, wobei sich diese Sauerstoffatome zu O₂-Molekülen verbinden.

Rechnen wir mal aus, wie energiereich das Licht sein muss - d.h. wie gross die Wellenlänge des Lichtes maximal sein darf, um Wasser auf diese Weise unter Bildung von Wasserstoff in einem Schritt zu Sauerstoff zu oxidieren:



Reaktionsenthalpie in J/Formelumsatz:

$$\Delta H = \sum \Delta H_f^\circ (\text{Prod.}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{Ed.}) = - 572'000 \text{ J/Formelumsatz}$$

Jetzt berechnen wir die für die Oxidation erforderliche Wellenlänge pro O₂-Molekül:
(Achtung: Das oben berechnete ΔH bezieht sich auf ein mol O₂-Moleküle)

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta H(\text{pro O}_2\text{-Molekül})} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{\frac{572000}{6.02 \cdot 10^{23}}} = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 210 \text{ nm}$$

h: Planck'sches Wirkungsquant: $6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ c : Lichtgeschwindigkeit: $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Bei der Interpretation dieses Ergebnisses ist zu berücksichtigen:

1. Es gibt Energieverluste bei der Übertragung des Elektrons im Antennenkomplex.
2. Die maximale experimentale Wellenlänge des Photosystems II ist 680 nm

Schlussfolgerung:

Die Wellenlänge 210 nm liegt nicht im sichtbaren Lichtspektrums, sondern im UV-Bereich. Die Energie des sichtbaren Sonnenlicht ist deshalb zu klein, um Wasser in einem Schritt zu oxidieren.

2. Die Vielfalt der Mangan-Ionen

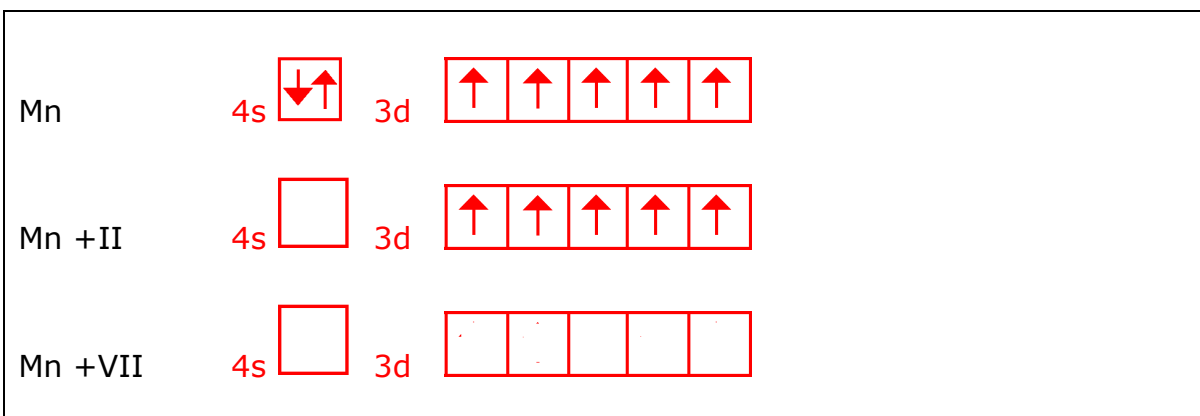
Nebengruppenmetalle können unter Beteiligung der d-Elektronen meist mehrere, verschieden geladene, Ionen bilden. Aus diesem Grund muss bei den Namen der Nebengruppenmetall-Salze die Ladung des Metall-Kations angegeben werden (z.B. Eisen (III) oxid).

Das Element Mangan ist diesbezüglich besonders vielseitig. Es kommt neben der elementaren Form in allen Oxidationsstufen von +II bis +VII vor. Die stabilste Form ist dabei das zweifach positiv geladene Mn^{2+} -Ion, in der die beiden Valenzelektronen der s-Unterschale abgegeben wurden.

In Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) weist Mangan die höchste Oxidationsstufe VII auf. In dieser Form hat das Mangan-Ion eine starke Tendenz, Elektronen aufzunehmen und wird deshalb häufig als Oxidationsmittel verwendet.

Aufgabe

Zeichnen Sie in der Kästchenschreibweise die Elektronenkonfiguration von Mangan in der elementaren Form, sowie in der Oxidationsstufe II und VII



Bevor wir den Zusammenhang zwischen der Vielfältigkeit der Mangan-Ionen und der Primärreaktion der Photosynthese betrachten, werden Sie im Folgenden einige Oxidationsstufen in der Praxis kennen lernen.

