

金属叶绿素 a 配位结构的研究*

洪法水^{1)**} 魏正贵²⁾ 赵贵文²⁾ 陶 冶³⁾ 胡天斗³⁾ 刘 涛³⁾ 谢亚宁³⁾

(¹⁾ 苏州大学生物系, 苏州 215151; ²⁾ 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026;

³⁾ 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039)

摘要 在丙酮溶液中合成得到镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a 和铜-叶绿素 a 复合物, 并研究了它们的紫外可见光谱 (UV-Vis)、Fourier 红外光谱 (FT-IR) 和 EXAFS 结构. 镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a 和铜-叶绿素 a 的 UV-Vis 谱、FT-IR 谱与叶绿素 a (含镁) 的光谱性质相似, 但与脱镁叶绿素 a 的光谱性质差异很大. 证明了 La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Cu^{2+} 已配位到脱镁叶绿素的卟啉环上, 形成了镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a 和铜-叶绿素 a 复合物. 通过扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS) 研究表明: 合成镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a 具有双层夹心结构, La (III)、 Sm (III) 夹于两个卟啉环之间, 与上下卟啉环上共八个 N 原子配位, La-N 平均键长 0.261 nm, Sm-N 平均键长 0.243 nm, 而铜-叶绿素 a 的 EXAFS 表明为一单层结构, Cu (II) 与卟啉环中的四个 N 原子配位, Cu-N 平均键长 0.197 nm. 元素分析也证明镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a 为双层结构, 铜-叶绿素 a 为单层结构.

关键词 金属叶绿素 a, EXAFS, 分子结构

学科分类号 O614

已有研究证明, 稀土元素能明显促进植物叶绿素的形成, 增加叶绿素的含量, 提高光系统 I、光系统 II 的活性, 增强光合作用^[1~3]. 但稀土元素与光合作用关系的作用机理仍不清楚. 李赛君等^[4,5]在甲醇和醋酸溶液中合成得到翠绿色的叶绿素镧复合物, 研究了它的紫外可见光谱 (UV-Vis)、Fourier 红外光谱 (FT-IR) 和磁圆二色光谱 (MCD). 结果表明叶绿素镧的 UV-Vis 谱、FT-IR 谱与其他金属叶绿素如叶绿素锌、叶绿素铜、叶绿素 (含镁) 的光谱极为相似, 而与脱镁叶绿素的光谱性质差别很大. 证明了镧离子已配位到叶绿素的卟啉环上, 形成了叶绿素镧复合物. 叶绿素镧的 MCD 谱与单层结构的金属叶绿素谱带特征相似, 而与双层结构的叶绿素二聚体、夹心稀土卟啉化合物不同, 从而推断叶绿素镧的几何结构可能为单层结构.

我们发现了来自稀土矿区的铁芒萁叶绿素上结合有较多的稀土元素, 并用扩展 X 射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 研究了含镧、钐的叶绿素的配位结构, 推测为双层夹心结构^[6,7]. 接着又在实验室成功地合成了镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a 复合物, 研究了它们的谱学特性和 EXAFS 结构, 推测也为双层夹心结构^[8,9]. 为了进一步研究轻稀土叶绿素的结构和其他过渡金属叶绿素结构的差异, 本文同时成功合成了绿色的镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a

和铜叶绿素 a 复合物, 并研究了它们的光谱学特征. 本文之所以选择铜是由于北京的 EXAFS 站目前尚不能探测叶绿素中的镁信息 (因镁的 K 边能级激发电势太低), 而铜离子的半径 (67 pm) 又与镁离子的半径相似 (72 pm), 且铜的 K 边能级激发电势较高, EXAFS 可探测出其信号, 因此, 利用 EXAFS 测定铜叶绿素 a 中的铜的配位信息也可以反映叶绿素中的镁的配位信息, 以便比较稀土叶绿素 a 中稀土的配位信息. 本文的这些研究旨在进一步证明在植物体内外稀土元素与叶绿素的作用机理.

