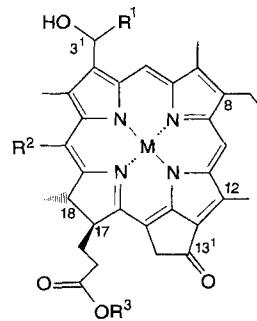


- [10] K. R. Rajashankar, S. Ramakumar, V. S. Chauhan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9225.  
[11] K. R. Rajashankar, S. Ramakumar, T. K. Mal, R. M. Jain, V. S. Chauhan, *Biopolymers* **1995**, *35*, 141.  
[12] K. R. Rajashankar, S. Ramakumar, T. K. Mal, V. S. Chauhan, *Angew. Chem. 1994*, **106**, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 970.  
[13] K. R. Rajashankar, S. Ramakumar, R. M. Jain, V. S. Chauhan, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10129.  
[14] C. M. Venkatachalam, *Biopolymers* **1968**, *6*, 1425.  
[15] I. L. Karle, P. Balaram, *Biochemistry* **1990**, *29*, 6747.  
[16] C. Toniolo, E. Benedetti, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4004.  
[17] G. R. Marshall, E. E. Hodgkin, D. A. Langs, G. D. Smith, J. Zabrocki, M. T. Leplawy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, *87*, 487.  
[18] W. F. DeGrado, *Adv. Protein Chem.* **1988**, *39*, 51.  
[19] C. Schellman in *Protein Folding* (Hrsg.: R. Jaenicke), Elsevier, Amsterdam, **1980**, S. 53–61.  
[20] E. N. Baker, R. E. Hubbard, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1984**, *44*, 97.  
[21] E. J. Milner-White, *J. Mol. Biol.* **1988**, *199*, 503.  
[22] H. A. Nagarajaram, R. Sowdhamini, C. Ramakrishnan, P. Balaram, *FEBS Lett.* **1993**, *321*, 79.  
[23] J. S. Richardson, D. C. Richardson, *Science* **1988**, *240*, 1648.  
[24] R. Preissner, P. Bork, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1991**, *180*, 660.  
[25] R. Aurora, R. Srinivasan, G. D. Rose, *Science* **1994**, *264*, 1126.  
[26] E. Benedetti, B. Di Blasio, V. Pavone, C. Pedone, A. Santini, A. Bavoso, C. Toniolo, M. Crisma, L. Sartore, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1829.  
[27] R. Bosch, G. Jung, H. Schmitt, W. Winter, *Biopolymers* **1985**, *24*, 961.  
[28] I. L. Karle, J. L. Flippin-Anderson, K. Uma, P. Balaram, *Int. J. Peptide Protein Res.* **1993**, *42*, 401.  
[29] Strukturanalyse von 1 ( $T = 295\text{ K}$ ): Messung an einem trockenen, auf eine Glasfaser montierten Kristall mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer;  $M_r = 966.2$  ( $\text{C}_{53}\text{H}_{71}\text{N}_7\text{O}_{10}$ ), monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 10.9532(2)$ ,  $b = 20.065(2)$ ,  $c = 12.862(2)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.1(1)^\circ$ ,  $V = 2815.3(7)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.14\text{ g cm}^{-3}$ ;  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$ ,  $\mu = 6.109\text{ cm}^{-1}$ ;  $F(000) = 1036.0$ ,  $2\theta = 130^\circ$ ,  $(\omega-2\theta)$ -Scan; 4926 unabhängige Reflexe, davon 4674 mit  $|F_0| > 4\sigma(|F_0|)$  als beobachtet eingestuft; Lorentz- und Polarisationskorrekturen, keine Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit SHELLS86 [30a], Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung anhand der Intensitäten mit SHELLXL93 [30b]; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome unter stereochemischen Gesichtspunkten fixiert und nur für die Berechnung der Struktur faktoren verwendet. Die Atome des Benzolrings von  $\Delta\text{Phe}^6$  (außer C6G) wiesen eine Fehlordnung auf (siehe Abb. 1) und wurden deshalb isotrop mit einer effektiven Gesamtbesetzung von 1 verfeinert. Endgültige  $R$ -Werte (auf  $|F_0|$  bezogen) für die beobachteten Reflexe 0.046, für alle Reflexe 0.048, (auf  $I$  bezogen) für alle Reflexe 0.136,  $GOF = 1.049$ . – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-5“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336033; E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [30] a) G. M. Sheldrick, *Crystallographic Computing, Vol. 3*, Oxford University Press, New York, **1985**, S. 175; b) *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.  
[31] E. Benedetti, C. Pedone, C. Toniolo, G. Nemethy, M. S. Pottle, H. A. Scheraga, *Int. J. Peptide Protein Res.* **1980**, *16*, 156.  
[32] E. Benedetti, G. Morelli, G. Nemethy, H. Scheraga, *Int. J. Peptide Protein Res.* **1983**, *22*, 1.  
[33] C. Toniolo, *Crit. Rev. Biochem.* **1980**, *9*, 1.  
[34] E. Benedetti, B. Di Blasio, V. Pavone, C. Pedone, C. Toniolo, M. Crisma, *Biopolymers* **1992**, *32*, 453.  
[35] C. Toniolo, E. Benedetti, *Trends Biochem. Sci.* **1992**, *16*, 50.  
[36] D. J. Barlow, J. M. Thornton, *J. Mol. Biol.* **1988**, *201*, 601.

