

„nördliche“ Hemisphäre der großen Vesikel bedeckt hatte (Abb. 2 B), trat die in Abbildung 3 B dargestellte Intensitätsverteilung auf. Der Intensitätsabfall beträgt dort 58 sowie 95 Einheiten, was Membranen aus einer bzw. zwei Doppelschichten entspricht. Die (nicht gezeigte) Intensitätsverteilung in Abbildung 2 F weist darauf hin, daß hier an beiden Kreuzungspunkten eine dreifache Doppelschicht vorliegt (Intensitätsabfall 118 Einheiten).

Die elektrische Ladung ist eine wichtige Eigenschaft von Zellmembranen,^[12] die mit Vesikeln gut untersucht und beurteilt werden kann. Entsprechende Modelluntersuchungen wurden bisher meist mit submikroskopischen Vesikeln von nur 20–200 nm Durchmesser durchgeführt, bei denen die Informationen nur spektroskopisch zugänglich sind.^[13, 14] Demgegenüber können bei Riesenvesikeln die Oberflächenladung kontrolliert und die Veränderungen im sichtbaren Bereich des Lichts verfolgt und untersucht werden.

Eingegangen am 2. April 1997 [Z 10303]

Stichwörter: Cytomimetische Chemie · Mikroskopie · Vesikel

- [1] D. G. Zhu, M. C. Petty, H. Ancelin, J. Yarwood, *Langmuir* **1992**, *8*, 619.
- [2] U. Seifert, *Adv. Phys.* **1997**, *46*, 13.
- [3] K. Berndt, J. Käs, R. Lipowsky, E. Sackmann, U. Seifert, *Europhys. Lett.* **1990**, *13*, 659.
- [4] H.-G. Döbereiner, E. Evans, M. Kraus, U. Seifert, M. Wortis, *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 4458.
- [5] F. M. Menger, K. D. Gabrielson, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2091.
- [6] F. M. Menger, S. J. Lee, *Langmuir* **1995**, *11*, 3685.
- [7] H. Ringsdorf, B. Scharb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113.
- [8] E. Evans, D. J. Klingenberg, W. Rawicz, F. Szoka, *Langmuir* **1996**, *12*, 3031.
- [9] R. D. Kornberg, H. M. McConnell, *Biochemistry* **1971**, *10*, 1111.
- [10] T. E. Mallouk, H. Lee, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 829.
- [11] R.-M. Servuss, E. Boroske, *Chem. Phys. Lipids* **1980**, *27*, 57.
- [12] G. Deng, T. Dewa, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8975.
- [13] S. Ohki, S. Roy, H. Ohshima, K. Leonards, *Biochemistry* **1984**, *23*, 6126.
- [14] L. Stamatatos, R. Leventis, M. J. Zuckermann, J. R. Silvius, *Biochemistry* **1988**, *27*, 3917.

Ein Calix[4]arenoporphyryrin**

Richard G. Khoury, Laurent Jaquinod, Katsuhiko Aoyagi, Marilyn M. Olmstead, Andrew J. Fisher und Kevin M. Smith*

Wegen der potentiellen biologischen oder sonstigen katalytischen Aktivität supramolekularer Anordnungen richtet sich großes Interesse auf die Synthese und Chemie supramolekularer Systeme.^[1, 2] Kürzlich wurden große, cyclische Strukturen auf der Basis von Porphyrineinheiten beschrieben.^[3] Bekannt ist, daß supramolekulare Anordnungen von Porphyrinen mit Über-

strukturen nicht nur eine einzigartige molekulare Erkennung ermöglichen, sondern auch enzymähnliche katalytische Funktionen ausüben können.^[4]