1 材料与方法

1.1 试剂

La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 CuO 纯度为 99.99%; 丙酮, 石油醚, HClO_4 、 HCl 均为分析纯. 微晶纤维素由上海第二试剂厂进口分装.

1.2 仪器

UV-160 岛津紫外可见分光光度计; Nicolet Magna IR 750 Fourier 红外光谱仪; 荧光 X 射线测

* 国家自然科学基金资助项目 (29805003).

** 通讯联系人.

Tel: 0512-5391335, E-mail: HongFSh_cn@sina.com

收稿日期: 2000-06-20, 接受日期: 2000-08-23

定义.

1.3 叶绿素 a 的提取与纯化

叶绿素 a 用丙酮: 乙醇 (1: 1) 混合液从新鲜菠菜中提取, 然后经微晶纤维素色层柱, 按前文及文献 [10, 11] 等方法分离.

1.4 脱镁叶绿素的制备

将叶绿素 a、b 在 0.1 mol/L HCl 和丙酮溶液中作用 4 h, 然后加入石油醚, 并用双蒸水洗 5 次, 石油醚色素在 75℃ 水浴下蒸馏浓缩、干燥. 用原子吸收分光光度计测定叶绿素 a、b、脱镁叶绿素 a、b 及脱镁叶绿素 a、b 洗脱液中的镁含量, 以鉴定脱镁是否彻底.

1.5 镧、钐-叶绿素 a 及铜-叶绿素 a 的合成

称取 La、Sm、Cu 的氧化物在 HClO₄ 中溶解后, 于电热板上赶酸至近干, 用丙酮配制成 0.2 mmol/L 的溶液. 用脱镁叶绿素 a 的丙酮溶液和 La (ClO₄)₃、Sm (ClO₄)₃、Cu (ClO₄)₂ 的丙酮溶液, 以 1: 5 摩尔比混合, 在 60℃ 恒温水浴中反应, 5 h 后得到绿色的镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a、铜-叶绿素 a. 然后加入石油醚, 并用双蒸水洗 5 次, 在 75℃ 水浴下蒸馏浓缩, 干燥.

1.6 光谱测定

用 UV-Vis、FT-IR 测定叶绿素 a、脱镁叶绿素 a、镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a、铜-叶绿素 a 的紫外可见吸收光谱、红外光谱.

1.7 荧光扩展 X 射线吸收精细结构测定

用荧光扩展 X 射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 表征镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a、铜-叶绿素 a 的结构. EXAFS 在北京同步辐射实验室 4W1B 束线 XAFS 站上测量, 储存环能量 2.2 GeV, 单色器为双晶 Si (III), 电流强度在 40 到 80 mA 之间, 荧光法探测 La、Sm 的 L III 边和 Cu 的 K 边 EXAFS 信号 (La、Sm 的 L III 边为 5 849、6 721 eV, Cu 的 K 边为 8 980 eV, 相应荧光能量约为 5.6 KeV), 荧光电离室探测器充 Ar, 采用 Cr 滤波片. 数据处理采用 EXBACK 程序扣除背底, 得 EXAFS 的振荡信号. 径向分布函数由 EXAFS 振荡经傅立叶变换获得, 未经相移校正, $\Delta K = 2.3 \sim 10.3 \text{ \AA}^{-1}$, K^3 权重. 数据分析采用 EXCURV 92 程序. 相移计算采用 Hedin-Lundqvist 交换势. 分子结构模型由 Cerious2 分子模拟软件得到 (Molecular Simulation Incorporation). 由于 La、Sm 与卟啉环不共面, 拟

合时没有考虑多重散射效应.

1.8 合成叶绿素 a 的元素分析

将合成得到的镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a、铜-叶绿素 a 用 240C 元素分析仪 (美国 PE 公司) 进行元素分析.

