

- [1] K. L. Prime, G. M. Whitesides, *Science* **1991**, *252*, 1164–1167.
- [2] C. D. Tidwell, S. I. Ertel, B. D. Ratner, B. J. Tarasevich, S. Atre, D. L. Allara, *Langmuir* **1997**, *13*, 3404–3413.
- [3] D. A. Stenger, J. H. Georger, C. S. Dulcey, J. J. Hickman, A. S. Rudolph, T. B. Nielsen, S. M. McCort, J. M. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8436–8442.
- [4] J. G. Steele, G. Johnson, P. A. Underwood, *J. Biomed. Mater. Res.* **1992**, *26*, 861–884.
- [5] M. Böltau, S. Walheim, J. Mlynka, G. Krausch, U. Steiner, *Nature* **1998**, *361*, 877–879.
- [6] S. B. Carter, *Nature* **1965**, *208*, 1183–1187.
- [7] N. B. Maroudas, *Nature* **1973**, *244*, 353–354.
- [8] G. P. López, M. W. Albers, S. L. Schreiber, R. Carroll, E. Peralta, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5877–5878.
- [9] R. Singhvi, A. Kumar, G. P. López, G. N. Stephanopoulos, D. I. C. Wang, G. M. Whitesides, D. E. Ingber, *Science* **1994**, *264*, 696–698.
- [10] C. S. Chen, M. Mrksich, S. Huang, G. M. Whitesides, D. E. Ingber, *Science* **1997**, *276*, 1425–1428.
- [11] D. W. Branch, J. M. Corey, J. A. Weyhenmeyer, G. J. Brewer, B. C. Wheeler, *Med. Bio. Eng. Comput.* **1998**, *36*, 135–141.
- [12] W. M. Lackowski, P. Ghosh, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1419–1420.
- [13] Y. Xai, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568–594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575.
- [14] Y. Zhou, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, M. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3773–3774.
- [15] A. S. G. Curtis, J. V. Forrester, F. Lawrie, *J. Cell Biol.* **1983**, *97*, 1500–1506.
- [16] S. R. Sheth, D. Leckband, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 8399–8404.
- [17] C. S. Chen, M. Mrksich, S. Huang, G. M. Whitesides, D. E. Ingber, *Biotechnol. Prog.* **1998**, *14*, 356–363.
- [18] J. G. Franchina, W. M. Lackowski, D. L. Dermody, R. M. Crooks, D. E. Bergbreiter, K. Sirkar, R. J. Russell, M. V. Pishko, *Anal. Chem.*, eingereicht.
- [19] M. Zhao, Y. Zhou, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, *Langmuir* **1997**, *13*, 1388–1391.
- [20] M. L. Bruening, Y. Zhou, G. Aguilar, R. Agee, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, *Langmuir* **1997**, *13*, 770–778.

Sekundärstrukturen, auch wenn ihr Rückgrat *nicht* durch Einbau cyclischer Bausteine konformativ fixiert ist. So liegen β -Peptide mit proteinogenen Seitenketten aus mehr als fünf homochiralen β^2 - oder β^3 - oder aus *like*-konfigurierten $\beta^{2,3}$ -Aminosäuren^[5] in Methanol als 3_{14} -Helix vor, in der alle Seitenketten laterale Positionen einnehmen;^[3] für Ketten mit (*R*)- β^2 (*S*)- β^3 - oder *unlike*- $\beta^{2,3}$ -Sequenzen konnte man andererseits eine gestreckte Anordnung und damit die Bildung von Faltblättern voraussagen (Abbildung 1a); in Sequenzen

