

## 1. Einleitung

Zielsetzung der bioorganischen Chemie ist die Nachahmung biologisch bedeutender, aber in der Regel hochkomplexer Systeme mit einfachen, der organischen Chemie zugänglichen Methoden. Durch intelligentes Design können mittels molekularer Bausteine einzelne Funktionseinheiten in sogenannten „Nanostrukturen“ erstellt und kombiniert werden<sup>[1,2]</sup>. Diese Systeme haben heute eine herausragende Stellung in den Bereichen der Mikroelektronik<sup>[3]</sup>, Optik<sup>[4]</sup> und der molekularen Erkennung<sup>[5]</sup> erlangt. Die Größe dieser molekular assoziierten Systeme liegt zwischen 1 – 100 Nanometern. Systeme dieser Größenordnung können auf biologischem, synthetischem und technischem Wege hergestellt werden (Abb. 1.1).

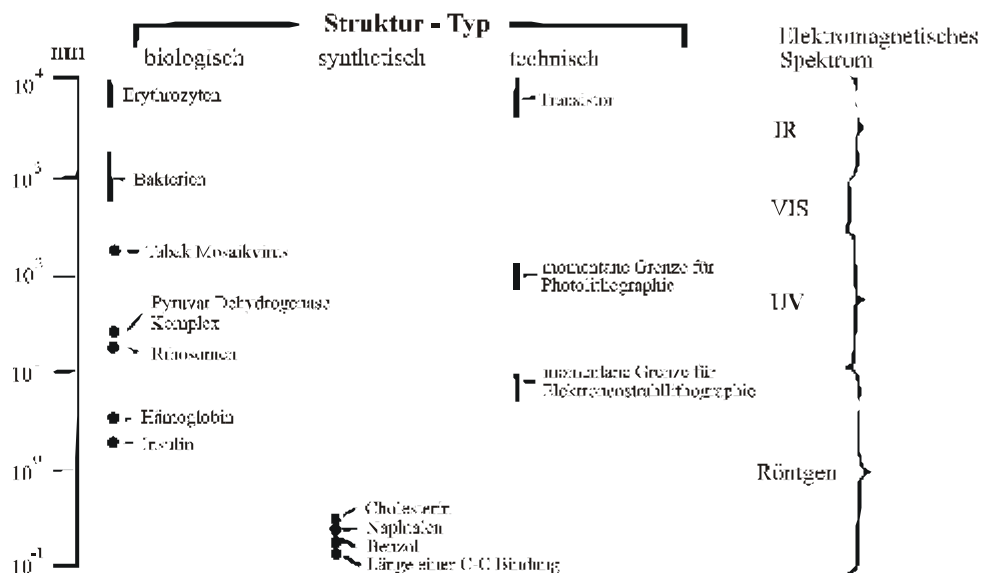


Abbildung 1.1: Vergleich der relativen Größen

Es gibt drei verschiedene Methoden mit denen Nanostrukturen aufgebaut werden können :

1. stufenweise Synthese
2. Polymerisation
3. Synkinese ( Synthese nicht – kovalenter Verbindungen )

Die gezielte Herstellung der nicht – kovalenten Assoziante wird hier als Synkinese<sup>[1,6]</sup> bezeichnet und die hierfür verwendeten Moleküle als Synkinone. Auf der Grundlage des self – assembly – Prinzips<sup>[2,7]</sup> ( kovalente Anbindung strukturierter Mono – und Doppelschichten an Oberflächen ) ist man zu komplexen Strukturen gelangt, wie Röhren aus Peptidbolaamphiphilen<sup>[8]</sup>, dendritische Nanozylinder<sup>[9]</sup>, Quadrupolhelices aus