Eine Reihe unterschiedlicher Bauelemente wurde bisher für die Synthese künstlicher Rezeptormoleküle verwendet. Hierbei erwiesen sich Calixarene,^[5] Cyclodextrine und auf Resorcinbasis hergestellte Cavitanden als besonders geeignet.^[6] Seit einigen Jahren richtet sich das Interesse besonders auf die Verwendung von Calixarenen beim Aufbau supramolekularer Rezeptorsysteme.^[7] Calixarene sind leicht zugängliche, cyclische, selektiv chemisch transformierbare Polyphenole, die als Bauelemente für große und komplexe Molekülanordnungen geeignet sind. Sie werden schon lange intensiv untersucht, und eine Vielzahl von Derivaten mit unterschiedlichen Substratbindungsaktivitäten und Reaktivitäten ist bisher synthetisiert worden.^[8]

Unser Ziel waren die Synthese und der Ausbau großer, aus Calixarenen und Porphyrinen bestehender Systeme, um zu supramolekularen Porphyrinanordnungen mit definierten, konformativ fixierten Überstrukturen zu gelangen. Calix[4]arene sind ausgezeichnet zur Bindung von Ionen befähigt, und ihre Verknüpfung mit Porphyrinen, die wiederum pH-abhängige, photoaktive Chromophore sind, könnte zur Entwicklung neuartiger molekularer Rezeptoren als Teil effizienter Sensorsysteme führen. Mehrere Verbindungen mit Porphyrin- und Calixareneinheiten wurden bisher synthetisiert; die Ausbeuten lagen jedoch fast immer unter 1 %, oder es handelte sich um Verbindungen mit nur einer Porphyrineinheit.^[9]

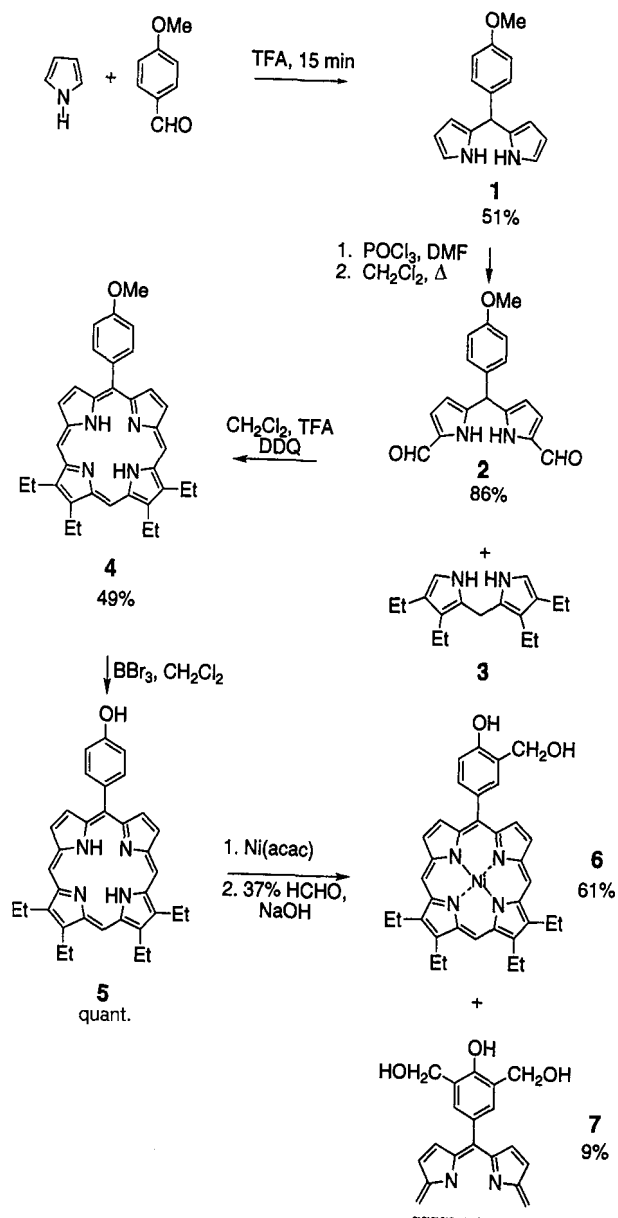
Wir nutzten zur Synthese eines Calix[4]porphyrins eine leicht abgewandelte Zinke-Cornforth-Methode.^[5b, 10] Für die Planung unserer Synthese erwiesen sich zwei Punkte als besonders wichtig: die Löslichkeit und die sterische Überladung aufgrund der Größe der Porphyrinchromophore. Genaue Überlegungen und Molecular-Modeling-Studien ließen erwarten, daß ein Porphyrinderivat mit unsubstituierten peripheren Positionen in der dem Calixarenteil zugewandten „oberen“ Hälfte nur minimale sterische Spannungen zwischen benachbarten Porphyrinsubstituenten verursachen sollte. Zugleich sollte das gebildete Calixaren die $\alpha, \beta, \alpha, \beta$ -Konformation einnehmen. Um die Löslichkeit des Endproduktes zu erhöhen, wurden Ethylgruppen in die vom Calixarenteil abgewandte „untere“ Hälfte des Porphyrinderivats plazierte.

