

- [1] R. C. Larock, P. L. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1368.
- [2] a) A. Arcadi, F. Marinelli, E. Bernocchi, E. S. Cacchi, G. Ortari, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 249; b) S. C. Clayton, A. C. Regan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7493; c) J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Synlett* **1999**, 114; d) L. Dolci, F. Dolle, H. Valette, F. Vaufray, C. Fuseau, M. Bottlaender, C. Crouzel, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, 7, 467; e) J. M. Brunel, A. Heumann, G. Buono, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1946.
- [3] a) H. Brunner, K. Kramler, *Synthesis* **1991**, 1121; b) S. Sakuraba, K. Awano, K. Achiwa, *Synlett* **1994**, 291; c) J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1997; d) J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Synlett* **1999**, 804; e) X.-Y. Wu, H.-D. Xu, Q.-L. Zhou, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 1255; f) J. M. Brunel, M.-H. Hirlemann, A. Heumann, G. Buono, *Chem. Commun.* **2000**, 1869.
- [4] a) T. F. Spande, H. M. Garaffo, M. W. Edwards, H. J. C. Yeh, L. Pannell, J. W. Daly, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3475; b) C.-M. Zhang, M. L. Trudell, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7189, zit. Lit.
- [5] a) O. Diels, J. H. Bolm, W. Koll, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, 443, 242; b) T. Gillis, J. D. Hagarty, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 330; c) P. F. Vogt, M. J. Miller, *Tetrahedron* **1998**, 54, 1317; d) S. Iwasa, K. Tajima, S. Tsushima, H. Nishiyama, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5897.
- [6] J. Storsberg, M. V. Nandakumar, S. Sankaranarayanan, D. E. Kaufmann, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 177.
- [7] a) A. K. Forrest, R. R. Schmidt, G. Huttner, L. Jibril, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 1981; b) S. Grabowski, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7951; c) Y. Gong, M. J. Bausch, L.-H. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1, zit. Lit.
- [8] L. Bray, S. C. Dolan, B. Halter, J. W. Lackey, M. B. Schilling, D. J. Tapolczay, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4483.
- [9] Röntgenstrukturanalyse: Strukturlösung mit Direkten Methoden und Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung (SHELX97<sup>[10]</sup>). **9a** (C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 319.13): monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>(1)/c, a = 17.3890(10), b = 11.3510(10), c = 19.9100(10) Å, α = 90, β = 156.100(10), γ = 90°, V = 1592.16(19) Å<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.332 Mg m<sup>-3</sup>, T = 293 K, 21 904 gemessene, 3656 kristallographisch unabhängige und 3473 Reflexe mit I > 2σ(I), MoKα-Strahlung, λ = 0.71073 Å, θ<sub>max</sub> = 27.50°, R[I > 2σ(I)]: R<sub>1</sub> = 0.0424, wR<sub>2</sub> = 0.1400, wR<sub>2</sub> = 0.1959 (alle Daten), 286 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. CCDC-173237 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Göttingen (Germany), **1998**.
- [11] a) D. H. R. Barton, X. Lusich, J. S. Ramirez, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2995; b) M. Tada, A. Oikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 727; c) S. F. Nelsen, Y.-C. Wang, R. K. Hiyashi, D. R. Powell, F. A. Neugebauer, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2981.
- [12] W. Adam, L. A. Arias, O. De Lucchi, *Synthesis* **1981**, 545.
- [13] Verwendung von KF als Base: a) G. W. Kabalka, R. M. Pagni, C. M. Hair, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1423; b) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2413; c) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9550; d) A. F. Littke, C.-Y. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4020; e) M.-L. Yao, M.-Z. Deng, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 9083; f) M. G. Andreu, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2000**, 2475; g) G. W. Kabalka, V. Namboodiri, L. Wang, *Chem. Commun.* **2001**, 775; Verwendung von CsF als Base: h) W. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5575; i) D. W. Old, T. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722.
- [14] Typische Experimentelle Vorschrift: Eine Lösung von Pd(OAc)<sub>2</sub> (5.6 mg, 0.025 mmol) und AsPh<sub>3</sub> (33.7 mg, 0.11 mmol) in trockenem DMSO (4 mL) wurde unter Stickstoff bei 65 °C 15 min gerührt. Dann wurden **7a** (241 mg, 1.0 mmol), NaF (147 mg, 3.5 mmol), Iodbenzol (306 mg, 1.5 mmol) und HCO<sub>2</sub>H (138 mg, 3.0 mmol) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 16 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 50 mL gesättigte Natriumchlorid-Lösung zugesetzt, die Reaktionsmischung mit Ethylacetat extrahiert und mit

MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrol-ether/Ethylacetat 9:1): Mischung aus **8a** (18 %) und **9a** (46 %). **8a**: Farblose Kristalle, Schmp. 174–175 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.92–2.21 (m, 3H), 2.42–2.55 (m, 1H), 3.52–3.59 (m, 1H, HC-Ph), 4.72 (s, 1H, H<sub>Brückenkopf</sub>), 4.80 (s, 1H, H<sub>Brückenkopf</sub>), 7.16–7.55 ppm (m, 10H, H<sub>Aryl</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, die Multiplizitäten der <sup>13</sup>C-NMR-Signale wurden mithilfe der DEPT-Sequenz bestimmt, + steht für CH und CH<sub>3</sub>, – für CH<sub>2</sub> und o für C): δ = 35.00 (–), 36.25 (–), 45.29 (+), 60.33 (+), 64.87 (+), 125.38 (+), 126.95 (+), 127.07 (+), 128.31 (+), 128.85 (+), 129.15 (+), 131.52 (o), 140.26 (o), 156.71 (o, C=O), 156.96 ppm (o, C=O); MS (EI): m/z (%) = 320 (15, M<sup>+</sup> + 1), 319 (59, M<sup>+</sup>), 214 (100), 143 (20), 142 (19), 115 (17), 104 (43), 91 (30); IR: ν<sub>max</sub> = 3056, 3011, 1776, 1716, 1598, 1501, 1415, 735, 697 cm<sup>-1</sup>. HRMS: Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 319.1321; gef. 319.1321. **9a**: Farblose Kristalle, Schmp. 187–189 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2.49–2.63 (m, 1H), 2.77–2.92 (m, 1H), 4.03–4.07 (m, 1H, HC-Ph), 4.74–4.84 (m, 1H, HC-N), 5.73–5.83 (m, 1H, HC=), 5.90–5.96 (m, 1H, HC=), 7.17–7.49 (m, 10H, H<sub>Aryl</sub>), 9.07 ppm (br. s, 1H, HN); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 35.26 (–), 54.28 (+), 64.30 (+), 125.44 (+), 127.15 (+), 127.36 (+), 128.23 (+), 128.74 (+), 129.09 (+), 129.63 (+), 131.13 (o), 132.73 (+), 141.48 (o), 152.21 (o, C=O), 154.09 ppm (o, C=O); MS (EI): m/z (%) = 320 (16, M<sup>+</sup> + 1), 319 (68, M<sup>+</sup>), 215 (16), 214 (100), 143 (22), 142 (21), 104 (57), 91 (26); IR: ν<sub>max</sub> = 3160, 3059, 1772, 1687, 1595, 1493, 1378, 700, 676 cm<sup>-1</sup>; HRMS: Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 319.1321; gef. 319.1321.

- [15] a) R. Giger, R. Rubinstein, D. Ginsburg, *Tetrahedron* **1973**, 29, 2387; b) P. G. Gassman, R. C. Hoye, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2498.

## Biomimetisches Modell eines pflanzlichen Photosystems bestehend aus einem rekombinanten Lichtsammelkomplex und einem Terrylenfarbstoff\*\*

Henriette Wolf-Klein, Christopher Kohl,  
Klaus Müllen und Harald Paulsen\*

Chlorophyll(Chl) *a/b* trägt als Lichtsammelantenne zur Photosynthese in höheren Pflanzen bei, indem es Lichtenergie absorbiert und diese in photosynthetische Reaktionszentren weiterleitet, wo die Umwandlung in elektrochemische Potentiale stattfindet. Die Komponenten dieser Photosynthese-Lichtsammelantenne, nämlich der lichtsammlende Chl-*a/b*-Komplex (LHC), erfüllen diese Funktion mithilfe von zahlreichen proteingebundenen Pigmenten, Carotinoiden sowie Chl *a* und *b*, welche die absorbierte Energie schnell

[\*] Prof. Dr. H. Paulsen, Dr. H. Wolf-Klein  
Institut für Allgemeine Botanik  
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz  
Müllerweg 6, 55099 Mainz (Deutschland)  
Fax: (+49) 6131-3923787  
E-mail: [paulsen@mail.uni-mainz.de](mailto:paulsen@mail.uni-mainz.de)