Gluconamiden<sup>[10,11]</sup> und aus Domänen zusammengesetzte Monoschichten<sup>[12]</sup>. Das bekannteste natürliche System für die Selbstorganisation stellen die Zellmembranen mit ihren Lipid – Doppelschichten dar. Diese Doppelschichten können durch Verwendung von synthetisch hergestellten Synkinonen nachgebaut werden. Durch Synthese von Molekülen mit zwei polaren Kopfgruppen, die mit einer unpolaren Kette verbunden sind, den sogenannten Bolaamphiphilen, können auch Monoschichten hergestellt werden. Diese Monoschichten aggregieren zu Vesikeln, oder als planare Schichten auf Träger aufgezogen werden<sup>[13,14,15]</sup>. Zum Aufziehen auf Träger eignet sich die Langmuir – Blodgett ( LB ) – Technik<sup>[16]</sup>, mit der auch multilamellare Schichten aufgebaut werden können. Eine weitere Methode besteht darin eine Oberfläche mit einer self – assembly Monoschicht ( SAM ) durch Chemisorption zu bedecken. Als Trägermaterialien finden hauptsächlich Gold, Silber oder Kupfer mit Alkanthiolen<sup>[17,18]</sup>, Glas oder Aluminium mit Alkylcarbonsäuren<sup>[19]</sup> und oxidierte Siliciumoberflächen mit Alkyltrichlorsilanen<sup>[20,21]</sup> Verwendung. In diese Membranen können verschiedenste Moleküle eingebettet werden, z. B. Steroide<sup>[22]</sup> und Porphyrine<sup>[23]</sup>.

Porphyrene spielen eine zentrale Rolle im biologischen Photo- und Redoxprozessen. Als prosthetische Gruppe des Hämoglobins ermöglichen sie den Sauerstofftransport im Blut und im Myoglobin die Sauerstoffspeicherung in den Muskeln<sup>[24]</sup>. In den Cytochromen<sup>[25,26]</sup> wirken sie als Redoxkatalysatoren in der Atmungskette. Zu den wichtigsten natürlichen Systemen gehören die Photosynthese<sup>[27,28]</sup> der grünen Pflanzen und Bakterien<sup>[29]</sup>. Wegen ihres Vermögens, Sonnenlicht durch eine gerichtete Ladungstrennung in chemische Energie zu überführen und so aus Kohlendioxid und Wasser energiereiche Kohlenhydrate zu synthetisieren, bilden sie die energetische Grundlage des Lebens<sup>[30]</sup>. Der primäre Schritt der Photosynthese, die lichtinduzierte Ladungstrennung, wird von zwei großen intrinsischen Proteinkomplexen, den Photosystemen I und II durchgeführt. Das Photosystem I katalysiert einen transmembranen Elektronentransfer vom Plastocyanin/Cytochrom c auf der lumenalen Seite zum Ferredoxin auf der stromalen Seite der Thylakoidmembran durch eine Kette von Elektronenüberträgern ( electron carrier ). Unter Verwendung biologischer Membranen werden energiereiche Reaktanden räumlich voneinander getrennt, um die Rückreaktion, zu Gunsten der Reduktion von Kohlendioxid, zu unterbinden. Die zur Bildung von NADPH benötigten Elektronen werden durch die simultan ablaufende Photooxidation von Wasser bereitgestellt. Dieser Prozess läuft am Reaktionszentrum des Photosystem II ab. Nach Absorption eines Photons erfolgt ein sehr schneller abwärtsgerichteter Elektronentransfer vom angeregten Chlorophyll über eine Redoxkette, an der Pheophytin als primärer Akzeptor beteiligt ist. Zur Regeneration des photooxidierten Chlorophylls dient ein Tetramangancluster

als Elektronendonator, der vier Elektronen schrittweise transferiert, um anschließend durch Oxidation zweier Wassermoleküle wiederhergestellt zu werden (Abb. 1.2) [31].