Die obere Hälfte des Porphyrins wurde durch Kondensation von *p*-Anisaldehyd und Pyrrol in Trifluoressigsäure (TFA) synthetisiert; dies lieferte das Dipyrrromethan **1** in 51 % Ausbeute (Schema 1).^[11] Vilsmeier-Bisformylierung ergab daraus **2** (86 % Ausbeute), das mit dem Tetraethyldipyrrromethan **3** in 49 % Ausbeute zum Porphyrinylanisold **4** umgesetzt wurde. Nachfolgend wurde durch Abspaltung der Methoxygruppe mit BBr₃ quantitativ das Porphyrinylphenol **5** erhalten. Zur Verhinderung unerwünschter Reaktionen an den Pyrrolstickstoffatomen in den weiteren Syntheseschritten wurde Nickel in das Porphyrin eingebaut (97 % Ausbeute). Erhitzen des Nickel(II)-Komplexes **5-Ni** unter Rückfluß in Dioxan mit NaOH lieferte eine Mischung aus **6** (Hauptprodukt, 61 % Ausbeute), **5-Ni** und **7** (9 % Ausbeute). Beim Erhitzen dieser Mischung unter Rückfluß in alkalischem Diphenylether wurde nach Aufarbeitung mit Ethylacetat ein Niederschlag erhalten, der in DMF gelöst wurde. Bei der nachfolgenden Chromatographie an Sephadex G-25-300 wurde die zuerst eluierte Fraktion gesammelt und aus ihr das Calix[4]arenoporphyryrin **8** in 60 % Ausbeute isoliert.