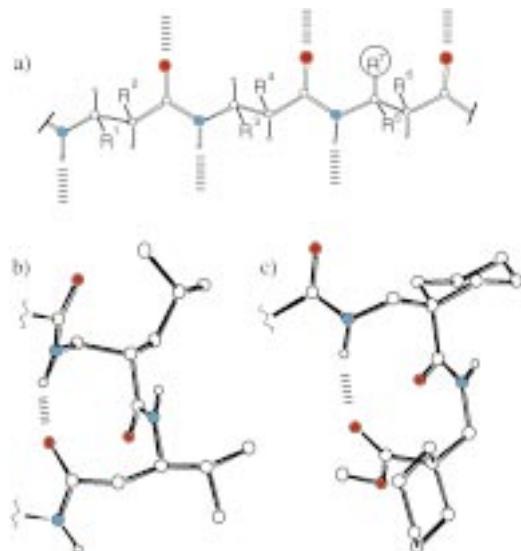
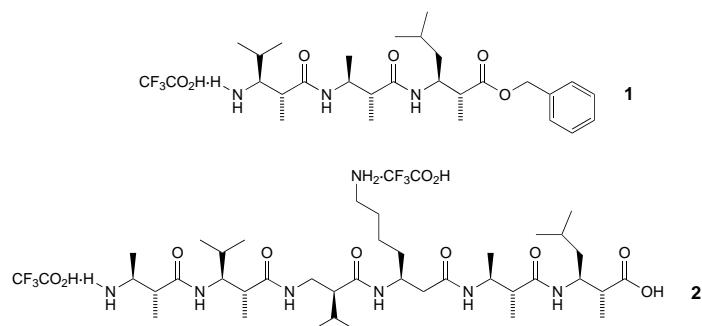


Abbildung 1. a) Modell einer gestreckten β -Peptidkette. Bei β -Aminosäuresequenzen mit R^1 bis $R^6 \neq H$, $R^7 = H$ (*unlike*- $\beta^{2,3}$, Typ I) oder, z. B., $R^1, R^4, R^5 \neq H$, $R^2, R^3, R^6, R^7 = H$ ((*S*)- β^2 (*R*)- β^3 , Typ II) kann ein β -Peptid nicht die 3_{14} -helicale Sekundärstruktur annehmen; die lineare Anordnung sollte erzwungen werden.^[2, 3, 6] Geminale Disubstitution, z. B. R^5 und $R^7 \neq H$, verhindert sowohl Bildung der Helix als auch Aggregation zum Faltblatt (siehe 14gliedrige H-Brückenringe in Abbildung 2 und Diskussion in Lit. [3]). b, c) Zehngliedrige H-Brückenringe, wie sie in der β^2 - β^3 -Sequenz der 12/10/12-Helix^[3, 7] oder bei geminal disubstituierten β -Peptiden vorkommen.^[8]

mit den (*S*)- β^2 / β^3 - oder mit *geminal* disubstituierten $\beta^{2,3}$ -Bausteinen haben wir die Bildung von zehngliedrigen H-Brücken-Ringen beobachtet (Abbildung 1b,c). Aufgrund dieser Überlegungen und Informationen haben wir auf der Suche nach parallelen und antiparallelen Faltblättern und nach Schleifen mit den von uns schon früher ausführlich beschriebenen Methoden^[3, 9] die *unlike*- $\beta^{2,3}$ -Aminosäuren enthaltenden β -Peptide **1** (in Lösung) und **2** (auf der Festphase) hergestellt, deren Strukturen wir hier beschreiben.



Faltblätter und Schleifen von β -Peptiden mit proteinogenen Seitenketten

Dieter Seebach,* Stefan Abele, Karl Gademann und Bernhard Jaun

Die Eigenschaften von Peptiden und Proteinen hängen von deren dreidimensionaler Struktur ab, die von der Reihenfolge der Aminosäuren, der Primärstruktur, bestimmt wird. Bildungsmechanismen und Stabilitätsparameter für die Sekundärstrukturen von Proteinen, zu denen wir außer der Helix, dem Faltblatt und der Schleife wohl auch die ungeordnete (random-coiled) Region zählen sollten, sind noch nicht völlig aufgeklärt.^[1] Dagegen bilden β -Peptide (Oligomere von β -Aminosäuren^[2]) vorhersagbare,^[3] ja vorausberechenbare^[4]