2 结果与分析

2.1 UV-Vis 谱

由 UV-Vis 谱可见, 镧-叶绿素 a、钐-叶绿素 a、铜-叶绿素 a 与叶绿素 a 的吸收光谱很相似, 即在 400~ 440 nm 间有很强的 Soret 吸收带, 而在 650~ 670 nm 有较强的 Q 带. 但从表 1 Soret 带与 Q 带的相对强度比较看出, 对于叶绿素 a, Soret 带强度是 Q 带的 1.22 倍, 而镧-叶绿素 a Soret 带强度是 Q 带的 2.33 倍, 钐-叶绿素 a Soret 带强度是 Q 带的 2.26 倍, 铜-叶绿素 a Soret 带强度是 Q 带的 3 倍. 据此可知, 稀土和铜叶绿素 a 对近紫外光比叶绿素 a 有更强的吸收能力, 并发生一定的紫移. 这一结果与李赛君^[4, 5]、高小霞^[12]、杨俊林^[13]等的结果一致.

脱镁叶绿素 a 的吸收光谱与稀土叶绿素 a、叶绿素 a 的吸收光谱在 Soret 带有很大差异 (表 1), 表现为 Soret 带紫移 10~ 20 nm, 而 Q 带相近; 与铜叶绿素 a 的吸收光谱在 Soret 带和 Q 带都有很大差异 (表 1), 表现为 Soret 带紫移 8 nm, 而 Q 带红移 13 nm.

Table 1 UV-Vis results of rare earth chlorophyll a, cuprum chlorophyll a, standard chlorophyll a and pheophytin a

$\lambda_{\text{mix}}/\text{nm}$	La chl a	Sm chl a	Cu chl a	chl a	pheo a
Soret band	428	421	418	430	410
Q band	666	661	653	663	666
$I_{\text{S}}/I_{\text{Q}}$	2.33	2.26	3.00	1.22	2.22

上述结果初步说明了 La³⁺、Sm³⁺、Cu²⁺ 已参与脱镁叶绿素中卟啉环的配位, 形成了稀土叶绿素 a 和铜叶绿素 a.

2.2 FT-IR 谱

为了进一步证明 La³⁺、Sm³⁺、Cu²⁺ 是否已参与脱镁叶绿素中卟啉环的配位, 形成稀土叶绿素 a、铜叶绿素 a, 本实验测定了复合物的红外光谱. 它们的红外频率和分配列在表 2 中.

Table 2 Principal infrared spectra (cm^{-1}) and identification of metal chlorophyll *a* and pheophytin *a*

pheo- <i>a</i>	La- <i>chl a</i>	Sm- <i>chl a</i>	Cu- <i>chl a</i>	<i>chl a</i>	Group identification
1 736	1 736	1 741	1 734	1 734	C—O (C7, C10)
1 693	1 703	1 703	1 697	1 698	C—O (C9)
1 620	1 620	1 625	1 612	1 611	C—C
1 469(vs)	1 462(m)	1 464(m)	14 54(m)	1 452(m)	Skeleton vibration
1 252(vs)	1 252(w)	1 252(w)	1 255(w)	1 257(m)	C—N, C—N, C—C,
1 069(vs)	1 072(w)	1 072(w)	1 076(w)	1 070(w)	
2 852	2 851	2 853	2 850	2 850	C—H
2 953	2 954	2 955	2 954	2 953	
2 922	2 920	2 923	2 920	2 918	plant alcohol, C—H
3 386	3 361	3 415	3 381	3 386	O—H

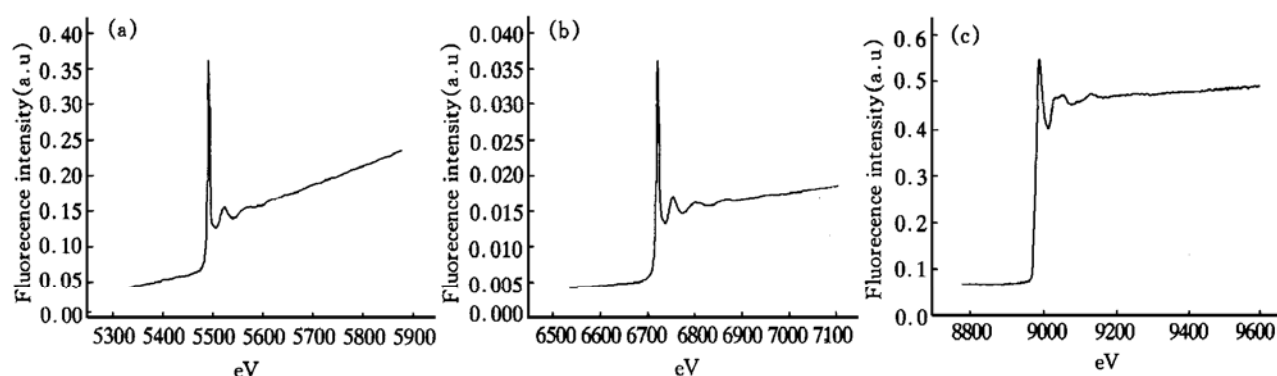
vs is very strong, m is middle, w is weak.