Praktikum: Oxidationsstufen des Mangans

Achtung: Halten Sie bitte die folgende Reihenfolge ein:

1. Geben Sie mit einer Pasteurpipette je 6 Tropfen der KMnO_4 -Lösung in vier nebeneinander liegende Mulden der Glas-Tüpfelplatte
2. Mulde 1 dient zur Farbkontrolle
3. Geben Sie gemäss Schema 4 Tropfen NaOH -Lösung zur zweite Mulde, und mischen Sie die beiden Flüssigkeiten mit dem Glasstab. Reinigen Sie den Glasstab danach!
4. Geben Sie 3 Tropfen H_2SO_4 -Lösung zur vierten Mulde, und mischen Sie wiederum mit dem Glasstab. Der Glasstab muss vorher gereinigt werden!
5. Geben Sie 6 Tropfen NaHSO_3 -Lösung in die zweite, dritte und vierte Mulde, mischen Sie wiederum, und beobachten/notieren Sie Farbveränderung.

Substanz	Mulde 1	Mulde 2	Mulde 3	Mulde 4
1. KMnO_4 -Lösung	6 Tropfen	6 Tropfen	6 Tropfen	6 Tropfen
2. NaOH -Lösung		4 Tropfen		
3. H_2SO_4 -Lösung				3 Tropfen
4. NaHSO_3 -Lösung		6 Tropfen	6 Tropfen	6 Tropfen
Farbe(n)	violett	grün	brauner Niederschlag	schwach rosa
PH-Wert (neutral, sauer oder basisch)	neutral	basisch	neutral	sauer

Auswertung

Identifizieren sie die gebildeten Produkte gemäss folgendem Farbschlüssel:

MnO_4^-	Mn (VII)	violett
MnO_4^{2-}	Mn (VI)	in Wasser gelöst: dunkelgrün
MnO_2	Mn (IV)	brauner unlöslicher Niederschlag
Mn^{2+}	Mn(II)	in Wasser gelöst schwach rosa

Mulde 2

Edukt	Produkt	Oxidationszahl von Mn	Oxidationszahl von S	pH-Wert
MnO_4^-	$\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$	VII --> VI	IV --> VI	basisch
$2 \text{MnO}_4^- + 2 \text{OH}^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$				

Mulde 3

Edukt	Produkt	Oxidationszahl von Mn	Oxidationszahl von S	pH-Wert
MnO_4^-	$\text{MnO}_2(\text{s})$	VII --> IV	IV --> VI	neutral
$2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{HSO}_3^- \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 3 \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$				

Mulde 4

Edukt	Produkt	Oxidationszahl von Mn	Oxidationszahl von S	pH-Wert
MnO_4^-	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	VII → II	IV → VI	sauer
$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$				

NB: Bei allen Reaktionen werden Wassermoleküle und Sulfat-Ionen gebildet

3. Mangan-Ionen und die Photosynthese

Im ersten Kapitel haben wir gesehen, dass die Energie von sichtbarem Licht zu gering ist, um Wasser in einem Schritt zu oxidieren.

Im zweiten Kapitel haben wir gesehen, dass Mangan in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen kann. Dabei ist die Tendenz, Elektronen aufzunehmen, um so grösser, je

grösser die Oxidationszahl ist kleiner die Oxidationszahl ist

(bitte kreuzen Sie die richtige Antwort an).

Aufgabe

Wenn Chlorophyll Licht absorbiert, wird ein Elektron des mesomeren Systems angeregt und verlässt das Photosystem II. Die Lichtenergie ist dabei zu klein, um Wasser direkt Elektronen zu entreissen.