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. S. Abele, Dipl.-Chem. K. Gademann, Prof. Dr. B. Jaun
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-11-44
E-mail: seebach@org.chem.ethz.ch

Beim Aufbau von β -Peptiden wie **1** (Typ I in Abbildung 1) stößt man schnell an eine unüberwindliche Löslichkeitsgrenze, weshalb die dimerisierende Kupplung zum Hexapeptid hier nicht gelang.^[10] Kristallstruktur und -packung von **1** sind in Abbildung 2 gezeigt.^[11] Die parallel versetzten Amidebenen in den einzelnen Strängen sind über CHR–CHMe-Ethaneinheiten verbunden, an welchen R und Me sowie HN

den und sollten intramolekulare H-Brücken bilden, die gleichzeitig eine intermolekulare Aggregation erschweren können. Tatsächlich ist dieses β -Peptid gut löslich, dank der ω -Aminobutylgruppe auch in Wasser.^[13]

Die Struktur des Hexapeptids **2** in CD₃OH wurde durch 2D-NMR-Spektroskopie bestimmt. Alle Linien im ¹H-Spektrum wurden durch die Auswertung von DQF-COSY- und

TOCSY-Messungen eindeutig zugeordnet. Die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen des Peptid-Rückgrates sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die *J*-Werte der Rückgratprotonen der Aminosäuren 2 und 5 sind groß, was auf eine antiperiplanare Anordnung der beteiligten NH- und C(β)-H sowie der C(β)-H- und C(α)-H-Protonen hindeutet; für die terminalen Aminosäuren 1 und 6 hingegen finden wir kleinere *J*-Werte, was auf mehrere bevorzugte Konformationen schließen lässt. Die Werte für die zentralen Aminosäuren 3 und 4 weisen hingegen auf eine vollkommen andere, nicht gestreckte Konformation hin und ähneln denen, die wir für den zehngliedrigen H-Brückenring der 12/10/12-Helix beobachtet hatten.^[3, 7] Mit ROESY-Messungen wurden Informationen über die räumliche Nachbarschaft der Protonen gesammelt, und die Volumina von 20 NOE-Kreuzlinien wurden drei Distanzkategorien zugeordnet (Tabelle 2). Wichtig sind vor allem drei weitrei-

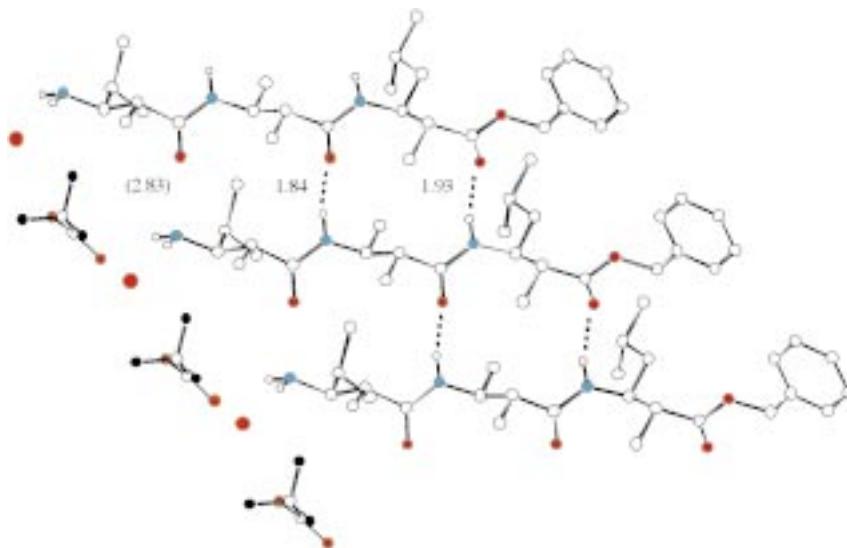


Abbildung 2. Parallelfaltblattstruktur des β -Tripeptidesters **1**·H₂O. Die N–H...O-Winkel betragen 159.7 und 165.6°; für die N-terminale H-Brücke ist der N...O-Abstand angegeben. Die Röntgenstrukturanalyse des aus MeOH-Lösung erhaltenen Kristalls wurde von P. Seiler durchgeführt.