C. Kohl, Prof. Dr. K. Müllen  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)

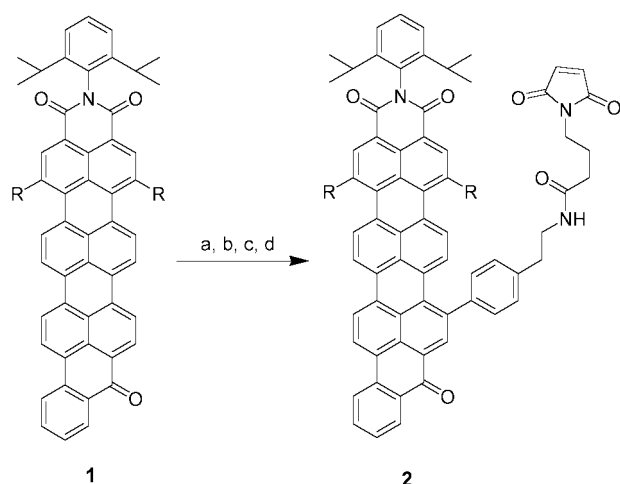
[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt durch das BMBF (Zentrum für multifunktionelle Werkstoffe und miniaturisierte Funktionseinheiten), die Stiftung Rheinland Pfalz für Innovation (8031-38 2 61/248) und den Fonds der Chemischen Industrie (H.P.). H.W.-K. bedankt sich für ein Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes.

und mit hoher Effizienz austauschen.<sup>[1]</sup> Der am weitesten verbreitete Chl-*a/b*-Komplex ist der Haupt-LHC des Photosystems II, das LHCIb, welches ungefähr 50 % des Gesamtchlorophylls in höheren Pflanzen umfasst. Dieser Komplex kann in vitro aus seinen Protein- und Pigmentkomponenten aufgebaut werden, indem entweder denaturiertes Thylakoidprotein<sup>[2]</sup> oder rekombinantes LHCIb-Apoprotein (Lhcb1)<sup>[3]</sup> verwendet wird. Rekombinantes LHCIb weist strukturelle, biochemische und spektroskopische Eigenschaften auf, die denen des nativen LHCIb sehr ähnlich sind.<sup>[3–5]</sup>

Die Herstellung von rekombinantem LHCIb in vitro eröffnet die Möglichkeit, durch Änderung der Aminosäuresequenz nützliche Modifikationen in die Struktur einzuführen, z. B. Ankerstrukturen, über die der Komplex immobilisiert oder ortsspezifisch mit Fluoreszenzfarbstoffen markiert werden kann.<sup>[6]</sup> Diese Eigenschaften machen rekombinantes LHCIb zu einem viel versprechenden Kandidaten für das Design von biologisch-chemischen Hybridstrukturen, die eine ganz bestimmte Anordnung von Fluorophoren enthalten.

In diesem Beitrag zeigen wir, dass rekombinantes LHCIb mit einer künstlichen Energiefalle, dem Benzoylterrylen-3,4-dicarboximid (BTI), gekoppelt werden kann. Dieser NIR-Farbstoff sammelt durch effizienten Energietransfer einen Großteil der Lichtenergie, die durch LHCIb-Pigmente absorbiert wird, und macht dadurch die LHCIb-BTI-Verbindung zu einem einfachen Modell eines Photosystems, das aus einem lichtsammelnden Pigment-Protein-Komplex und einer Energiefalle besteht.

Um BTI **1**<sup>[7]</sup> an eine Cysteinseitenkette des Proteins koppeln zu können, wurde ein Maleinimido-Derivat des Farbstoffs hergestellt (Schema 1). Maleinimido-BTI **2** wurde in einer vierstufigen Reaktion aus **1** synthetisiert. Die Bromierung von **1** und eine anschließende Suzuki-Kupplung mit dem BOC-geschützten (4-Pinacolylborono)phenylethylamin lieferte das entsprechende BOC-Derivat des Phenylethylamin-BTIs. Nach saurer Abspaltung der BOC-Schutzgruppe wurde das Phenylethylamin-BTI mit *N*-Succinimidyl-4-maleinimidobuttersäure zu **2** umgesetzt.



Schema 1. R = *tert*-Butylphenol; a) Br<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, RT, 16 h, 78%; b) (4-Pinacolylborono)-Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NBOC, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq.), Toluol, 110 °C, 18 h, 84%; c) TFA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 2 h, 93%; d) *N*-Succinimidyl-4-maleinimidobuttersäure, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 6 h, 78%. BOC = *tert*-Butyloxycarbonyl, TFA = Trifluoressigsäure.