## Selbstorganisation einer künstlichen Licht-sammel-Antenne: Energieübertragung von einem zinkhaltigen Chlorin auf ein Bacteriochlorin in einem supramolekularen Aggregat\*\*

Hitoshi Tamiaki\*, Tomohiro Miyatake, Rikuhei Tanikaga, Alfred R. Holzwarth\* und Kurt Schaffner

Zahlreiche supramolekulare Aggregate mit neuartigen chemischen oder Materialeigenschaften sind in den letzten Jahren durch Selbstorganisation identischer oder komplementärer Bausteine gewonnen worden<sup>[1]</sup>. So konnten wir zeigen, daß In-vitro-Aggregate von Metallochlorinen (17,18-Dihydroporphyrinato-Metall-Komplexen) in unpolaren organischen Lösungsmitteln<sup>[2–4]</sup> die gleiche Struktur aufweisen wie die Homoaggregate aus Bacteriochlorophyllen *c* und *d* (BChl *c* und *d*, Schema 1), die in natürlichen Chlorosomen vorkommen.



**BChlc**,  $M = \text{Mg}$ ,  $R^{1,2} = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{Stearyl}$   
**BChld**,  $M = \text{Mg}$ ,  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Farnesyl}$   
 $1, M = \text{Zn}$ ,  $R^{1,2} = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$

Schema 1. Bacteriochlorophylle(BChl)*c* und *d* und die Zinkchlorin-Modellverbindung 1; in vivo werden zahlreiche weitere Strukturvarianten angetroffen, die sich hinsichtlich der Alkylsubstituenten an C-8 und C-12 sowie  $R^3$  unterscheiden [15].

(Mit diesen Lichtsammelantennen aus grünen Bakterien<sup>[5]</sup> sind erstmals Photosynthese-Antennen bekannt geworden, deren Pigmentorganisation keiner Proteine bedarf<sup>[6–8]</sup>.) Die Wechselwirkungen, die zur Selbstorganisation von supramolekularen Metallchlorin-Aggregaten sowohl in vitro als auch in vivo führen (Wasserstoffbrückebindungen sowie van-der-Waals-,  $\pi$ - $\pi$ -und elektrostatische Wechselwirkungen), können auf unterschiedliche Weise z. B. für den Aufbau von effizienten künstlichen photoaktiven Funktionseinheiten genutzt werden.

