

Lichtabsorption durch organische Moleküle in elektrischen Feldern. Einige neuere Anwendungen

Von Heinrich Labhart^[*]

In der Einführung wird gezeigt, wie aus der Intensitätsänderung des polarisierten Meßlichtes beim Anlegen eines Feldes an die Lösung der Winkel zwischen dem Dipolmoment und dem optischen Übergangsmoment sowie die Änderung des Dipolmomentes beim Übergang in einen angeregten Zustand ermittelt werden können^[1]. Auf einige weitere Möglichkeiten wird kurz hingewiesen.

Ein erstes Anwendungsbeispiel betrifft die Deutung der $n-\pi^*$ -Übergänge von α -Diketonen^[2]. Berücksichtigt man lediglich die direkte Überlappung der atomaren n -Orbitale, so ist zu erwarten, daß die beiden beobachteten $n-\pi^*$ -Banden je durch eine Überlagerung von zwei zueinander senkrecht polarisierten Übergängen zustande kommen. Andererseits führen CNDO-Rechnungen zu der Voraussage, daß die langwelligste $n-\pi^*$ -Bande ein reiner, senkrecht zum Dipolmoment polarisierter Übergang und die kurzwelligere $n-\pi^*$ -Bande parallel zum Dipolmoment orientiert ist. Messungen des Einflusses eines elektrischen Feldes auf das Spektrum von Campherdiketon bestätigen die Voraussage der CNDO-Rechnungen und erhärten die Vorstellung, daß für die Kopplung der n -Orbitale die indirekte Wechselwirkung über die σ -Orbitale der Kohlenstoffatome ausschlaggebend ist.

Als zweite Anwendung wird die Untersuchung der energetischen Kopplung der Teilchromophore in 9,9'-Spirobi fluoren (SBF) und in 2,2'-Diamino-7,7'-dinitro-9,9'-spirobi fluoren (ANSBF) besprochen^[3]. Die Spektren lassen auf eine im Bereich der langwiegsten Bande sehr kleine Kopplung der Teilchromophore schließen, und aus dem Feldeinfluß auf das Spektrum von ANSBF ist ersichtlich, daß das Übergangsmoment einen Winkel von annähernd 45° mit dem Dipolmoment einschließt. Daraus geht hervor, daß die Anregung als auf die Teilchromophore lokalisiert betrachtet werden muß. Anhand von Messungen des Polarisationsgrades des Fluoreszenzlichtes kann festgestellt werden, zu welchem Grad die Energie während der Zeit von der Anregung bis zur Emission im Mittel vom anfänglich angeregten zum nicht angeregten Chromophor übertragen wird. Daraus kann die Kopplungsenergie U für SBF zu $U = 7 \cdot 10^{-5}$ eV und für ANSBF zu $U = 4.1 \cdot 10^{-3}$ eV bestimmt werden. Da U in der Gleichgewichtslage bei SBF symmetribedingt verschwindet, muß der gefundene Wert auf vibratori sche Einflüsse zurückgeführt werden.

Bei gleicher Vibrationsamplitude wäre bei ANSBF eine etwa 10-mal größere Kopplungsenergie zu erwarten. Die Diskrepanz zu dem gefundenen, rund 60-mal größeren Wert läßt sich durch eine elektrostatisch bedingte leichte Verdrillung der Chromophore aus der senkrechten Lage

erklären. Die Abschätzung der Wirkung der Spirokongjugation ergab einen vernachlässigbar kleinen Beitrag.

[GDCh-Ortsverband Würzburg, am 30. Juni 1972] [VB 349]

Chemische Struktur und biologische Wirkung der Bestandteile des Bienengiftes

Von Ernst Habermann^[*]

Bienengift enthält drei Typen von Wirkstoffen: 1. Zu den biogenen Aminen zählt vor allem Histamin, das Schmerzen erzeugt, die Gefäße weiterstellt und ihre Durchlässigkeit erhöht. 2. Die Gruppe der biologisch aktiven Peptide. Sie ist für die lokale und allgemeine Toxizität des Giftes entscheidend. Zu ihr gehören:

a) *Melittin*. Seine Primärstruktur ist

Gly – Ile – Gly – Ala – Val – Leu – Lys – Val – Leu – Thr – Thr – Gly – Leu – Pro – Ala – Leu – Ile – Ser – Trp – Ile – Lys – Arg – Lys – Arg – Gln – GlnNH₂.

Auffällig ist die extrem ungleichmäßige Verteilung vorwiegend hydrophober oder wenig hydrophiler, neutraler Reste auf der N-ständigen Seite (Positionen 1 bis 20) gegenüber dem stark basischen und durchgehend hydrophilen C-terminalen Anteil. Diese invertseifenartige Struktur dürfte entscheidend sein für das hämolytische Vermögen des Melittins und für seine Fähigkeit, die Oberflächenspannung von Wasser extrem zu erniedrigen. Dazu paßt auch die nahezu universelle Wirkung des Melittins auf biologische Strukturen (Zellmembranen, Mitochondrien, Lysosomen, Liposomen) sowie auf pharmakologische Testobjekte (glatte und quergestreifte Muskulatur, neuromuskuläre Verbindung, sensible Nervenendigungen, Weite und Durchlässigkeit der Gefäße). Da Bienengift zu etwa 50% aus Melittin besteht, kann dieses Peptid als dessen Haupt-Toxin bezeichnet werden.

b) *Apamin* (2 bis 4% des Gesamtgiftes). Seine Sequenz lautet
Cys – Asn – Cys – Lys – Ala – Pro – Glu – Thr – Ala – Leu – Cys – Ala – Arg – Arg – Cys – Gln – Gln – HisNH₂.

Die vier Halbcystine liegen in der Disulfid-Form vor. Im Gegensatz zu Melittin wirkt Apamin hochspezifisch, indem es die Reflexdurchgängigkeit des Rückenmarks, vor allem für poly-synaptische Reflexe, erhöht. Seine Wirkung hält bei Mäusen mehrere Tage an (LD_{50} : 4 bis 5 mg/kg). – *MCD-Peptid* (2 bis 4% des Gesamtgiftes) degranuliert Ratten-Mastzellen. Die daraus resultierende Histamin-Freisetzung führt zur Blutdrucksenkung und Gefäßerweiterung.

3. Enzyme. a) Struktur und Wirkungsweise der *Bienengift-Phospholipase A* wurde jüngst vom Arbeitskreis um Vernon aufgeklärt^[1]. b) Die *Hyaluronidase* des Giftes unterscheidet sich wesentlich von Organ-Hyaluronidasen, z. B. aus Stierhoden.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 27. Juni 1972] [VB 355]

[*] Prof. Dr. E. Habermann
Pharmakologisches Institut der Universität
63 Gießen, Schubertstraße 1

[1] R. A. Shipolini, G. L. Callewaert, R. C. Cottrell u. C. A. Vernon, FEBS Lett. 17, 39 (1971).

[*] Prof. Dr. H. Labhart
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

[1] H. Labhart, Adv. Phys. Chem. 13, 179 (1967).

[2] W. Hug, J. Kuhn, K. Seibold, H. Labhart u. G. Wagnière, Helv. Chim. Acta 54, 1451 (1971).

[3] H. Labhart, E. R. Pantke u. K. Seibold, Helv. Chim. Acta 55, 658 (1972).