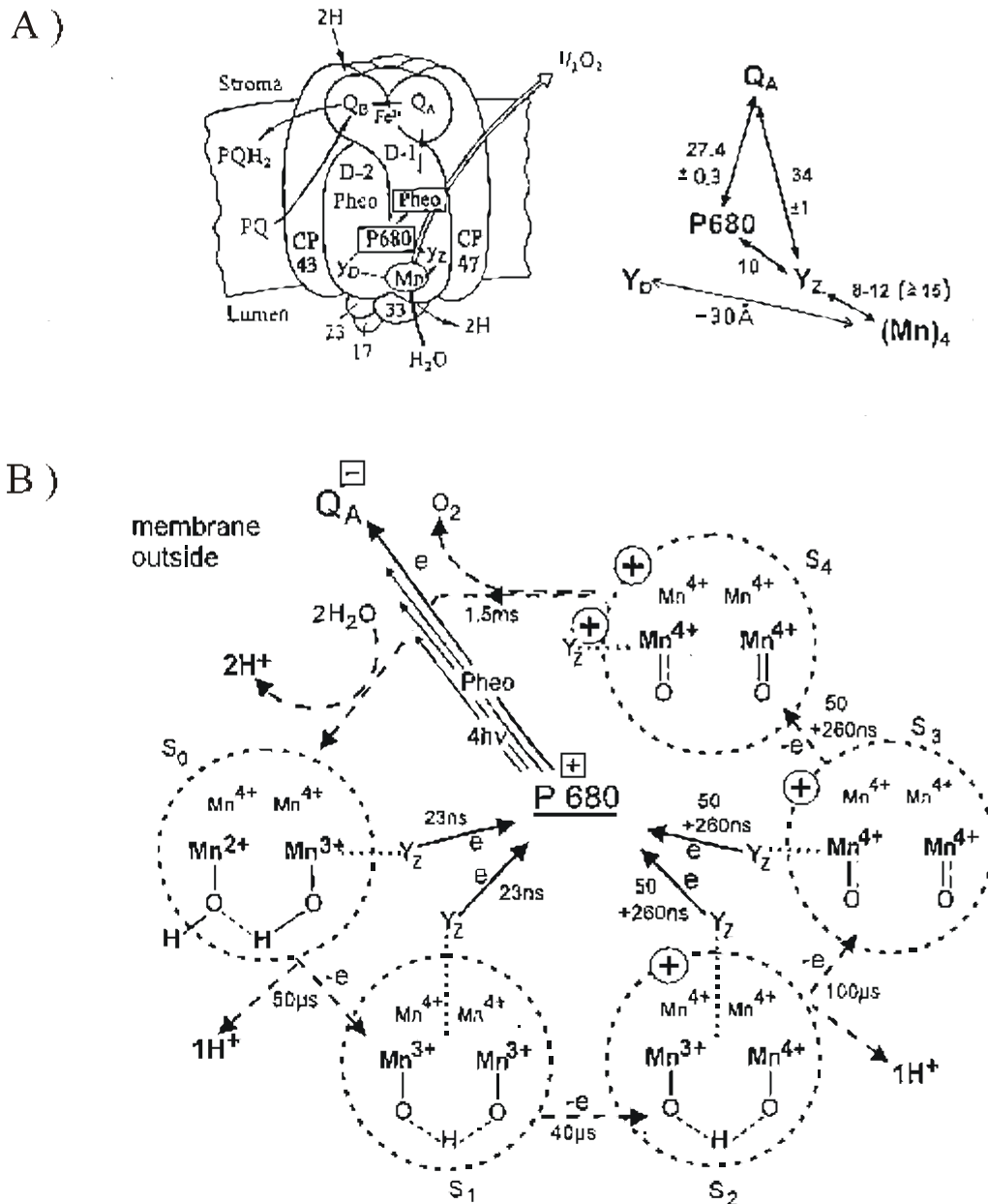


Abbildung 1.2: A ) Vereinfachtes Schema der Struktur des PS II – Komplexes in höheren Pflanzen ( linke Seite ) und Abstände zwischen den Kofaktoren

B ) Modell vom vierstufigen Zyklus des wasseroxidierenden katalytischen Zentrums und die Kopplung mit dem lichtinduzierten Elektronentransfer vom P 680 zum  $Q_A$

Porphyrine und viele ihrer Metallkomplexe sind mit sichtbarem Licht photochemisch aktiv, d.h. sie bilden in Lösung angeregte Singulett- und Triplettzustände, die unter geeigneten

Bedingungen chemische Reaktionen eingehen. Elektronenreiche Metallkomplexe mit Zentralionen niedriger Elektronegativität, z. B. Zinkporphyrine geben leicht Elektronen ab, elektronenarme Zinn (IV) – Porphyrine lassen sich hingegen leicht reduzieren<sup>[32]</sup>. Es konnte unter Verwendung von wasserlöslichen Zinkporphyrinen gezeigt werden, daß sich auch Porphyrine prinzipiell als Sensibilatoren in Shilovs komplexen System zur Photoreduktion von Wasser eignen<sup>[33]</sup>. Der Grad der Wasserstoffentwicklung hing dabei stark von der Natur des verwendeten Porphyrins ab. Beim Einsatz von Zinn (IV) – Porphyrinen kann die photolytische Reduktion mit sichtbarem Licht in Gegenwart von EDTA und kolloidalem Platin durchgeführt werden (Abb. 1.3)<sup>[34]</sup>.