Wir beschreiben im folgenden ein supramolekulares Aggregat, in dem Singulettanregungenergie von 50–100 aggregierten

[\*] Prof. Dr. H. Tamiaki, T. Miyatake, Prof. Dr. R. Tanikaga  
Department of Bioscience and Biotechnology  
Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University  
Kusatsu, Shiga 525-77 (Japan)  
Telefax: Int. + 775/612659  
E-mail: tamiaki@bkc.ritsumei.ac.jp

Prof. Dr. A. R. Holzwarth, Prof. Dr. K. Schaffner  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Postfach 101365, D-45413 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/306-3951  
E-mail: holzwartha@mpi-muelheim.mpg.d400.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grants-in-Aid for Scientific Research Nr. 05808052 und 06808057), von der Mazda Foundation, von der Yazaki Memorial Foundation for Science and Technology und von der Nissan Science Foundation unterstützt.

Zinkchlorin-Molekülen auf ein metallfreies Bacteriochlorin effizient übertragen wird. Mit diesem ersten selbstorganisierten Aggregat, das die Funktion einer natürlichen Photosynthese-Antenne nachahmt, sind die Grundlagen für den Aufbau von potentiell photoaktiven Einheiten geschaffen.

Zinkchlorine, die  $3^1$ -Hydroxy- und  $13^1$ -Oxo-Funktionen aufweisen, aggregieren spontan in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Hexan. Solche Aggregate haben sich als gute Strukturmodelle für die in nativen Chlorosomen und in unpolaren Lösungsmitteln vorkommenden Aggregate aus Magnesiumchlorin-Verbindungen wie Bacteriopyrrochlorophyll *c* und *d* erwiesen<sup>[2–4, 9]</sup>.

Das Absorptionsmaximum der Verbindung **1**<sup>[3]</sup> wird beim Übergang von der monomeren Form ( $\lambda_{\text{max}} = 647 \text{ nm}$ , in Tetrahydrofuran (THF)) zum Aggregat ( $\lambda_{\text{max}} = 740 \text{ nm}$ , in THF/Hexan (1/99, v/v)) beträchtlich rotverschoben<sup>[4]</sup>, und das Fluoreszenzmaximum des Aggregats liegt bei ca. 750 nm (Abb. 1A und B). Nach Zugabe einer kleinen Menge an

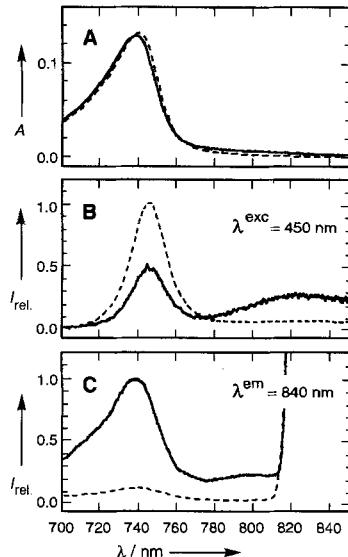
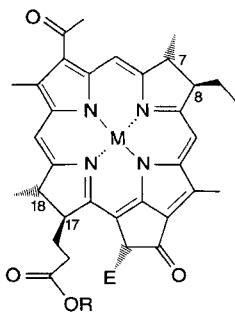


Abb. 1. Vis-Absorptions- (A), korrigierte Fluoreszenz- (B) und korrigierte Fluoreszenzanregungs-Spektren (C) von **1** (---) und von einem 50:1-Gemisch aus **1** und **3** (—) in THF/Hexan (1/99 v/v).