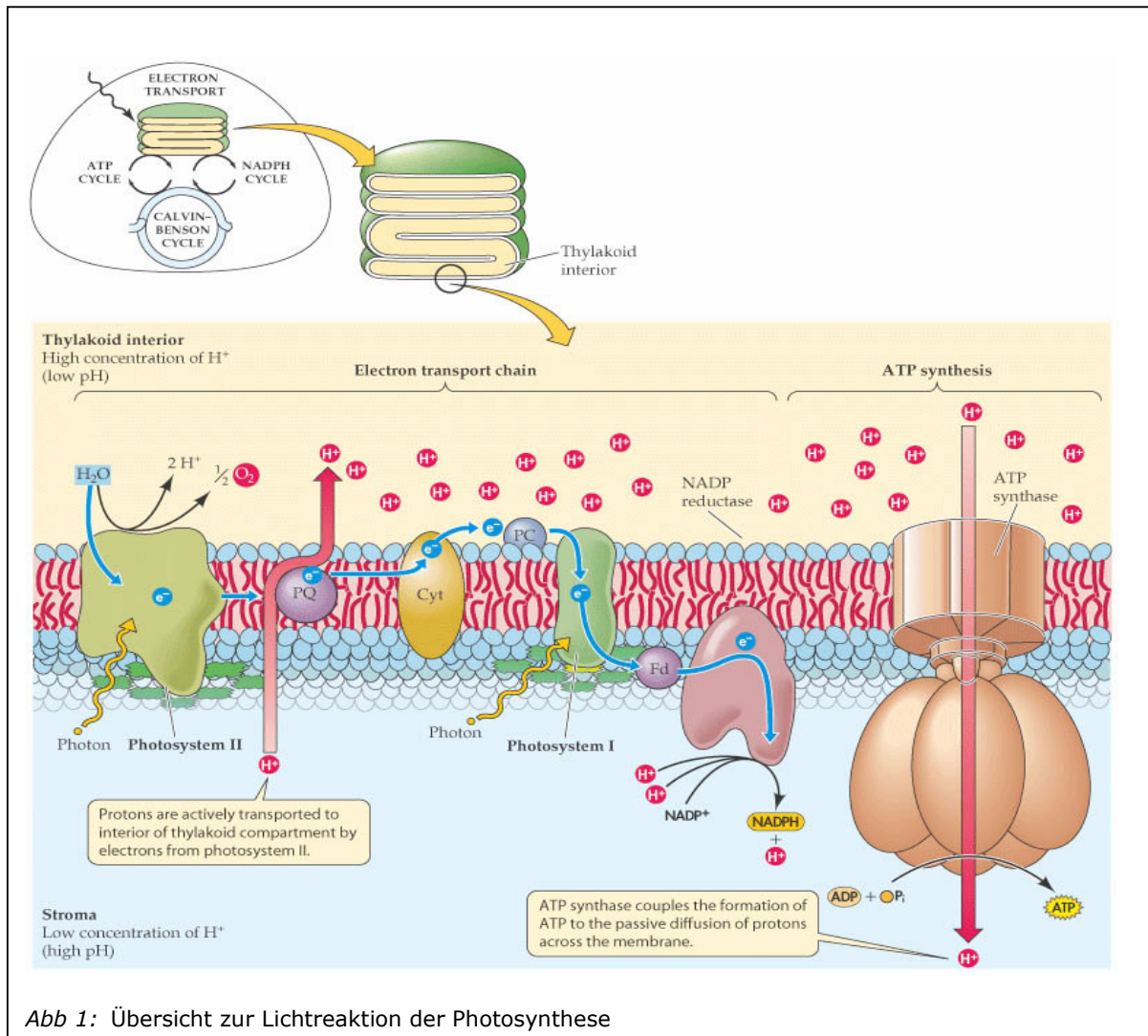
An dieser Stelle werden Mangan-Ionen bedeutsam. Sie spielen gewissermassen eine Vermittlerrolle zwischen dem Photosystem II, dessen fehlende Elektronen ersetzt werden müssen, und Wassermolekülen, welche die Elektronen letztlich liefern.

Stellen Sie eine Vermutung an, wie es mit Hilfe von Mangan-Ionen letztlich gelingen kann, den grossen „Elektronensog“ zu erzeugen, der notwendig ist, um Wasser die Elektronen zu entreissen (In der Fachsprache wird „Elektronensog“ auch *Oxidationspotential* genannt)

Mehrere Mangan-Ionen liefern schrittweise die Elektronen, die notwendig sind, um die Elektronen, die das PS II verlassen, zu ersetzen. Dabei erhöht sich jedes Mal die Oxidationszahl, bis das Oxidationspotential genügend gross ist, um Wasser die Elektronen zu entreissen. Dabei entsteht aus zwei Wassermolekülen ein Molekül Sauerstoff.

Mechanismus der Primärreaktion

Bevor wir uns der detaillierten Mechanismus der Oxidation von Wasser zuwenden, hier noch einmal eine Übersicht der Vorgänge bei der Lichtreaktion:



Bei dieser Gelegenheit wenden wir unsere Aufmerksamkeit kurz dem Weitertransport des angeregten Chlorophyll-Elektronen- und damit dem Mechanismus der Ladungstrennung bei der Photosynthese zu:

Nach der Anregung gelangt das Chlorophyll-Elektron zu einem nahe gelegenen, mit dem Photosystem II verbundenen Transportmolekül (Plastochinon).

Warum muss der Abstand zum ersten gebundenen Transportmolekül klein sein?