由表 2 看出, 稀土叶绿素和铜叶绿素与脱镁叶绿素在红外光谱上的主要区别首先表现在吡啉环的骨架振动上(包括: C—N, C—N, C—C). 脱镁叶绿素 *a* 在红外频率为 1 469、1 252、1 069 cm^{-1} 处都显示非常尖锐、强度高的骨架振动峰, 一旦形成稀土叶绿素 *a*、铜叶绿素 *a*, 这些骨架振动峰其形状和强度都发生很大变化, 强度明显减弱, 峰形变宽. 稀土叶绿素 *a*、铜叶绿素 *a* 的这些红外光谱特征与叶绿素 *a* 的特征基本相似, 表明了 La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Cu^{2+} 已成功地配位到吡啉环上, 但稀土叶绿素 *a*、铜叶绿素 *a* 的 C—N, C—N, C—C 峰比叶绿素 *a* 的弱, 其他峰的峰形也比叶绿素 *a* 的宽. 骨架振动的强度减弱可能是由于形成了稀土配合物后, 配位中心的对称性提高, 使分子的偶极矩减小的缘故. 脱镁叶绿

素 *a* 的 C_7 和 C_{10} 处的酯羰基振动频率为 1 736 cm^{-1} , C_9 的酮羰基处振动频率为 1 695 cm^{-1} , 这两处的振动强度十分相近, 而叶绿素 *a*、稀土叶绿素 *a* 和铜叶绿素 *a* 这两处的羰基的振动强度有较大的差异, 这与李赛君^[4,5]和 Boucher 等^[14]的结果是一致的. 由此表明稀土离子、铜离子进入吡啉环后对 C—O 的偶极大小有较大影响.

2.3 稀土叶绿素 *a* 的 EXAFS 结构

由于 EXAFS 可以直接获得 La、Sm、Cu 近邻结构的信息, 如键长, 配位数等, 对合成稀土叶绿素 *a* 和铜叶绿素 *a* 进行了 EXAFS 研究, 取得了 La、Sm 的 L_3 边谱图(图 1a 和图 1b)和 Cu 的 K 边谱图(图 1c), 其吸收边形状表明 La、Sm 为三价, Cu 为二价. 对 La、Sm 的 L_3 边吸收谱和 Cu 的 K 边吸收谱,

**Fig. 1** Fluorescence X-ray absorption fine structure spectrum of metal in metal chlorophyll *a*

(a) La-*chl a*; (b) Sm-*chl a*; (c) Cu-*chl a*.

经背景扣除, $E-k$ 转换得到 $X(k)k^3$ 的函数, 再经快速 Fourier 变换后获得的径向结构如图 2, 其 *a*、*b*、*c* 分别表示 La 叶绿素 *a*、Sm 叶绿素 *a* 和 Cu

叶绿素 *a* 的拟合效果. La、Sm 的径向分布函数中(图 2a, b), 0.26、0.22 nm; 0.34、0.30 nm 处的峰为上下吡咯环间的 8 个 C5 和上下吡咯环上的 16