Maleinimido-BTI **2** wurde an das einzige Cystein in der Lhcb1-Mutante S3C gebunden, das sich in der Nähe des N-Terminus dieses Proteins befindet. Die Ortsspezifität der Markierungsreaktion wurde durch die Tatsache gezeigt, dass eine weitere Lhcb1-Mutante, die keinerlei Cysteinbausteine enthält (C79S), kein BTI-Maleinimid gebunden hat (nicht gezeigt). Lhcb1-BTI wurde durch präparative Elektrophorese, bei der es langsamer wanderte als das unmarkierte Protein, gereinigt. Anschließend wurde das Protein mit Pigmenten zum LHCIb-BTI rekonstituiert.<sup>[5,6]</sup> Die Verbindung war gegenüber Dissoziation in Detergenzien ähnlich stabil wie das unmarkierte LHCIb des Wildtypproteins. Weiterhin zeigte sie einen Energietransfer von komplexgebundenem Chl *b* auf Chl *a* von nahezu 100 % (nicht gezeigt).

Um den Energiefluss von Chl *a* auf BTI abschätzen zu können, wurde das Fluoreszenzemissionsspektrum des LHCIb-BTI mit dem des unmarkierten LHCIb bei 297 K und 77 K verglichen (Abbildung 1). Die Anregungswellenlänge lag mit 410 nm in der Nähe des Absorptionsmaximums von Chl *a*. Die Emissionsspektren des LHCIb-BTI (fettgedruckte Linien in Abbildung 1) weisen ein Maximum bei 678 nm in der Nähe des Emissionsmaximums von Chl *a* und eine Schulter bei 730 nm nahe dem Emissionsmaximum von BTI auf. Die Chl-*a*-Emission von LHCIb-BTI ist signifikant geringer als die von gleich konzentriertem unmarkiertem LHCIb (dünngedruckte Linien in Abbildung 1). Aus der Fluoreszenzlöschung des Donors (Chl *a*) wurde eine Energie-

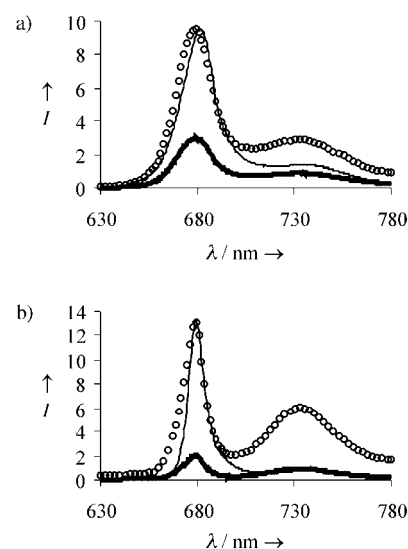


Abbildung 1. Fluoreszenzemission von LHCIb (dünngedruckte Linie) und LHCIb-BTI (fettgedruckte Linie) bei 297 K (a) und 77 K (b). Gereinigtes LHCIb und LHCIb-BTI wurden auf die gleiche ( $\pm 1\%$ ) Absorption bei 410 nm gebracht. Von diesen Lösungen wurden Fluoreszenzemissions-Spektren mit einem Fluoromax-2 (Jobin Yvon, Grasbrunn) bei den folgenden Einstellungen gemessen: Anregungswellenlänge 410 nm, Anregungs- und Emissionsspaltsbreiten 3 nm, Integrationszeit 0.1 s. Die Spektren wurden für Fluktuationen in der Anregungslichtintensität und wellenlängenabhängige Änderungen der Photomultiplier-Empfindlichkeit korrigiert. Um die Fluoreszenzrückabsorption zu minimieren, hatten alle LHCIb-Proben eine optische Dichte von  $<0.1$  über das gesamte sichtbare Spektrum. Für Messungen bei 77 K wurde der Glycerin-gehalt der Proben auf 60% (v/v) eingestellt. Um den Anteil des BTI (Emissionsmaximum bei ungefähr 735 nm) am LHCIb-BTI-Emissionsspektrum besser sichtbar zu machen, wird dieses auch gezeigt (Kreise) nach Normierung auf das höchste Signal der LHCIb-Emission.

transfer-Effizienz von  $70\% \pm 4\%$  bei 297 K (Abbildung 1a) und  $85\% \pm 4\%$  bei 77 K (Abbildung 1b) berechnet. Die stimulierte Acceptorfluoreszenz ist schwach, wie aufgrund der niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute von proteingebundenem BTI ( $3\% \pm 0.3\%$  in Detergenzlösung bei 297 K) zu erwarten. Die Emissionsbande des BTI in den LHCIIB-BTI-Fluoreszenzemissionsspektren ist besser sichtbar, wenn diese auf das Chl-*a*-Emissionsmaximum des unmarkierten LHCIIB normiert werden (Kreise in Abbildung 1).