metallfreiem Bacteriochlorin **2**<sup>[10]</sup> (einem 7,8,17,18-Tetrahydroporphyrin; Schema 2) zum Aggregat aus **1** ist dessen Absorptions- und Emissionsverhalten unverändert, obgleich das Monomer **2** ( $\lambda_{\text{abs}}^{\text{abs}} = 755 \text{ nm}$ ) in bezug auf die exothermen Energieübertragungsbedingungen ein geeigneter Acceptor sein sollte – ähnlich dem Bacteriochlorophyll *a*, das in Chlorosomen die von Bacteriochlorophyll-*c*- und -*d*-Aggregaten absorbierte Lichtenergie aufnimmt<sup>[11]</sup>. Das Ausbleiben einer Energieübertragung vom angeregten Aggregat aus **1** auf das Monomer **2** ist wohl darauf zurückzuführen, daß **2** mangels einer  $3^1$ -Hydroxygruppe



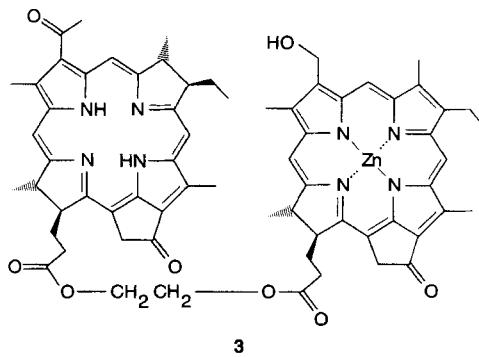
BChla, M = Mg, E =  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , R = Phytol

**2**, M = 2 H, E = H, R =  $\text{CH}_3$

Schema 2. Bacteriochlorophyll *a* und die metallfreie Bacteriochlorin-Modellverbindung **2**.

und eines zentralen Metallatoms nicht mit **1** coaggregiert. Der durchschnittliche Donor-Acceptor-Abstand ist infolgedessen zu groß (die Konzentration an **1** beträgt  $2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ; geht man davon aus, daß jeweils mehrere Tausend Moleküle **1** aggregieren, so ergibt sich eine durchschnittliche Distanz zum Acceptor **2**, die für eine effiziente Energieübertragung zu groß ist).

Ein völlig anderes Bild ergibt sich mit der Verbindung **3**, in der die chromophoren Einheiten **1** und **2** kovalent verknüpft sind.



Mit der Verdünnung der Lösung eines 50:1-Gemisches aus **1** und **3** in THF mit Hexan erscheint zusätzlich proportional zur Absorptionsbande des Aggregats aus **1** bei 740 nm eine sehr schwache Absorptionsbande von **3** bei ca. 800 nm (Abb. 1A). Die Intensität der Fluoreszenzbande des Aggregats aus **1** bei 750 nm ( $h\nu'$  in Abb. 2) wird gleichzeitig auf etwa 50%

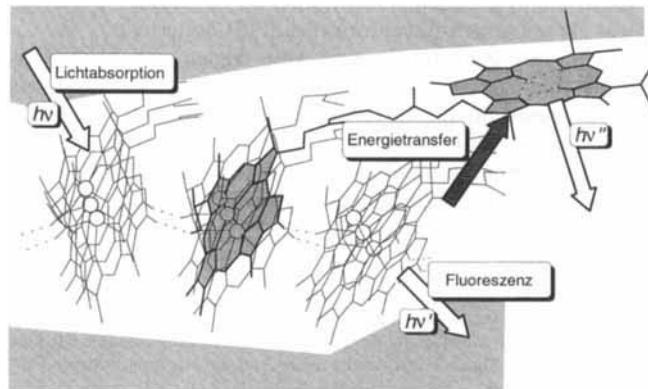


Abb. 2. Schematische Darstellung der intra-supramolekularen Energieübertragung vom singulettangeregten Aggregat aus **1** (nichtschattiert dargestellt) auf den metallfreien Bacteriochlorinteil von **3** (**3** ist durch Fettdruck und Schattierung hervorgehoben): O, Zinkatom; —,  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung; die Solvathülle aus unpolarem Lösungsmittel, Lipid und Detergens ist durch schattierte Flächen angedeutet. Das Bild gibt einen Ausschnitt der durch Molecular-Modeling-Rechnungen erhaltenen räumlichen Anordnung eines Aggregats wieder [8].