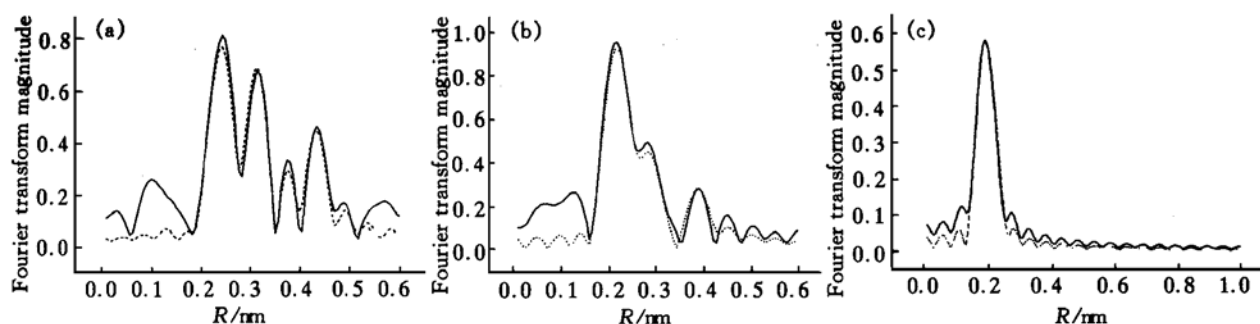


Fig. 2 Radial distribution function of metal ions in metal-chlorophyll a

—: Experimental curve; ----: Fitting curve. (a) La-chla; (b) Sm-chla; (c) Cu-chla.

个碳原子 (C4) 的贡献所形成, 0.447、0.38 nm 处的峰为上下吡咯环上的 16 个碳原子 (C3) 的贡献所形成。所以, EXAFS 结果表明合成的稀土叶绿素 a 为双层夹心结构, 其分子模型如图 3。Cu 的径向分布函数中 (图 2c), 0.2 nm 处的峰为第一壳层原子, 吡咯环上的 4 个氮原子与 Cu 配位, Cu 离子为正二价, Cu-N 键长为 0.197 nm, 此峰以后未出现明显的其他峰, 所以, EXAFS 结果表明合成的铜叶绿素 a 为单层结构, 其分子模型如图 4。

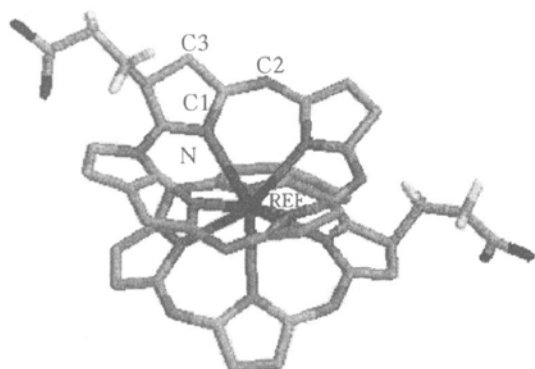


Fig. 3 Molecular structure of REE-chla, REE is La^{3+} , Sm^{3+}

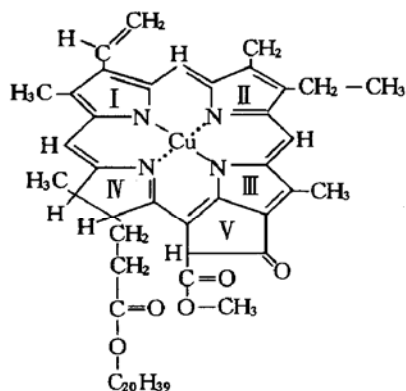


Fig. 4 Molecular structure of Cu-chla

2.4 合成叶绿素 a 的元素分析

为了进一步研究合成叶绿素 a 的结构, 用 240

元素分析仪测定了 C、H、N 的含量, 结果如下:

镁叶绿素 a: 分子式 $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$, 相对分子质量 = 893.5006; 理论值 C: 73.93%; H: 8.12%; N: 6.27%, 单层结构。

铜叶绿素 a: 分子式 $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cu}$, 相对分子质量 = 932.7356; 理论值 C: 70.82%; H: 7.78%; N: 6.01%, 单层结构; 实测值 C: 65.95%; H: 6.89%; N: 5.05%, 单层结构。