Die Löschung der Donor(Chl *a*)-Fluoreszenz in LHCIIB-BTI ist tatsächlich auf den Energietransfer zum Acceptor-BTI zurückzuführen, da die Chl-*a*-Emission wieder ansteigt, wenn Donor und Acceptor durch Trypsinspaltung des LHCIIB-BTI voneinander getrennt werden. Trypsin spaltet 35 Aminosäuren vom N-Terminus des LHCIIB ab, wobei der pigmentbindende Teil des Proteins intakt bleibt.<sup>[8]</sup> Während der Trypsin-Behandlung stieg die Chl-*a*-Fluoreszenz des LHCIIB-BTI auf den Wert des entsprechenden unmarkierten LHCIIB an (Abbildung 2). Der Abfall der LHCIIB-Emission nach der Trypsinzugabe ist zumindest teilweise ein Verdünnungseffekt.

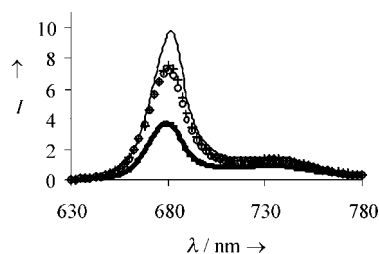


Abbildung 2. Fluoreszenzemission von LHCIIB (dünn gedruckte Linie; nach Trypsinspaltung: Kreuze) und LHCIIB-BTI (fett gedruckte Linie; nach Trypsinspaltung: Kreise) vor und nach der Proteinspaltung mit Trypsin. Gereinigtes LHCIIB und LHCIIB-BTI wurden auf die gleiche Chl-*a*-Absorption bei 410 nm eingestellt und anschließend mit Trypsin gespalten.<sup>[6]</sup> Emissionsspektren (Anregung bei 410 nm) wurden vor und nach Trypsinbehandlung aufgenommen (für die Messeinstellung siehe Abbildung 1).

Die gemessene Energietransfereffizienz von Chl *a* zu BTI ( $70\%$  und  $85\%$  bei 297 K beziehungsweise 77 K) ist relativ hoch, kann jedoch trotzdem aufgrund des Energierücktransfers von BTI zu den Chlorophyllen unterschätzt sein. Die kritische Försterdistanz  $R_0$  für das Donor-Acceptor-Paar, Chl *a* und BTI, liegt bei  $58 \text{ \AA}$  (bei 297 K und unter Annahme eines Orientierungsfaktors  $\kappa^2$  von  $2/3$ ). Für den Energierücktransfer wird der  $R_0$ -Wert für das revertierte Donor-Acceptor-Paar auf  $34 \text{ \AA}$  geschätzt, ein Wert der ebenfalls innerhalb des Bereichs möglicher Abstände zwischen Chlorophyllen und BTI im LHCIIB-BTI liegt. Wenn der Energierücktransport in der Tat die gemessene Effizienz des Energietransfers von Chl *a* zu BTI limitiert, könnte diese erhöht werden durch Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer des Acceptors, etwa durch eine schnelle photochemische Reaktion.

Eine Vielzahl biochemischer Modelle von Photosystemen ist beschrieben worden, darunter selbstorganisierende Systeme des Bakteriochlorophylls c, die Chlorosomen grüner Schwefelbakterien nachahmen,<sup>[9]</sup> sowie Porphyrine, die kovalent mit anderen Chromophoren verbunden sind.<sup>[10]</sup> Nach unserem Wissen ist die LHCIIB-BTI-Verbindung das erste biomimetische Modell eines pflanzlichen Photosystems, das

einen selbstorganisierenden rekombinanten Lichtsammelkomplex aus dem pflanzlichen Photosynthese-Apparat enthält. Dieses Modell bildet den effizienten Transfer absorbierter Lichtenergie zu einem Acceptor ab, unterscheidet sich jedoch von einem Photosystem dadurch, dass Lichtenergie nicht in Ladungstrennung umgewandelt wird. Versuche, diese Eigenschaft in unsere Modellverbindung zu integrieren, werden derzeit durchgeführt.