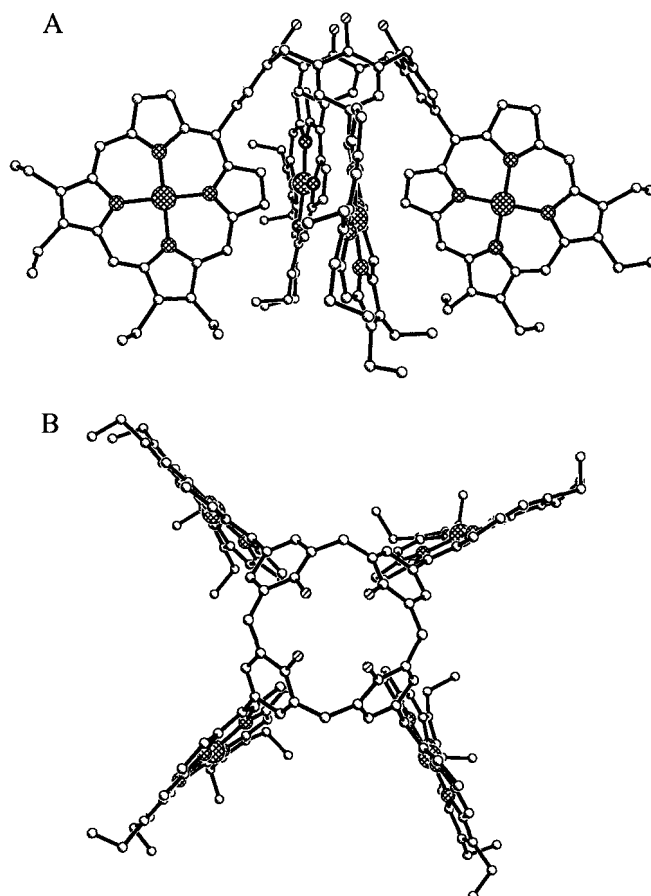
Das ¹H-NMR-Spektrum von **8** (in (CD₃)₂SO aufgenommen) enthält breite, nur schwach temperaturabhängige Signale bei $\delta = 9.85$ (*meso*-H), 9.11 (β -H), 7.44 (OH), 7.34 (arom. H) und 3.98 (Methylenbrücke) sowie bei $\delta = 4.13$ und 1.69 für die Ethylsubstituenten; das ¹³C-NMR-Signal der Methylenbrück-

[*] Prof. Dr. K. M. Smith, R. G. Khoury, Dr. L. Jaquinod, Dr. K. Aoyagi, Dr. M. M. Olmstead, Dr. A. J. Fisher
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995
E-mail: smith@chem.ucdavis.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-96-23117), den National Institutes of Health (HL-22252) und dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Monbusho, 8-KO-271, für K. A.) unterstützt.

Schema 1. Synthese des Calix[4]arenoporphyrins **8**.

ken liegt bei $\delta = 29.8$. Spektrophotometrie ergab eine verbreiterte Soret-Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 404 \text{ nm}$ (Porphyrinmonomer **5**-Ni: $\lambda_{\text{max}} = 399 \text{ nm}$). Das Calix[4]arenoporphyrin **8** wurde weiterhin durch Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Abbildung 1 zeigt seine Mole-

Abb. 1. Die Molekülstruktur von **8** im Kristall. A: Seitenansicht, B: Aufsicht. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

külstruktur im Kristall.^[12] Überraschenderweise liegt das Molekül in der cone-Konformation ($\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$) vor. Auf der Basis von Molecular-Modeling-Studien und energetischen Überlegungen erwarteten wir, daß es von den vier möglichen Konformationen (Abb. 2) die $\alpha, \beta, \alpha, \beta$ -Konformation einnehmen würde. Wir hatten außerdem angenommen, daß eine π -Stapelung des in Abbildung 2 unten gezeigten Typs die Ursache der Signalverbreiterung im NMR-Spektrum ist. In Abbildung 3 sind die zwischen benachbarten Molekülen **8** existierenden Wechselwirkungen zu erkennen, die das Vorliegen der $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -Konformation erklären. Die Aggregation zweier Moleküle liefert eine Zahnradanordnung und ist eindeutig das dominierende Phänomen. Diese Anordnung wiederum führt zur Bildung des selbstorganisierten supramolekularen Komplexes; im Fall des hier vorliegenden Nickel(II)-Komplexes ist es uns bisher nicht gelungen, die Verzahnung aufzuheben.