镧叶绿素 a: (1) 分子式 $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{LaClO}_4$, 相对分子质量 = 1107.554106; 理论值 C: 59.65%; H: 6.55%; N: 5.06%, 单层结构; (2) 分子式 $\text{C}_{110}\text{H}_{145}\text{O}_{10}\text{N}_8\text{La}$, 相对分子质量 = 1878.309; 理论值 C: 70.34%; H: 7.78%; N: 5.97%, 双层结构; 实测值 C: 68.57%; H: 7.28%; N: 5.64%, 双层结构。

钐叶绿素 a: (1) 分子式 $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{SmClO}_4$, 相对分子质量 = 1119.008; 理论值 C: 64.79%; H: 7.12%; N: 5.49%, 单层结构; (2) 分子式 $\text{C}_{110}\text{H}_{145}\text{O}_{10}\text{N}_8\text{Sm}$, 相对分子质量 = 1889.763; 理论值 C: 69.91%; H: 7.73%; N: 5.93%, 双层结构; 实测值 C: 67.21%; H: 7.22%; N: 5.62%, 双层结构。

上述结果表明, 铜叶绿素 a 的 C、H、N 实测值与单层结构的理论值相近, 因而为单层结构; 镧、钐叶绿素 a 的 C、H、N 实测值均与双层结构的理论值相近, 与单层结构的理论值相差甚远 (假如稀土结合叶绿素 a 为单层结构的话, 其分子式应为 $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Ln}\cdot\text{ClO}_4$, 因为稀土元素为正三价, 需有一分子酸根来平衡, 而合成反应中使用的是高氯酸盐), 因而为双层结构。表 3 中 Cu 与 Mg 离子半径相近, La、Sm 离子半径相近并明显大于 Cu、Mg。

Table 3 Ion radius of different coordination number (pm)^[15]

Ions	Coordination number				
	4	6	8	9	12
Mg ²⁺	72	77	79	82	87
Cu ²⁺	67	72	74	76	80
La ³⁺	99	106	109	112	118
Sm ³⁺		9196	108	110	115

3 讨 论

众所周知, 叶绿素分子中卟啉环是一个由杂环氮组成的大环螯合剂, 占据中央的镁原子和四个氮原子相键合, 形成 1:1 的嵌入型螯合物. 当 Ln³⁺ 与脱镁叶绿素的卟啉环配位时, 由于稀土离子半径均大于镁离子和铜离子, 从而可能形成 1:2 夹心式螯合物.

稀土叶绿素吸收峰的紫移和增强, 使得叶绿素分子可以吸收较短波长的光能, 有利于叶绿素分子捕获较高能量的光子. 这种紫移的程度, 轻稀土一般大于重稀土, 这与我国稀土农用研究中发现轻稀土比重稀土具有较大增产效果的事实是一致的.

红外光谱结果进一步表明 2 种稀土离子和铜离子已配位到卟啉环上, 形成稀土叶绿素 a 配合物及铜叶绿素 a 配合物. 稀土叶绿素 a 的卟啉环骨架振动峰强度和宽度与叶绿素 a 略有一些差异, 对称性更好, 可能是形成了 1:2 夹心式螯合物的缘故.

在稀土卟啉配合物的研究中, 除 Pm 外所有稀土的双层夹心卟啉配合物均已合成和系统研究^[16~21]. 我们首次通过 EXAFS 研究表明, 这种双层夹心结构无论是在植物的体内或体外也表现在稀土替代叶绿素中, 形成了 1:2 夹心式螯合物. 铜的离子半径与镁的离子半径相近, 因而铜叶绿素与叶绿素一样为单层结构. 迄今已知的过渡金属替代的叶绿素与含 Mg 天然叶绿素一样, 均与单层卟啉环配位. 元素分析结果进一步证明了上述结论. 与其他已知的单层卟啉配位的过渡金属替代叶绿素相比, 进一步了解这种双层结构稀土叶绿素的光化学、电学性质, 对于深入研究稀土生物无机化学具有重要的理论意义.