### Experimentelles

Analytische Daten von **2**: grüner Feststoff; Fp.  $> 300^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz NMR,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 313 K):  $\delta = 9.44$  (d,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 1H);  $8.96$  (d,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 1H);  $8.75$  (d,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 1H);  $8.54$  (d,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 1H);  $8.52$  (d,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 1H);  $8.44$  (d,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 1H);  $8.38$  (s, 1H);  $8.30$  (d,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ );  $8.22$  (s, 1H);  $8.17$  (s, 1H);  $7.76$  (d,  $^3J = 9.2 \text{ Hz}$ , 1H);  $7.68$  (tr,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 1H);  $7.53$  (tr,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 1H);  $7.47$ – $7.43$  (m, 5H);  $7.38$ – $7.35$  (m, 3H);  $7.24$ – $7.20$  (m, 5H);  $7.14$  (d,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ );  $7.05$  (d,  $^3J = 9.2 \text{ Hz}$ , 2H);  $6.62$  (s, 2H);  $3.53$ – $3.49$  (m, 4H);  $2.87$ – $2.86$  (m, 2H);  $2.64$  (sept,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H);  $2.13$ – $2.10$  (m, 2H);  $1.90$ – $1.87$  (m, 2H);  $1.32$  (s, 9H);  $1.29$  (s, 9H);  $1.08 \text{ ppm}$  (d,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 12H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (500 MHz NMR,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 313 K):  $\delta = 185.41$  (C=O),  $175.49$  (C=O),  $165.86$  (C=O),  $165.78$  (C=O),  $164.71$  (C=O),  $164.69$  (C=O),  $157.28$ ,  $155.35$ ,  $155.26$ ,  $150.55$ ,  $150.48$ ,  $148.06$ ,  $147.72$ ,  $142.29$ ,  $139.03$ ,  $137.79$ ,  $136.64$ ,  $136.61$ ,  $135.65$ ,  $134.77$ ,  $134.23$ ,  $133.58$ ,  $133.49$ ,  $133.44$ ,  $133.37$ ,  $133.21$ ,  $132.86$ ,  $132.41$ ,  $132.22$ ,  $132.12$ ,  $131.97$ ,  $131.53$ ,  $131.24$ ,  $131.15$ ,  $131.01$ ,  $130.59$ ,  $130.46$ ,  $130.33$ ,  $130.12$ ,  $130.04$ ,  $129.95$ ,  $129.74$ ,  $129.08$ ,  $128.29$ ,  $128.09$ ,  $126.69$ ,  $126.51$ ,  $125.51$ ,  $125.90$ ,  $125.27$ ,  $125.17$ ,  $125.12$ ,  $124.87$ ,  $124.26$ ,  $124.06$ ,  $121.85$ ,  $121.70$ ,  $117.78$ ,  $117.34$ ,  $45.10$ ,  $39.87$ ,  $37.28$ ,  $34.21$ ,  $32.08$ ,  $31.79$ ,  $31.44$ ,  $26.79$ ,  $24.66 \text{ ppm}$ ; UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) =  $263$  ( $60\,100$ ),  $272$  ( $61\,300$ ),  $445$  ( $4500$ ),  $651$  ( $47\,800$ ),  $705$  ( $89\,400$ ) nm; FD-MS (8 kV):  $m/z$  (%):  $1289.0$  ( $100$ ) [ $M^+$ ]; berechnet für  $\text{C}_{87}\text{H}_{73}\text{N}_5\text{O}_8$ : C  $81.10$ , H  $5.71$ , N  $3.26$ ; gefunden: C  $81.23$ , H  $5.79$ , N  $3.22$ .

Die in dieser Arbeit genutzten rekombinanten Lhcb1-Mutanten waren Derivate des Klon D7f.3, der den Wildtyp-Lhcb1 der Erbse kodiert.<sup>[3,11]</sup> In der Lhcb1-Mutante C79S ist das singuläre Cystein in Position 79 gegen Serin ausgetauscht, und in der Mutante S3C ist zusätzlich in Position 3 Cystein gegen Serin ausgetauscht.

BTI wurde kovalent an das N-proximale Cystein in S3C gebunden. Ein nmol Lhcb1 in  $25 \mu\text{L}$  Puffer ( $1 \text{ g L}^{-1}$  Natriumdodecylsulfat,  $10 \text{ g L}^{-1}$  *n*-Octyl- $\beta$ -D-glucopyranosid und  $20 \text{ mM}$  Natriumphosphat pH 7.0) wurden für  $15 \text{ min}$  bei  $37^\circ\text{C}$  mit  $2 \text{ mM}$  Tris-(2-cyanoethyl)phosphan reduziert und anschließend mit  $12.5 \text{ nmol}$  BTI-Maleinimid, gelöst in  $2 \mu\text{L}$  THF, gemischt. Nach zweistündiger Inkubation bei  $37^\circ\text{C}$  wurde das Protein mit  $80\%$  ( $v/v$ ) Aceton und  $10 \text{ mM}$  Essigsäure ausgefällt. Das Proteinpellet wurde in  $20 \mu\text{L}$  Natriumdodecylsulfat ( $20 \text{ g L}^{-1}$ ),  $100 \text{ mM}$  Tris-HCl (pH 9.0) gelöst, für  $2 \text{ min}$  auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend zentrifugiert ( $5 \text{ min}$  bei  $16000 \text{ g}$ ).