Damit die Übertragung des Elektrons möglichst schnell geschieht. Damit wird die Wahrscheinlichkeit der Rekombination erniedrigt.

Anschliessend wird das Elektron auf ein Plastochinon übertragen, das frei beweglich ist und zum Cytochrom weiter diffundiert

Warum ist das Transportmolekül frei beweglich?

Wenn das Plastochinon wegdiffundiert, ist die Rekombination nicht mehr möglich.

Nun aber zurück zu den Mangan-Ionen: In Abb. 2 auf der nächsten Seite sehen Sie eine Darstellung des Manganzentrums, das sich zwischen dem Photosystem II und zwei Wassermolekülen als Elektronenlieferanten befindet. Überprüfen Sie jetzt Ihre Vermutung zur Bedeutung der Mangan-Ionen für die Photosynthese und korrigieren Sie sie hier (falls nötig):

Die Vermutung war richtig: Die Mangan-Ionen spielen gewissermassen die Rolle der „Bank“, welche dem Photosystem II Elektronen „ausleiht“.

Wenn der „Mangan-Cluster“ 4 Elektronen abgegeben hat, ist der Elektronensog auf die zwei gebundenen Wassermoleküle so gross geworden, dass sie sich zu einem Molekül O_2 verbinden und wegdiffundieren.

Anschliessend werden wieder zwei neue Wassermoleküle an den Cluster gebunden, sodass der Vorgang von neuem beginnen kann.

Mit jedem Elektron, das abgegeben wird, wird auch ein H^+ (Proton) frei, das durch die ATPase diffundiert, wodurch ATP gebildet wird (Energiespeicherung)