参 考 文 献

- 郭伯生, 竺伟民, 熊炳昆, 等. 农业中的稀土. 北京: 中国农业出版社, 1988. 1~ 322
- Guo B S, Zhu W M, Xiong B K, *et al.* Rare Earth in Agriculture. Beijing: China Agriculture Press, 1988. 1~ 322

- 倪嘉缙. 稀土生物无机化学. 北京: 科学出版社, 1995. 13~ 37
- Ni J Z. Rare Earth Bioinorganic Chemistry, Beijing: Science Press, 1995. 13~ 37
- 胡勤海, 叶兆杰. 稀土元素的植物生理学效应. 植物生理学通讯, 1996, **32** (4): 296~ 300
- Hu Q H, Ye Z J. Plant Physiology Communication, 1996, **32** (4): 296~ 300
- 李赛君, 高 松, 翁诗甫, 等. 叶绿素铜的谱学研究. 自然科学进展, 1997, **7** (5): 577~ 583
- Li S J, Gao S, Wen S P, *et al.* Progress in Natural Science, 1997, **7** (5): 577~ 583
- 李赛君, 张完白, 高 松, 等. 叶绿素铜复合物的变温磁圆二色研究. 北京大学学报 (自然科学版), 1996, **22** (2): 182~ 187
- Li S J, Zhang W B, Gao S, *et al.* Acta Scientiarum Naturalium, Universitatis Pekinensis, 1996, **22** (2): 182~ 187
- 洪法水, 魏正贵, 赵贵文, 等. 天然植物铁芒苣体内稀土元素的分布及其叶绿素铜的结构表征. 植物学报, 1999, **41** (8): 851~ 854
- Hong F S, Wei Z G, Zhao G W, *et al.* Acta Botanica Sinica, 1999, **41** (8): 851~ 854
- 赵贵文, 洪法水, 魏正贵, 等. 天然蕨类植物铁芒苣叶绿素 a 中轻稀土元素赋存状态的 EXAFS 研究. 自然科学进展, 1999, **9** (12): 1133~ 1135
- Zhao G W, Hong F S, Wei Z G, *et al.* Progress in Natural Science, 1999, **9** (12): 1133~ 1135
- 魏正贵, 洪法水, 赵贵文, 等. 镧叶绿素 a 分子结构的确定. 高等学校化学学报, 2000, **21** (3): 331~ 334
- Wei Z G, Hong F S, Zhao G W, *et al.* Chemical Journal of Chinese University, 2000, **21** (3): 331~ 334
- 魏正贵, 洪法水, 赵贵文, 等. 叶绿素稀土配位结构的 EXAFS 研究——铜叶绿素 a 双层夹心分子结构的确认. 化学学报, 2000, **58** (5): 559~ 562
- Wei Z G, Hong F S, Zhao G W, *et al.* Acta Chimica Sinica, 2000, **58** (5): 559~ 562
- 华东师范大学生物系植物生理教研组编. 植物生理学实验指导. 北京: 人民教育出版社, 1980. 78~ 82
- Plant Physiological Teaching and Research Group in Huadong Normal University. Plant Physiological Experimental Guide. Beijing: People Education Press, 1980. 78~ 82
- 杨善元. 用微晶纤维素柱层析法分离纯化叶绿素 a、b. 植物生理学通讯, 1983, **19** (2): 45~ 47
- Yang S Y. Plant Physiology Communication, 1983, **19** (2): 45~ 47
- 高小霞. 稀土农用与电分析化学. 北京: 北京大学出版社, 1997. 204~ 241
- Gao X X. Agricultural of Rare Earths and Electric Analytical Chemistry. Beijing: Beijing University Press, 1997. 204~ 241
- 杨俊林, 李汗杰, 闫宏涛. 叶绿素——稀土的光谱研究. 中国稀土学报, 1992, **10** (1): 86~ 89
- Yang J L, Li H J, Yan H T. Chin J Rare Earths, 1992, **10** (1): 86~ 89
- Boucher I J, Katz J J. The infrared spectra of metalloporphyrins (4 000~ 160 cm⁻¹). J Am Chem Soc, 1967, **89** (6): 1340~ 1345
- 迪安 J A 编. 尚方久, 操时杰译. 兰氏化学手册. 北京: 科学