In den LHCIIB-BTI-Verbindungen wurde der Energietransfer von Chl *a* zu dem Farbstoff über die Löschung der Donor(Chl *a*)-Emission in Anwesenheit des Acceptors berechnet. LHCIIB alleine und mit gebundenem BTI wurden auf die gleiche Chl-*a*-Absorption bei  $410 \text{ nm}$  gebracht. Die Absorption durch den Farbstoff war bei dieser Wellenlänge vernachlässigbar. Die Energietransfer-Effizienz wurde durch Vergleich der Chl-*a*-Fluoreszenzemissionen mit und ohne Energietransfer zum Farbstoff abgeschätzt:

$$\text{Energietransfer (\%)} = [1 - (\text{maximale Chl-}a\text{-Emission in LHCIIB-BTI}) / (\text{maximale Chl-}a\text{-Emission in LHCIIB})] \cdot 100.$$

Eingegangen am 5. Januar 2002,  
veränderte Fassung am 24. Mai 2002 [Z18833]

- [1] H. van Amerongen, R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 604–617.
- [2] F. G. Plumley, G. W. Schmidt, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 146–150.
- [3] H. Paulsen, U. Rümmler, W. Rüdiger, *Planta* **1990**, *181*, 204–211.
- [4] K. V. Cammarata, F. Plumley, G. W. Schmidt, in *Current Research in Photosynthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: M. Baltscheffsky), Kluwer Academic, Dordrecht, **1990**, S. 341–344.

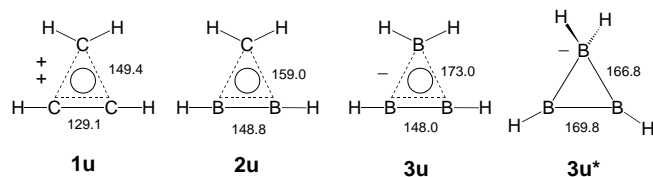
- [5] S. Hobe, S. Prytulla, W. Kühlbrandt, H. Paulsen, *EMBO J.* **1994**, *13*, 3423–3429.
- [6] a) H. Rogl, K. Kosemund, W. Kühlbrandt, I. Collinson, *FEBS Lett.* **1998**, *432*, 21–26; b) K. Kosemund, I. Geiger, H. Paulsen, *Eur. J. Biochem.* **2000**, *267*, 1138–1145; c) H. Paulsen, B. Finkenzeller, N. Kühlein, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *215*, 809–816.
- [7] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. De Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219–225.
- [8] A. Kuttkat, R. Grimm, H. Paulsen, *Plant Physiol.* **1995**, *109*, 1267–1276.
- [9] a) H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 810–812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 772–774; b) T. Miyatake, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 797–810.
- [10] a) V. S. Y. Lin, S. G. Dimagno, M. J. Therien, *Science* **1994**, *264*, 1105–1111; b) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9759–9760; c) G. Kodis, P. A. Liddell, L. de la Garza, P. C. Clausen, J. S. Lindsey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2036–2048.
- [11] H. Dilly-Hartwig, J. F. Allen, H. Paulsen, H. L. Race, *FEBS Lett.* **1998**, *435*, 101–104.

## Triboracyclopropanate: Zweielektronen-Doppelaromaten mit sehr kurzen B-B-Abständen\*\*

Carsten Präsang, Anna Młodzianowska, Yüksel Sahin, Matthias Hofmann, Gertraud Geiseler, Werner Massa und Armin Berndt\*

Professor Walter Siebert zum 65. Geburtstag gewidmet

Die isoelektronischen Zweielektronen-Doppelaromaten **1u–3u**<sup>[1–4]</sup> (Schema 1) haben Rechnungen zufolge im Ring eine extrem kurze und zwei relativ lange Bindungen. Dies ist die Folge der Verknüpfung aller Ringatome durch je eine Dreizentren-Zweielektronen(3c2e)- $\pi$ - und eine 3c2e- $\sigma$ -Bindung sowie zweier Ringatome durch eine zusätzliche 2c2e- $\sigma$ -Bindung. Das planare **3u** ist gegenüber dem klassischen **3u\***