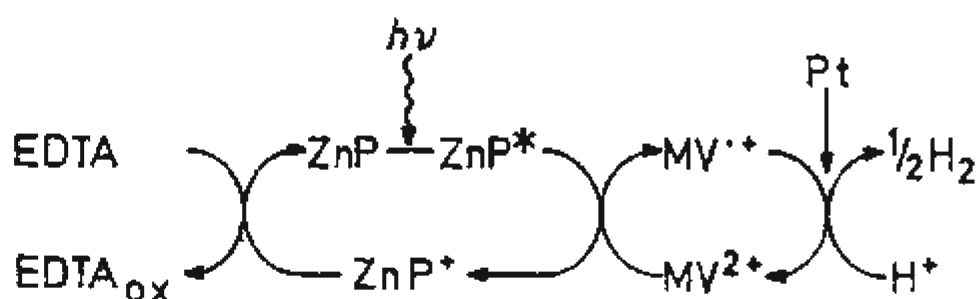


Abbildung 1.3: Schema zur Photoreduktion von Wasser nach Shilov

Bislang gibt es nur sehr wenige Beispiele von molekularen Komplexen, die eine definierte nicht – kovalente Wechselwirkung zur Nachahmung des Elektronentransfers ausnutzen (Abb. 1.4). So berichteten Harriman et al.<sup>[35]</sup> von einem effizienten Energietransfer zwischen Porphyrin und chinonsubstituierten Nucleinbasen, deren Aggregate in organischen Lösungsmitteln durch Wasserstoffbrücken stabilisiert werden (A). Desgleichen konnten sowohl Lehn et al.<sup>[36]</sup> als auch Hisatome et al.<sup>[37]</sup> die Bildung von definierten supramolekularen Strukturen in nichtwässrigem Milieu durch in meso – Position mit Nucleinbasen substituierten Porphyrinen nachweisen (B). Eine alternative Strategie wird von Sauvage et al.<sup>[38,39]</sup> verfolgt, bei der Tetraphenylporphyrine mit Liganden durch Übergangsmetalle zusammengefügt werden (C). Ebenso ist es gelungen aus Trisbipyridiniumkomplexen des Rutheniums und Palladiums mit zwei C18 – oder C16 – Ketten multischalige Micellen in Wasser durch Beschallen herzustellen. Diese Rutheniummicellen fluoreszieren sehr stark und sind photochemisch aktiv. Die entsprechenden Palladiumanaloga lassen sich in Wasser zur Katalyse der Heck – Reaktion nutzen<sup>[40]</sup>.