Die Elementarzelle der Kristallstruktur hat die Dimensionen $a = b = 23.51$, $c = 100.61 \text{ Å}$ und ein Volumen von 55609 Å^3 . Ein großer Leerraum in ihr enthält Methanolsolvatmoleküle, die auf zwölf Positionen verteilt sind; daneben existieren noch zwei weitere Positionen für Methanolsolvatmoleküle im Hohlraum eines jeden Calix[4]arenoporphyrin-Moleküls. Die Neigungswinkel der Phenylgruppen im Calixarenoporphyrin (bezogen

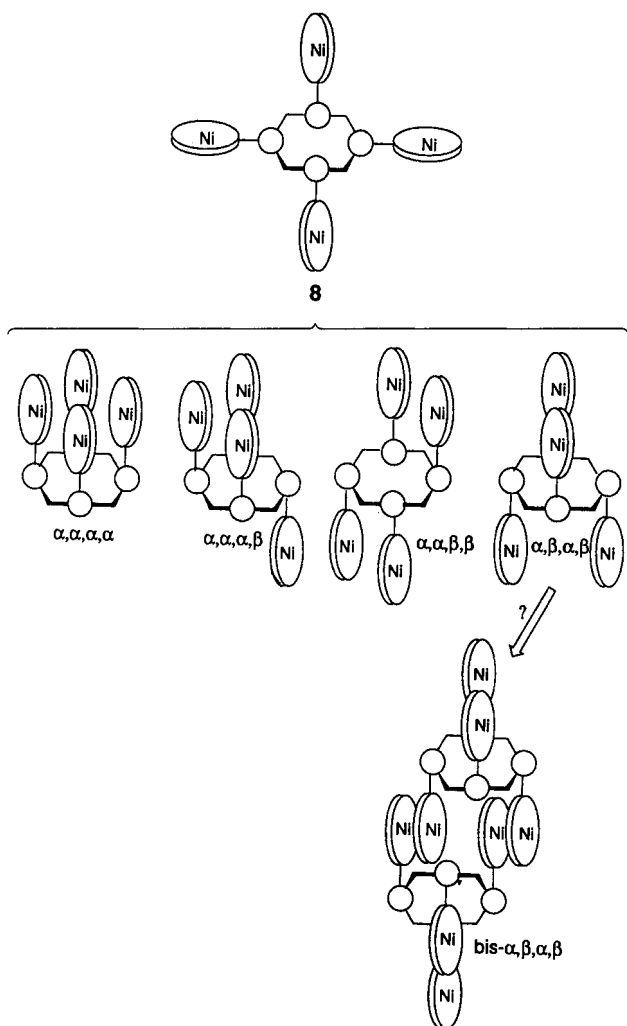


Abb. 2. Schematische Darstellung der vier denkbaren atropisomeren Hauptkonformere von **8** und des ursprünglich vermuteten Aggregationskomplexes des $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -Konformers (siehe Text).

auf die beste Ebene durch die Methylengruppen) betragen 130.1, 123.9, 118.5 und 126.2°; zum Vergleich: in Calix[4](*p*-*tert*-butylbenzol) ist der Neigungswinkel 123°. [5b] Abweichungen von diesem Wert werden normalerweise durch Packungseffekte oder, wie im vorliegenden Fall, durch Aggregation verursacht. Ein weiteres Anzeichen für die durch die Porphyrineinheiten verursachte sterische Spannung sind die vergrößerten O-O-Abstände im Calixarenteil; hier werden Werte von 2.513, 2.872, 2.790 und 2.479 Å gefunden; zum Vergleich: der durchschnittliche Abstand in Calix[4](*p*-*tert*-butylbenzol) beträgt 2.650 Å. [5b] Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Calixarenmolekülen, die Aggregate mit zu ihnen in zentrosymmetrischer Beziehung stehenden Partnern bilden. Das Packungssystem wird durch eine vierzählige Schraubenachse entlang der *c*-Achse erzeugt. Ein Molekül findet sich in der Mitte der Elementarzelle, während das andere an deren Eckpunkten positioniert ist. Diese Anordnung führt zur Bildung von Kanälen im Kristall.