und CO antiperiplanar zueinander stehen; die Stränge in der *parallelen* Faltblattstruktur sind über 14gliedrige H-Brückenringe miteinander verbunden; im Unterschied zu α -peptidischen Blättern, bei denen benachbarte O=C-Bindungen in entgegengesetzte Richtung weisen, stehen hier diese Bindungen alle in die gleiche Richtung, so daß eine polare Packung resultiert, die wohl für die geringe Löslichkeit von Verbindungen dieses Typs mit verantwortlich ist (vgl. Cyclo- β -tetrapeptide^[12]).

Zur Konstruktion einer *antiparallelen* Faltblatt-Anordnung wählten wir die aus einer β^2/β^3 -Dipeptideinheit bestehende Schleife (Abbildung 1b) mit den Seitenketten von Valin und Lysin. Diese Schleife weist dieselbe Konfiguration auf wie der mittlere zehngliedrige Ring der 12/10/12-Helix.^[3, 7] Zwei zur gestreckten Konformation gezwungene Dipeptideinheiten aus *unlike*- $\beta^{2,3}$ -Aminosäuren wurden an diesen Bogen gebun-

Tabelle 1. Kopplungskonstanten im β -Hexapeptid **2** (CD₃OH, 500 MHz).^[a]

Aminosäure	<i>J</i> (NH, C(β)-H)	<i>J</i> (C(α)-H, C(β)-H)
1	—	7
2	10.1	9.7
3	<i>J</i> (NH, C(β)-H ^{Si}) 7.4 <i>J</i> (NH, C(β)-H ^{Re}) 3.8	<i>J</i> (C(β)-H ^{Si} , C(α)-H) 3.8 <i>J</i> (C(β)-H ^{Re} , C(α)-H) 10.7
4	9.0	<i>J</i> (C(β)-H, C(α)-H ^{Si}) 4.1 <i>J</i> (C(β)-H, C(α)-H ^{Re}) 9.6
5	10.6	9.2
6	7	7

[a] Die CH₂-Rückgratprotonen der Aminosäuren 3 und 4 wurden stereospezifisch zugeordnet. Die großen Werte für die Aminosäuren 2 und 5 deuten auf eine gestreckte Konformation hin, während die *J*-Werte für 1 und 6 auf mehrere bevorzugte Konformationen schließen lassen. Die Kopplungskonstanten der Aminosäuren 3 und 4 weisen hingegen auf eine wohldefinierte und nicht gestreckte Konformation hin.

Tabelle 2. NOEs des β -Hexapeptids **2**, extrahiert aus dem 150ms-ROESY-Spektrum (CD₃OH, 500 MHz).^[a]

H-Atom	H-Atom	NOE	H-Atom	H-Atom	NOE				
NH	2	CHMe ₂	2	m	NH	5	α -Me	5	w
NH	2	C(α)-H	2	m	NH	5	β -Me	5	m
NH	2	C(β)-H	1	w	NH	5	C(α)-H ^{Si}	4	m
NH	2	C(α)-H	1	s	NH	5	C(α)-H	5	m
β -H ^{Si}	3	CHMe ₂	3	m	NH	5	C(β)-H	4	m
β -H ^{Si}	3	C(α)-H	3	m	NH	6	C(α)-H	6	m
NH	3	C(β)-H	2	m	NH	6	CHMe ₂	6	m
NH	3	C(α)-H	2	s	C(α)-H	1	C(β)-H	6	w
NH	4	α -H ^{Si}	4	w	C(α)-H	2	C(β)-H	5	m
NH	4	α -H ^{Re}	4	s	δ -Me	2	α -Me	5	w

[a] Die NOEs wurden nach den Kreuzsignalvolumina in drei Distanzklassen eingeteilt: s (stark, <3 Å), m (mittel, <3.5 Å) und w (schwach, <4.5 Å).