- 出版社, 1991. 3
- Dian J A ed. Shang F J, Cao S J Translated. *Lanshi Chemistry Handbook*. Beijing: Science Press, 1991. 3
- 16 Buchler J W, Cian A D, Fischer J, *et al.* Ceirium (IV) bis (octacthyrporphinate) and dicerium (III) tris (octacthyrporphinate). *J Am Chem Soc*, 1986, **108** (13): 3652~ 3659
- 17 Buchler J W, Cian A D, Fischer J, *et al.* Metal complexes with tetraphyrrole ligands for Eu. *Inorg Chem*, 1988, **27** (2), 339~ 345
- 18 Buchler J W, Knoff M, Bsmuer G, eds. In *Optical Smoperties and Structure of Tetraphyrroles*. Berlin: de Gruyter, 1985. 91~ 105
- 19 Buchler J W, Scharbert B. Metal complexes with tetraphyrrole ligands for Ce. *J Am Chem Soc*, 1988, **110** (4): 4272~ 4278
- 20 黄春辉. 稀土配位化学. 北京: 科学出版社, 1997. 245
- Huang C H. *Rare Earth Coordination Chemistry*. Beijing: Science Press, 1997. 245

Determination of Coordination Structure on Metal-Substituted Chlorophyll a by Spectroscopy*

HONG Fa-Shui^{1)**}, WEI Zheng-Gui²⁾, ZHAO Gui-Wen²⁾, TAO Ye³⁾,
HU Tian-Dou³⁾, LIU Tao³⁾, XIE Ya-Ning³⁾

(¹⁾ *Department of Biology, Suzhou University, Suzhou 215151, China;* (²⁾ *Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;* (³⁾ *Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract La-chlorophyll-a, Sm-chlorophyll-a and Cu-chlorophyll-a were synthesized from pheophytin-a, lanthanum, samarium and cuprum in the acetone solution. Their characteristics have been investigated by ultraviolet-visible (UV-Vis), FT-IR and extended X-ray absorption fine structure spectra (EXAFS). The Soret band of UV-Vis spectra of La-chlorophyll-a, Sm-chlorophyll-a and Cu-chlorophyll-a was more ultraviolet shift than that of pheophytin-a, the Q band was more red shift than that of pheophytin-a. FT-IR spectra of La-chlorophyll-a, Sm-chlorophyll-a and Cu-chlorophyll-a was similar with chlorophyll, but different from pheophytin. UV-Vis and IR spectra confirmed the coordination of La (III), Sm (III) and Cu (II) to the porphyrin rings. By extended X-ray absorption fine structure spectra method, it was found that the molecular structure of synthesized La-Chlorophyll-a, Sm-chlorophyll-a could be well fitted by the double decker sandwich structure model that La, Sm was surrounded by eight nitrogen atoms from two porphyrin rings. It is believed that chemical form of La-chlorophyll-a, Sm-chlorophyll-a was a sandwich structured complexes with the La-N and Sm-N bond length of average 0.261 nm and 0.243nm, respectively. Extended X-ray absorption fine structure spectra showed that Cu-chlorophyll-a could be well fitted by the mono decker structure model that Cu was surrounded by four nitrogen atoms from porphyrin rings, Cu-N bond length of average was 0.197 nm. Elemental analysis indicated that La-chlorophyll-a and Sm-chlorophyll-a have the double decker sandwich structure, Cu-chlorophyll-a has the mono decker structure.

Key words metal-chlorophyll-a, extended x-ray absorption fine spectra (EXAFS), molecular structure

* This work was supported by a grant from National Natural Science Foundation of China (29805003).

** Corresponding author. Tel: 86-512-5391335, E-mail: HongFSh_cn@sina.com

Received: June 20, 2000 Accepted: August 23, 2000