der Intensität ohne **3** verringert, zugunsten einer neuen breiten Emission bei ca. 820 nm (Abb. 1B;  $h\nu''$  in Abb. 2). Das Fluoreszenzanregungsspektrum (Abb. 1C) des Gemisches zeigt, daß diese neue Fluoreszenz, die dem Bacteriochlorin-Chromophor von **3** zuzuordnen ist, größtenteils durch Anregung des Aggregats aus **1** induziert wird (man beachte hierbei die starke Anregungsbande bei 740 nm). Dieser Befund dokumentiert eindeutig eine intra-supramolekulare Energieübertragung von singulettangeregtem aggregiertem **1** auf den Bacteriochlorinteil von **3** (Abb. 2). Die Halbierung der Donor-Fluoreszenzintensität entspricht der Theorie für ein sich schnell einstellendes Energieübertragungsgleichgewicht zwischen Donor- und (langlebigen) Acceptorzuständen<sup>[12]</sup>. Die Energieübertragung ist also sowohl schnell als auch sehr effizient.

Der anscheinend geringe Löscheffekt von 50% würde allerdings die maximale Energieausbeute in einer potentiell zum Elektronentransfer fähigen supramolekularen Anordnung nicht einschränken, da die Elektronentransferausbeute primär vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von z. B. einer nutzbaren Elektronentransferreaktion und der strahlungslosen Relaxation abhängen würde. Es ist ferner zu beachten, daß die

Geschwindigkeiten der strahlungslosen Desaktivierung in den natürlichen Chlorosomen sowie in künstlichen Bacteriochlorophyll-Aggregaten ähnlich hoch sind und daher die Halbwertszeiten der angeregten Zustände in acceptorfreien Systemen in der Größenordnung von nur 10 bis 100 ps liegen<sup>[1,3]</sup>. Dadurch wird die effiziente Lichtsammelfunktion natürlicher Chlorosomen allerdings keineswegs beeinträchtigt.

Eine noch effizientere Energieübertragung als in unpolaren organischen Lösungsmitteln wird erreicht, wenn das Heteroaggregat **1·3** in eine Solvathülle höherer Ordnung eingebunden wird: Wässrige, entweder mit  $\alpha$ -Lecithin (einem Lipid) oder mit Triton X-100 (einem nichtionischen Detergens) versetzte Lösungen von **1** und **3** (50:1) geben Absorptions- und Emissionsspektren, die qualitativ den in Abbildung 1 wiedergegebenen entsprechen. Die Lösung der Donorfluoreszenz durch Energieübertragung hingegen ist wesentlich – auf bis zu 90% – erhöht. Dies deutet darauf hin, daß durch die Einbettung des Heteroaggregats in unpolare Lipide oder in Detergentien entweder die Aggregatgröße erhöht wird oder – was wahrscheinlicher ist – eine effiziente Interaggregat-Energieübertragung, ähnlich der in nativen Chlorosomen, gefördert wird<sup>[1,11]</sup>. Beide Möglichkeiten erhöhen die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregtes Donoraggregat (**1**) mit einem Acceptor-Molekül (**3**) dotiert ist.

Die In-vitro-Zinkchlorin-Aggregate eignen sich somit hinsichtlich ihrer supramolekularen Struktur<sup>[2–4]</sup> nicht nur gut als Modellsysteme für die In-vivo-Bacteriochlorophyll-*c*- und -*d*-Aggregate im Zentrum der Chlorosomen, sondern bieten sich auch zum Aufbau von effizienten funktionalen Einheiten für heterogene Energieübertragungen durch Selbstorganisation an.