chende NOEs zwischen Protonen der Aminosäuren 1 und 6 sowie 2 und 5; NOEs zwischen NH(3), C(α)-H(2) und NH(2) sowie zwischen NH(6), C(α)-H(5) und NH(5) deuten wiederum auf eine gestreckte Anordnung der Aminosäuren 2 und 5 hin. Die 20 NOEs wurden mit 12 J-Werten als Distanz- und Winkelbeschränkungen in Moleküldynamiksimulationen nach dem Verfahren der simulierten Kühlung (Programm X-PLOR) verwendet. Die erhaltenen Konformationen konvergierten zu einer einheitlichen Struktur des Peptids **1** (siehe Abbildung 3). Danach liegt eine Haarnadelschleife^[15] vor, ein Sekundärstrukturelement, welches in α -Peptiden sehr häufig für Wechselwirkungen mit Rezeptoren verantwortlich ist.^[16]

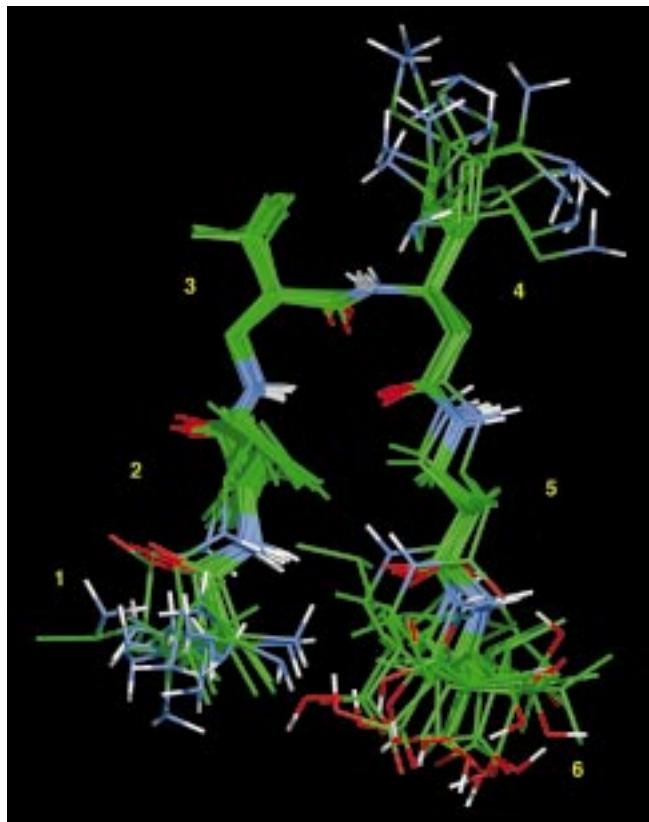


Abbildung 3. NMR-Spektroskopisch (CD_3OH) ermittelte Struktur des β -Peptids **2**. Bündel der 15 energetisch tiefstliegenden Konformationen, die keine der experimentellen Einschränkungen (NOE und J-Werte) signifikant verletzen. Die C- und N-terminalen Aminosäuren 1 und 6 sind nach dieser Analyse eher unstrukturiert, wobei 6 in zwei Konformationen vorliegt, die beide in vollem Einklang mit den experimentellen Daten stehen. Dieses Bild wurde mit MOLMOL erzeugt.^[14]

Mit den hier beschriebenen Resultaten ist nun gezeigt, daß die aus den Homologen einfacher proteinogener Aminosäuren aufgebauten Oligomere (β -Peptide) wie ihre „Vorbilder“, die Proteine, Helices, Faltblätter und Schleifen bilden können. Diese Sekundärstrukturen sind bei den β -Peptiden nicht nur vielfältiger (es gibt z.B. schon jetzt drei grundverschiedene Helices^[2b, 3]) und thermisch schon bei kurzer Kettenlänge viel stabiler,^[3, 17] sondern auch vorhersagbar, planbar; gleichzeitig erweisen sich β -Peptide als stabil gegenüber den aggressivsten Peptidasen.^[18] Damit ist der Weg zu großen Strukturen (β -

Proteinen, β -Enzymen) und zu β -peptidischen Wirkstoffen vorgezeichnet.