Die Strukturmerkmale von **8** sind einzigartig. Wir sehen in der von **8** gebildeten dimeren Zahnradverbindung ein bemerkenswertes Beispiel für eine widerstandsfähige, definiert strukturierte, selbstorganisierte supramolekulare Anordnung nützlicher Chromophore. Unsere weiteren Untersuchungen konzentrieren sich auf die Synthese der entsprechenden Calix[6]- und

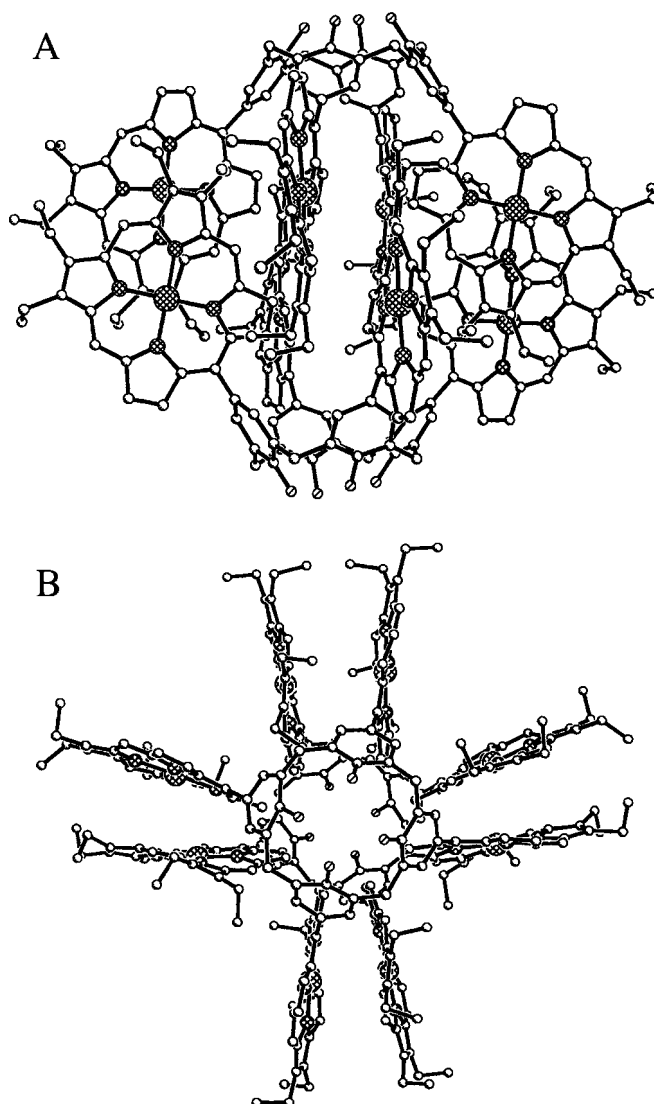


Abb. 3. Die Struktur des Dimers von **8** im Kristall. A: Seitenansicht, B: Aufsicht. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Calix[8]arenoporphyrine sowie auf die der freien Basen und anderer Metallkomplexe. Da Calix[8]arenoporphyrine gute Kandidaten für die Bildung eines cyclischen, verzahnten Dimers mit sechzehn π -gestapelten Tetrapyrroleinheiten sind, zielen unsere Arbeiten auf die Entwicklung von molekularen Modellen für Tetrapyrrolanordnungen ab, wie sie im Lichtsammelkomplex des bakteriellen LH2 gefunden werden. [14] Es ist bekannt, daß sich die B800- und B850-Komponenten des Lichtsammelkomplexes II in *Rhodospirillum rubrum* aus acht bzw. sechzehn Bacteriochlorophyllen zusammensetzen. [15]

Eingegangen am 3. Juli 1997 [Z10632]