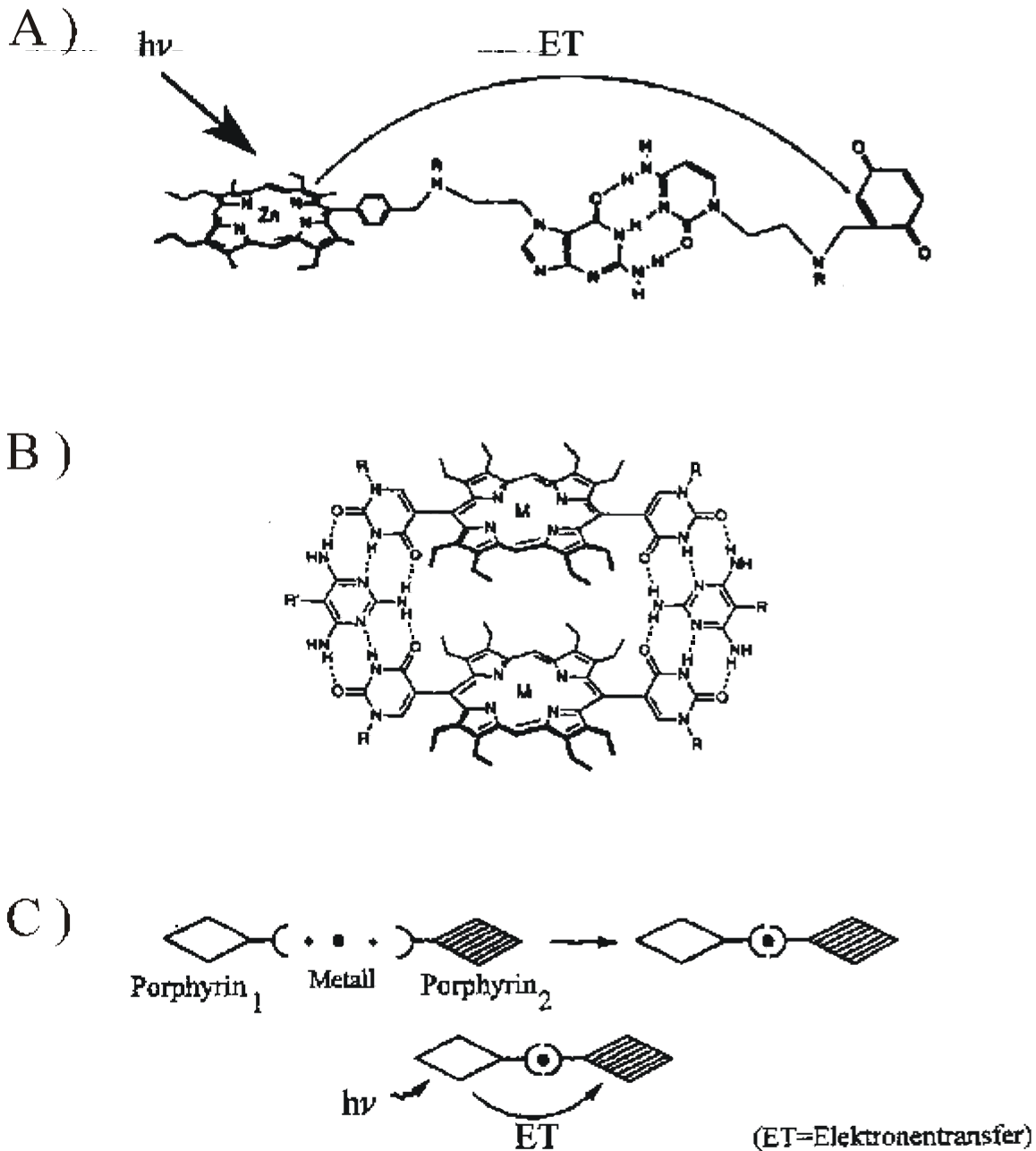


Abbildung 1.4: Modelle für den Elektronentransfer

In den letzten Jahren stellte sich nun heraus, daß Porphyrine und ihre Metallkomplexe sich in Wasser zu Aggregaten zusammenlagern lassen. Die entstehenden Monoschichten und micellare Fasern zeigen eine starke excitonische Wechselwirkung zwischen den Einzelmolekülen. Diese Polymerenbildung entspricht einer kontrollierten Assemblagebildung ohne Proteine und ohne Membranmatrix. Ein sehr schönes Beispiel für Synkinese ist die spontane Assoziation supramolekularer Donor – Akzeptor – Systeme, die auf der molekularen Erkennung von Porphyrinen beruht, die mit Nucleinbasen derivatisiert sind. Durch Wasserstoffbrücken zwischen passenden Nucleinbasen ist es möglich, durch Basenpaarung