Eingegangen am 25. Januar 1999 [Z 12956]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1595–1597

Stichwörter: Aminosäuren • NMR-Spektroskopie • Peptide • Peptidmimetika

- [1] C. Branden, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*, 2. Aufl., Garland, New York, **1998**; Y. Duan, P. A. Kollman, *Science* **1998**, *282*, 740–744; H. J. C. Berendsen, *Science* **1998**, *282*, 642–643.
- [2] a) D. Seebach, M. Overhand, F. N. M. Kühnle, B. Martinoni, L. Oberer, U. Hommel, H. Widmer, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 913–941; b) Übersichtsartikel: D. Seebach, J. L. Matthews, *Chem. Commun.* **1997**, *21*, 2015–2022; S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173–180.
- [3] D. Seebach, S. Abele, K. Gademann, G. Guichard, T. Hintermann, B. Jaun, J. L. Matthews, J. V. Schreiber, L. Oberer, U. Hommel, H. Widmer, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 932–982.
- [4] X. Daura, K. Gademann, B. Jaun, D. Seebach, W. F. van Gunsteren, A. E. Mark, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 249–253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 236–240.
- [5] Die hinter β hochgestellte Zahl spezifiziert die Position der Seitenkette an der betreffenden β -Aminosäure, siehe: T. Hintermann, D. Seebach, *Synlett* **1997**, 437–438.
- [6] T. Hintermann, D. Seebach, *Chimia* **1997**, *51*, 244–247.
- [7] D. Seebach, K. Gademann, J. V. Schreiber, J. L. Matthews, T. Hintermann, B. Jaun, L. Oberer, U. Hommel, H. Widmer, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2033–2038.
- [8] D. Seebach, S. Abele, T. Sifferlen, M. Hänggi, S. Gruner, P. Seiler, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 2218–2243.
- [9] G. Guichard, D. Seebach, *Chimia* **1997**, *51*, 315–318; G. Guichard, S. Abele, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 187–206; S. Abele, G. Guichard, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 2141–2156.
- [10] **1** ist nur noch in heißem MeOH löslich; auch das auf der Festphase synthetisierte β -Heptapeptid $\text{H}-(S)\beta^2\text{-HVal-}(R)\beta^3\text{-HAla-}(S)\beta^2\text{-HPhe-}(R)\beta^3\text{-HPhe-}(S)\beta^2\text{-HVal-}(R)\beta^3\text{-HAla-}(S)\beta^2\text{-HLeu-OH}$ vom Typ II (Abbildung 1 a) ist extrem schwerlöslich.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{29}\text{H}_{64}\text{N}_3\text{O}_4\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 607.72$. Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Methanol-Lösung erhalten. Kristallabmessungen: $20 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$, orthorhomatisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $a = 6.0636(7)$, $b = 20.191(4)$, $c = 27.139(4) \text{ \AA}$, $V = 3322.7(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.22 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.816 \text{ mm}^{-1}$, $2.73 < \theta < 59.94^\circ$, 3074 gemessene, 2658 unabhängige Reflexe, Nonius-CAD4-Diffraktometer (193 K, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden (SHELXS86) gelöst (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473) und durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert unter Verwendung einer isotropen Extinktionskorrektur (G. M. Sheldrick, *SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1993**); $w = 1/[F_0^2(F_0^2) + (0.0710P)^2 + 0.83P]$, wobei $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ (Schwarzatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop, wobei die Wasserstoff-Positionen auf stereochemischen Annahmen beruhen). $R(F) = 0.039$, $wR(F^2) = 0.105$ für 392 Variablen und 2409 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-113798“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] D. Seebach, J. L. Matthews, A. Meden, T. Wessels, C. Baerlocher, L. B. McCusker, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 173–182.
- [13] In H_2O , MeOH und $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ zeigt **2** einen intensiven positiven Cotton-Effekt bei ca. 205 nm (molare Elliptizitäten $[\Phi]$ von bis zu 1.2×10^5 ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$ **1**)), genau wie die β -Peptide, denen wir 12/10/12-helicale Struktur zugeordnet haben,^[3] ein Hinweis dafür, daß dieser