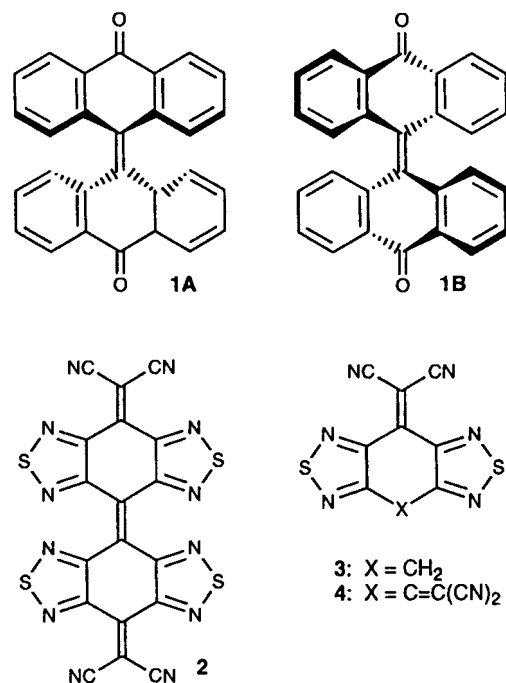
Stichwörter: Calixarene • Porphyrinoide • Supramolekulare Chemie

- [1] Siehe z. B.: a) D. E. Robertson, R. S. Farid, C. C. Moser, J. L. Urbauer, S. E. Mulholland, R. Pidikiti, J. D. Lear, A. J. Wand, W. F. DeGrado, P. L. Dutton, *Nature (London)* **1994**, 368, 425; b) S. Anderson, H. L. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1096; D. W. J. McCallien, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6611; c) K. M. Smith, L. A. Kehres, J. Fajer, *ibid.* **1983**,

Synthese und Strukturen des gefalteten und des verdrehten Konformers von Bis{4*H*,8*H*-4-(dicyanmethylen)benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol-8-yliden}, einem sterisch überladenen Ethylen mit hoher Elektronenaffinität**

Takanori Suzuki,* Takanori Fukushima, Tsutomu Miyashi und Takashi Tsuji

Seit einigen Jahren erfahren Verbindungen viel Aufmerksamkeit, die bei äußeren Einflüssen ihre optischen Eigenschaften ändern und so als molekulare Maschinen und Schalter interessant sind.^[1] Einige sterisch überladene Ethylene sind dafür sehr vielversprechend,^[2] da sich ihre Farbe bei Konformationsänderungen charakteristisch ändert. Die diesbezüglich bedeutendste Verbindung ist Bianthron 1,^[3] das im Grundzustand die zweifach gefaltete Konformation **1A** einnimmt, um die sterische Abstoßung im fjordartigen Bereich zu minimieren.^[4] Ausgelöst durch Hitze, Druck oder Anregung mit Licht wandelt sich dieses gelbe Konformer teilweise in eine grüne, metastabile Form^[5] um, von der angenommen wird, daß sie die verdrehte Konformation **1B** einnimmt.^[6] Da sich die Eigenschaften der analogen geladenen Isomere von denen der neutralen unterscheiden, kann die Konformationsänderung auch elektrochemisch ausgelöst werden.^[7] Durch Kombination von Isomerie und Elektronen-



[*] Prof. T. Suzuki, Prof. T. Tsuji
Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University
Sapporo 060 (Japan)
Telefax: Int. +11/746-2557
E-mail: tak@science.hokudai.ac.jp
T. Fukushima
Hokkaido University, Sapporo (Japan)
gegenwärtige Adresse: Tohoku University, Sendai (Japan)
Prof. T. Miyashi
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University
Sendai 980-77 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Nr. 0067) gefördert. T. F. dankt der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft (JSPS) für ein Stipendium. Prof. T. Inabe (Hokkaido University) danken wir dafür, die zur Röntgenstrukturanalyse nötigen Einrichtungen und das FT-IR-Mikroskop verwenden zu dürfen.