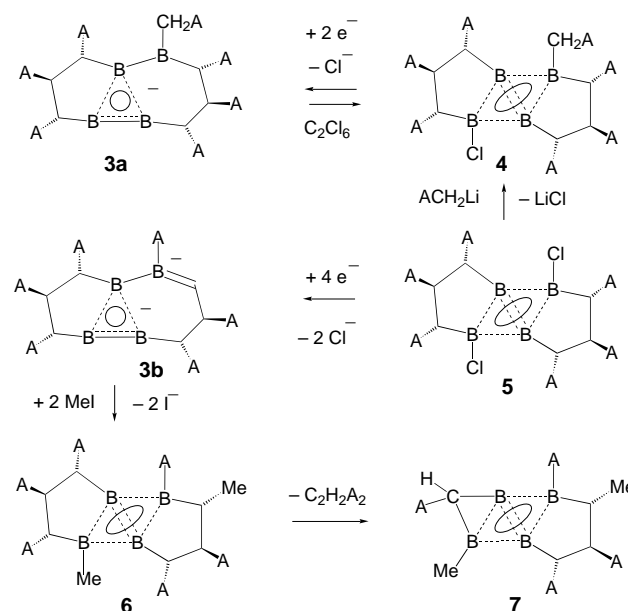
Schema 1. Zweielektronenaromaten mit je einer 3c2e- $\pi$ - (Kreise) und 3c2e- $\sigma$ -Bindung (gestrichelte Dreiecke). Durchgezogene Striche symbolisieren 2c2e-Bindungen. Die Zahlen bezeichnen Abstände in pm, berechnet auf dem MP2/6-31G\*-Niveau.<sup>[1–3]</sup>

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. C. Präsang, A. Młodzianowska, Dr. Y. Sahin, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie, Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49)6421-282-8917  
E-mail: berndt@chemie.uni-marburg.de  
Dr. M. Hofmann  
Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

um 54.9 kcal mol<sup>-1</sup> stabilisiert.<sup>[3b]</sup> Wir stellen hier Synthesen der ersten Derivate **3a** und **3b** (siehe Schema 2) des Triboracyclopropanats **3u**, ihre Strukturen im Kristall und DFT-Rechnungen<sup>[5]</sup> für die Modellmoleküle **3c–f** (siehe Abbildung 2) vor.

Das Monoanion **3a** ist durch Reaktion von zwei Äquivalenten Lithiumnaphthalenid in THF mit **4** zugänglich, das bei der Umsetzung von **5**<sup>[6]</sup> mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Li erhalten wird (Schema 2). Das Dianion **3b** entsteht, wenn man **5** in Et<sub>2</sub>O bei



Schema 2. Synthese und Reaktionen der Triboracyclopropanate **3a** und **3b**. Alle Reaktionen verlaufen unter Erhaltung der Zweielektronen-Aromatizität. A = SiMe<sub>3</sub>.

–80°C mit Lithium umgesetzt.<sup>[7]</sup> **3a** und **3b** reagieren mit Elektrophilen unter Bildung von Tetraboranen(6). Bei der Umsetzung von **3a** mit Hexachlorethan wird **4** regeneriert, bei der von **3b** mit Methyljodid<sup>[8]</sup> entsteht **6**, das sich in Lösung unter Eliminierung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen spontan in **7** umwandelt. Die Konstitutionen der neuen Verbindungen sind in Einklang mit ihren NMR-Daten (Tabelle 1), die von **3a**, **3b** und **6** sind durch die Strukturen im Kristall<sup>[9]</sup> gesichert.

Das Anion **3a** bildet ein Kontaktionenpaar mit einem Lithiumion, das an die B2-B3-Bindung und zusätzlich mit zwei THF-Molekülen koordiniert ist (Abbildung 1). Im Kontaktionentripel **3b**·Li<sub>2</sub>(THF,THP) (THP = Tetrahydropyran) sind die beiden Lithiumionen oberhalb und unterhalb des Sechsrings und zusätzlich an ein THP- bzw. ein THF-Molekül koordiniert. Die B2-B3-Abstände in **3a** und **3b** sind mit 148.3 bzw. 148.0 pm die kürzesten, die bisher zwischen zwei Boratomen beobachtet wurden.<sup>[10]</sup> Diese und die anderen B-B-Abstände stimmen gut mit denjenigen überein, die für **3u** und die Modellmoleküle ohne Silyl-Substituenten **3c** und **3d** berechnet werden (Abbildung 2, Tabelle 2). Das Charakteristikum für dreigliedrige Zweielektronen-Doppelaromaten, ein sehr kurzer und zwei relativ lange Abstände, ist in **3a** und **3b** also experimentell realisiert. Der bekannte Bishomo-Doppelaromat **8**<sup>[11]</sup> (Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) und der zugehörige Doppelaromat **9**<sup>[3a]</sup> haben dagegen eine lange B-B-