- Cotton-Effekt vielleicht überwiegend auf den zehngliedrigen H-Brückenring zurückzuführen ist.
- [14] R. Koradi, M. Billeter, K. Wüthrich, *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 51–54.
- [15] Bisher wurden Schleifen von β -Peptiden ausschließlich mit „unnatürlichen“, cyclische α - oder β -Aminosäuren enthaltenden Bausteinen, z.B. D-Pro-Xaa- oder (*R*)- β^2 -HPro-(S)- β^2 -HPro-, konstruiert: S. Krauthäuser, L. A. Christianson, D. R. Powell, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11719–11720; Y. J. Chung, L. A. Christianson, H. E. Stanger, D. R. Powell, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10555–10556.
- [16] Erstes Beispiel für ein pharmakologisch aktives β -Peptid mit Affinität zu einem Humanrezeptor: K. Gademann, M. Ernst, D. Hoyer, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1302–1304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1223–1226.
- [17] K. Gademann, B. Jaun, D. Seebach, R. Perozzo, L. Scapozza, G. Folkers, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1.
- [18] D. Seebach, S. Abele, J. V. Schreiber, B. Martinoni, A. K. Nussbaum, H. Schild, H. Schulz, H. Hennecke, R. Wössner, F. Bitsch, *Chimia* **1998**, *52*, 734–739.

Photoschaltbare Wasserstoffbrücken-Verknüpfung in selbstorganisierten zylindrischen Peptidanordnungen**

Martin S. Vollmer, Thomas D. Clark,
Claudia Steinem und M. Reza Ghadiri*

Der molekularen Selbstorganisation kommt im Hinblick auf die Entwicklung von funktionellen Materialien eine besondere Bedeutung zu.^[1, 2] Der Wunsch, Selbstorganisationsprozesse durch externe Signale, z.B. Licht, zu steuern, führte zur Entwicklung zahlreicher photochromer supramolekularer Systeme.^[3] In der supramolekularen Chemie, der Katalyse und den Materialwissenschaften haben vor allem Azobenzolderivate eine große Bedeutung, da ihre effiziente, reversible (E) → (Z)-Photoisomerisierung zu großen Änderungen in der Struktur führt.^[4–12]