- 105, 1387; d) H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 772; e) R. G. Khoury, L. Jaquinod, D. J. Nurco, R. K. Pandey, M. O. Senge, K. M. Smith, *ibid.* **1996**, *108*, 2657 bzw. **1996**, *35*, 2496.
- [2] Zum Beispiel: *Supramolecular Assemblies—New Developments in Biofunctional Chemistry* (Hrsg.: Y. Murakami), Mita Press, Tokio, **1990**; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849.
- [3] C. M. Drain, K. C. Russell, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 337.
- [4] a) C. J. Waller, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 458; b) L. G. Mackay, R. S. Wylie, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3142; c) D. M. Rudkevich, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6585.
- [5] a) Neuere Übersicht: V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713; b) J. Vicens, V. Böhmer, *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 5.
- [6] P. Timmerman, K. G. A. Nierop, E. A. Brinks, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, W. P. van Hoorn, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 132.
- [7] R. Perrin, R. Lamartine, M. Perrin, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1549.
- [8] a) J. Bernard, R. de Vains, R. Lamartine, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6311; b) A. M. A. van Wageningen, P. Timmerman, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 639; c) P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Hesek, K. C. Nam, *Chem. Commun.* **1997**, 107; d) K. Murayama, K. Aoki, *ibid.* **1997**, 119; e) T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3739; f) O. Struck, L. A. J. Christoffels, R. J. W. Lugtenberg, W. Verboom, G. J. van Hummel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2487.
- [9] a) Z. Asfari, J. Vicens, J. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 627; b) D. M. Rudkevich, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6585; c) T. Nagasaki, H. Fujishima, M. Takeuchi, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 1883; d) T. Arimura, C. T. Brown, S. L. Springs, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **1996**, 2293.
- [10] C. D. Gutsche, M. Iqbal, D. Stewart, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 742.
- [11] C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427.
- [12] Kristallographische Daten für C_{41.75}H_{12.8}N₁₆Ni₄O_{5.75}: dunkelgrüner, oktaedrischer Kristall (0.15 × 0.10 × 0.10 mm³), tetragonale Raumgruppe P4₁22 (Nr. 92); *a* = *b* = 23.510(3), *c* = 100.61(2) Å, *V* = 55 609(16) Å³, *Z* = 16. 33 061 gemessene Reflexe, darunter 15 009 unabhängige, von denen 9740 als beobachtet eingestuft wurden (*R*_{int} = 0.033, *T*_{min} = 0.90, *T*_{max} = 0.85, *μ* = 1.047 mm⁻¹, *ρ*_{ver} = 1.138 g cm⁻³). *R*₁ (beobachtete Daten, *I* > 2σ(*I*)) und *wR*₂ (alle Daten): 0.1142 bzw. 0.3483 (2571 Parameter). Datensammlung bei 113(2) K auf einem Siemens-Hi-Star-Multikanal-Proportionalzähler-Diffraktometer, ausgerüstet mit einem 3.0 × 0.3 mm Fokusbecher, Göbelspiegeln und einer Rigaku-RU300-Drehanode gemessen [Cu_{Kα}-Strahlung (λ = 1.54178 Å), ω-Scanmodus, 2θ_{max} = 90.2°]. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden verfeinert [Verfeinerung gegen *F*² unter Verwendung aller unabhängigen Reflexe (Siemens SHELXTL Version 5.03)]. Insgesamt wurden vierzehn mit Methanalmolekülen besetzte Positionen gefunden. Diese wurden mit partiellen Besetzungen verfeinert, die insgesamt zu 1.75 Methanalmolekülen pro Molekül **8** aufaddierten. Alle Nichtwasserstoffatome außer denen der Solvatmoleküle wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome von **8** wurden in geometrisch berechnete Positionen gesetzt und mit einem Reitermodell verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt [13]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100523“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [13] S. R. Parkin, B. Moezzi, H. Hope, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 53.
- [14] a) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature (London)* **1995**, *374*, 517; b) W. Kühlbrandt, *ibid.* **1995**, *374*, 497.
- [15] J. Koepke, X. Hu, C. Muenke, K. Schulten, H. Michel, *Structure* **1996**, *4*, 581.