## Experimentelles

**3** wurde durch Kondensation von Pyrophäophorbid *d* mit Bacteriopyrophäophorbid-*a*-2-hydroxyethylester, anschließende selektive Reduktion der Formylgruppe und selektive Metallierung der Pyrophäophorbid-Molekülhälften mit Zink synthetisiert [3,14]. Durch HPLC wurde reines **3** als dunkelpurpurfarbener Feststoff erhalten. Schmp. > 300 °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  7/3):  $\delta$  = 9.13, 8.95, 8.61, 8.14, 8.04, 8.02 (6 s, je 1 H;  $m\text{-CH}$ ), 5.40 (s, 2 H;  $\text{CH}_2\text{-}3$ ), 4.88, 4.72, 4.64, 4.42 (4 x d,  $^2J(\text{H,H})$  = 20 Hz, je 1 H,  $\text{CH}_2\text{-}13^2$ ), 4.05–4.15 (m, 1 H), 3.65–3.97 (m, 8 H), 3.29–3.49 (m, 3 H), 3.81, 3.25, 2.96, 2.93, 2.81 (5 s, je 3 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.77–2.28 (m, 10 H), 1.53, 1.43, 1.34 (3 x d,  $^2J(\text{H,H})$  = 7 Hz, je 3 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.39, 0.83 (2 x t,  $^2J(\text{H,H})$  = 7 Hz, je 3 H;  $\text{CH}_3$ ); UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel.}}$ ): 751 (0.49,  $Q_y$ -Bande der metallfreien Bacteriochlorin-Molekülhälften), 678 (0.08), 647 (0.68;  $Q_y$  der Zinkchlorin-Molekülhälften), 605 (0.11), 566 (0.06), 530 (0.022), 424 (0.90), 387 (0.69), 359 nm (100); MS (FAB):  $m/z$ : 1178 ( $M^+$  mit  $^{64}\text{Zn}$ ).

Ein eingegangen am 31. Oktober 1995 [Z8515]

**Stichworte:** Chlorine · Chlorosomen · Energietransfer · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] L. Julien, J. Caneill, B. Valeur, E. Bardezz, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2438; V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, **1991**, S. 355.
- [2] H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol. B* **1992**, *15*, 355; H. Tamiaki, S. Takeuchi, R. Tanikaga, S. T. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Chem. Lett.* **1994**, 401.
- [3] H. Tamiaki, M. Amakawa, Y. Shimono, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *63*, 92.
- [4] P. Hildebrandt, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2192; H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 245.
- [5] H. Zuber, R. A. Brumholz in *Chlorophylls* (Hrsg.: H. Scheer), CRC Press, Boca Raton, FL, **1991**, S. 627.
- [6] A. R. Holzwarth, K. Griebenow, K. Schaffner, *Z. Naturforsch. C* **1990**, *45*, 203; K. Griebenow, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *ibid.* **1990**, *45*, 823; P. Hildebrandt, K. Griebenow, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *ibid.* **1990**, *46*, 228; T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, G.-J. Boender, H. J. M. de Groot, *Biochemistry* **1995**, *34*, 15259.
- [7] Übersichtsartikel: A. R. Holzwarth, K. Griebenow, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, *65*, 61; H. Tamiaki, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *47*.