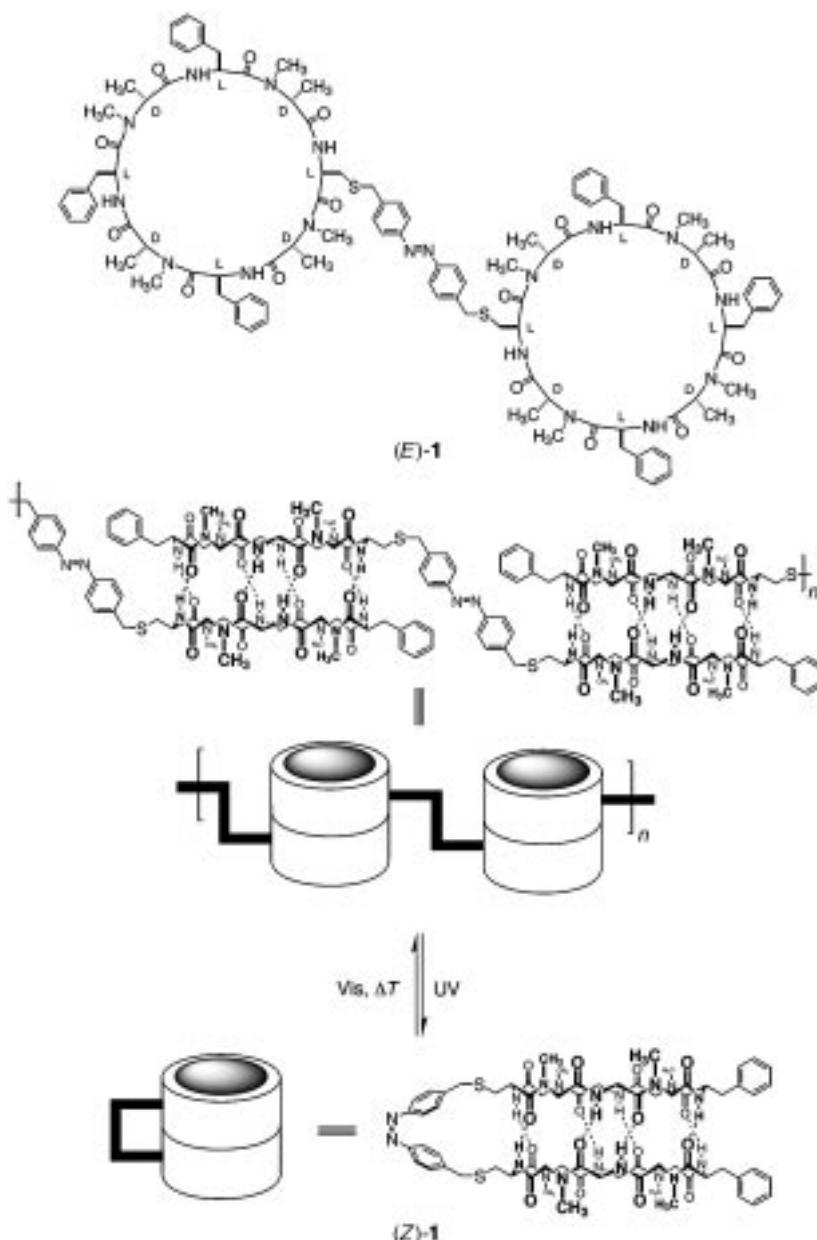
Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung des neuen Peptidsystems **1** (Schema 1),

[*] Prof. Dr. M. R. Ghadiri, Dr. M. S. Vollmer, Dr. T. D. Clark,

Dr. C. Steinem

Departments of Chemistry and Molecular Biology and
The Skaggs Institute for Chemical Biology
The Scripps Research Institute
10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Fax: (+1) 619-784-2798
E-mail: ghadiri@scripps.edu

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Office of Naval Research (N00014-94-1-0365) und den National Institutes of Health (GM 52190). M.S.V. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein NATO-Postdoktorandenstipendium und C.S. der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für ein Postdoktorandenstipendium. T.D.C. dankt für ein Stipendium der National Science Foundation.



Schema 1. Die verwendete Peptidsequenz sowie Darstellung der photochemischen Umwandlung zwischen inter- ((E)-1) und intramolekular ((Z)-1) wasserstoffverbrückten zylindrischen Aggregaten (zur besseren Übersicht sind die meisten Seitenketten nicht dargestellt).

in dem die (E)/(Z)-Isomerisierung der Azobenzoleinheit zur Bildung photoschaltbarer Wasserstoffbrücken führt, was eine kontrollierte Umwandlung zwischen inter- und intramolekular organisierten zylindrischen Strukturen in Lösung und in dünnen Filmen an der Luft-Wasser-Grenzfläche ermöglicht.

Das Peptidsystem **1** setzt sich aus zwei cyclischen Octapeptiden zusammen, die abwechselnd D- und L- α -Aminosäuren enthalten und durch eine Azobenzoleinheit miteinander verbrückt sind. Die Struktur der Peptide wurde so gewählt, daß eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln gewährleistet ist und der Selbstorganisationsprozeß durch selektive N-Methylierung auf eine dimere β -Faltblattstruktur begrenzt ist.^[13] Daneben wurde mit der Cystein-Seitenkette ein reaktives Nucleophil zur Anknüpfung der Azobenzoleinheit gewählt. Dieses Design sollte zu folgenden strukturellen