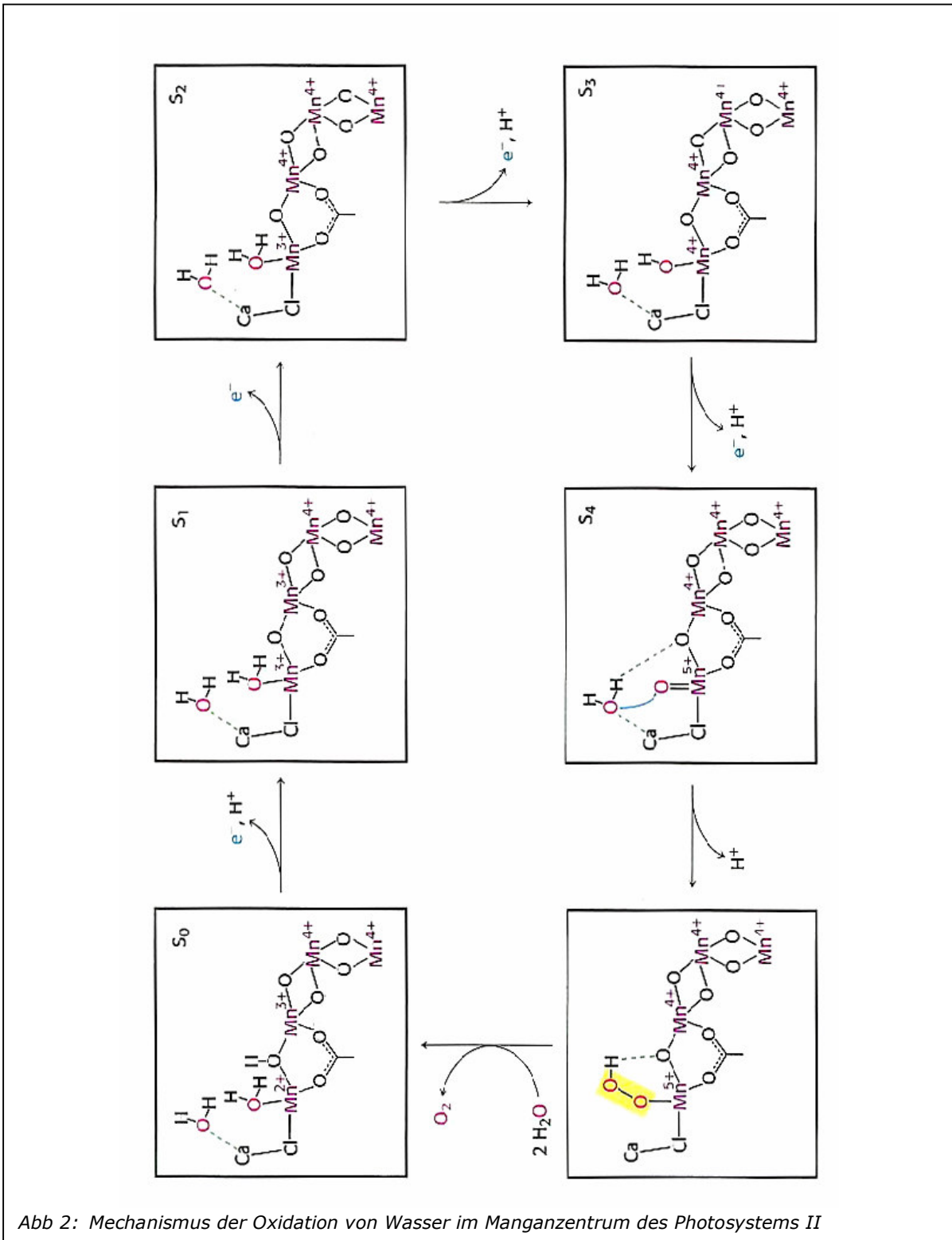


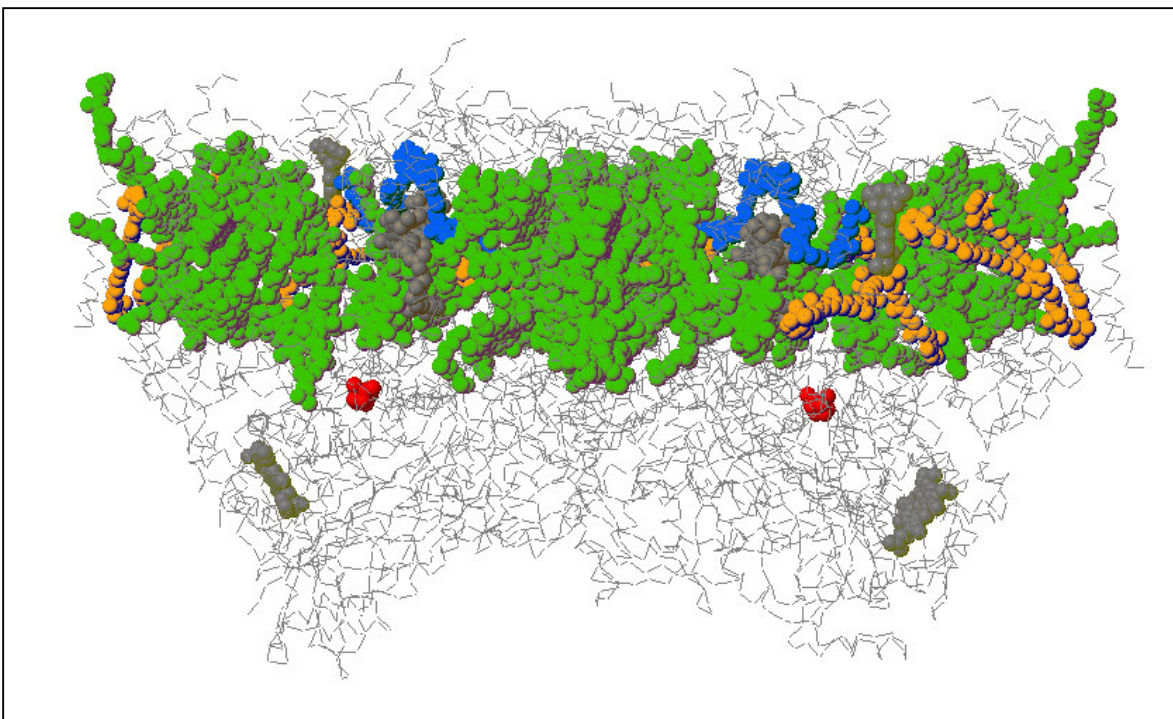
Abb 2: Mechanismus der Oxidation von Wasser im Manganzentrum des Photosystems II

Um auch eine räumliche Vorstellung dieser Vorgänge zu erhalten, werden Sie jetzt ein dreidimensionales Modell des Photosystems II erkunden. Besuchen Sie dazu die folgende Website

[http://employees.csbsju.edu/hjakubowski/Jmol/Photosystem%20II/Photosystem II%20.htm](http://employees.csbsju.edu/hjakubowski/Jmol/Photosystem%20II/Photosystem%20II%20.htm)

Aufgabe:

Färben Sie im untenstehenden Screenshot die einzelnen Bestandteile mit den Farben in untenstehender Beschriftung ein¹.



Chlorophyll	: Grün
Beta-Carotin:	: Orange
Mangan-Komplex (auch OEC: Oxygen evolving vcomplex)	: Rot
Plastochinon	: Blau

¹ Es handelt sich dabei um ein Dimer, d.h. alle Bestandteile sind doppelt vorhanden.