- [8] Zur Struktur der Bacteriochlorophyll-*c*-Aggregate im Kern der Chlorosomen siehe A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 225; J. Chieffari, K. Griebenow, F. Fages, N. Griebenow, T. S. Balaban, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1357.
- [9] M. I. Bystrova, I. N. Mal'gosheva, A. A. Krasnovskii, *Mol. Biol.* **1979**, *13*, 440; K. M. Smith, L. A. Kehres, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1387; D. C. Brune, T. Nozawa, R. E. Blankenship, *Biochemistry* **1987**, *26*, 8644.
- [10] H. Falk, G. Hornaert, H.-P. Isenring, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 2347.
- [11] M. G. Müller, K. Griebenow, A. R. Holzwarth, *Biochim. Biophys. Acta* **1993**, *1144*, 161; S. Savikhin, P. I. van Noort, Y. Zhu, S. Lin, R. E. Blankenship, W. S. Struve, *Chem. Phys.* **1995**, *194*, 245.
- [12] Wenn wir angenommen werden darf, die Geschwindigkeiten der Energieübertragung zwischen Donor und Acceptor im Vergleich zu denen der jeweiligen strahlungslosen Relaxation hoch sind und die strahlungslose Donor-Relaxation von der Acceptor-Einbindung nicht wesentlich beeinflußt wird, stellt sich zwischen Donor und Acceptor ein Energieübertragungsgleichgewicht ein. Gestützt auf die den Absorptionspekturen entnommenen Energiedifferenzen und dem Donor/Acceptor-Verhältnis läßt sich in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert eine Lösung der Donor-Fluoreszenz von etwa 60% abschätzen.
- [13] T. P. Causgrove, D. C. Brune, R. E. Blankenship, J. M. Olson, *Photosynth. Res.* **1990**, *25*, 1; A. R. Holzwarth, M. G. Müller, K. Griebenow, *J. Photochem. Photobiol. B* **1990**, *5*, 457.
- [14] M. R. Wasilewski, W. A. Svec, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1969.
- [15] K. M. Smith, *Photosynth. Res.* **1994**, *41*, 23; F. Fages, N. Griebenow, K. Griebenow, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, *2791*.

## Selektive Kationenwanderung durch Brevetoxin B enthaltende Lipiddoppelschichten\*\*

Stefan Matile\* und Koji Nakanishi

Die Strukturen vieler mariner Toxine aus der Gruppe der Polyether mit leiterähnlichen Gerüsten werden derzeit in rascher Folge aufgeklärt<sup>[1]</sup>. Eines der ersten dieser Toxine war Brevetoxin B (BTX-B), das Toxin der „roten Flut“, das von Dinoflagellaten produziert wird<sup>[2]</sup>. Trotz des großen Interesses an und der Bedeutung von marinen Polyether-Toxinen sind die Ursachen für deren Aktivität nahezu unbekannt. Bei BTX-B läßt die spezifische Bindung an spannungsabhängige Natriumkanäle (voltage sensitive sodium channels, VSSC) darauf schließen, daß die Wirkungsweise von Brevetoxinen auf der Aktivierung der VSSC basiert<sup>[3]</sup>. Die im folgenden beschriebenen Ergebnisse lassen einen zweiten, völlig neuen Wirkmechanismus erkennen: Brevetoxin B steigert möglicherweise die Ionenwanderung durch die Zellmembran durch transmembrane Selbstorganisation.

Der Einbau von makromolekularen Polyoxyethylenderivaten<sup>[4]</sup> in Lipide führt zu Kationentransportgeschwindigkeiten, wie sie in Ionenkanälen aus natürlichen oder synthetischen Oligopeptiden sowie aus fungiziden Macroliden gefunden werden<sup>[5]</sup>. Sowohl die Polyetherstruktur als auch das starre Gerüst von BTX-B, dessen Länge mit ca. 30 Å der Dicke von Lipiddoppelschichten entspricht<sup>[5a]</sup>, lassen die Möglichkeit der Bildung von Kanälen durch transmembrane BTX-B-Moleküle vermuten. Daher wurde die Ionenwanderung bei großen unilamella-

[\*] Dr. S. Matile, Prof. K. Nakanishi  
Columbia University, Department of Chemistry  
New York, NY 10027 (USA)  
Telefax: Int. + 212/932-8273  
E-mail: matile@chem.columbia.edu

[\*\*] Wir danken Dr. J. Decatur für die Hilfe bei den NMR-Messungen sowie Prof. N. Berova, Dr. N. Sakai und Prof. P. N. R. Usherwood für hilfreiche Diskussionen. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (AI 10187) und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (S. M.) unterstützt.