flexible<sup>[41]</sup> und starre Dimere<sup>[42]</sup> ebenso wie starre Trimere<sup>[42]</sup> zu bilden. Mit einem N – Methylpyridiniumporphyrin und einem negativ geladenem Tetraphenylsulfonatoporphyrin bildeten sich in wäßriger Lösung Heterodimere, da sich positive und negative Ladungen bei den beiden Porphyrinen gerade kompensieren und räumlich genau aufeinander passen<sup>[43]</sup>. Die Bildung größerer Stapel wird durch sterische Hinderung der Ethylgruppen am Pyridiniumporphyrin unterbunden. Die Bildung von solchen Porphyrinheterodimeren innerhalb einer self – assembly – monolayer ( SAM ) wurde von Fudickar<sup>[44]</sup> erreicht. Hierzu wurde zuerst ein Octasäureporphyrin auf flaches Gold physisorbiert. Anschließend wurde ein Diamidbolaamphiphil mit einer Thiolgruppe am Ende, welche als Anker dient, mittels self – assembly aufgetragen. Das Bolaamphiphil konnte die Porphyrine nicht von der Oberfläche verdrängen. Die Amidbindungen der Bolaamphiphile bilden starke Wasserstoffbrücken aus und geben der Membran eine hohe Formstabilität. Dadurch entstanden sehr gut definierte Löcher in der Membran mit dem Durchmesser eines Porphyrins. Die Restfluoreszenz des anionischen Porphyrins auf der Goldoberfläche konnte durch Bildung eines Heterodimerenpaares, mit einem paramagnetischen positiv geladenen Kupferporphyrin, vollständig gelöscht werden (Abb. 1.5). Dieses System wurde auch schon auf wasserlösliche Goldkolloide mit einem Durchmesser von 20 nm übertragen<sup>[45]</sup>. Diese Weiterentwicklung birgt den großen Vorteil in sich, daß das System viel einfacher spektroskopisch zugänglich ist.

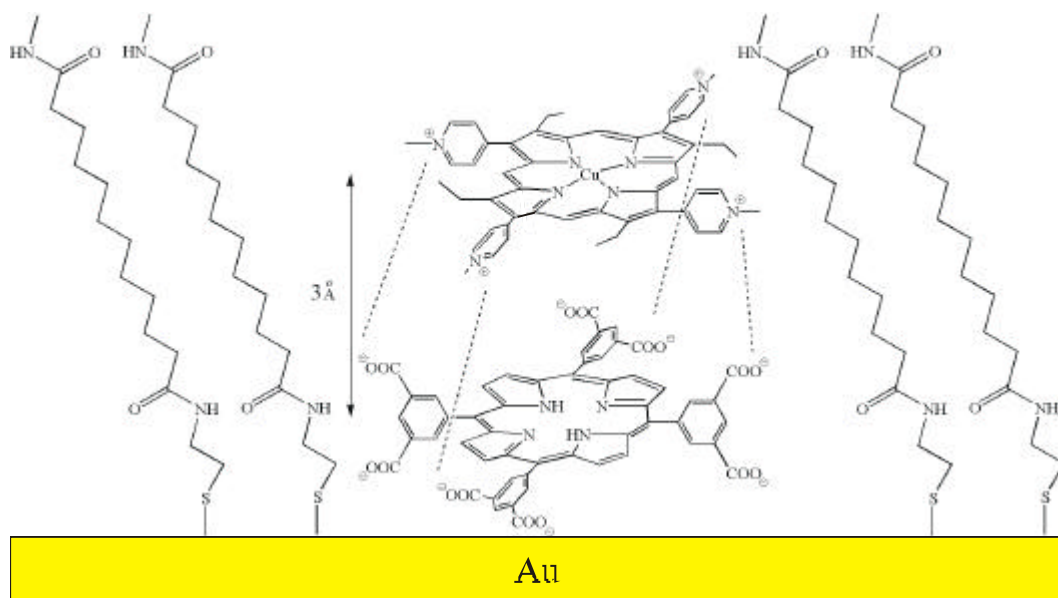


Abbildung 1.5: Modell eines nicht – kovalent gebundenen Porphyrin – Heterodimers in einer steifen Membranlücke

Wenn man solche unveränderlichen molekularen Landschaften aufbauen möchte, sollte man fluide Bausteine meiden. Auch die Natur benutzt die Lipidmembranen nur als Lösungsmittel und zur physikalischen Abtrennung des Zellinneren vom Volumenwasser. Funktionalität organisiert sie mittels steifer Proteine, in die die Glieder biologischer Reaktionsketten eingebaut werden.

Ziel ist es nun den Abstand der Porphyrine im Heterodimer zu erhöhen, um dem natürlichen Vorbild, der Einheit der photosynthetischen Ladungstrennung einen Schritt näher zu kommen. Long – distance Heterodimere sollten durch Synkinese auf zwei Wegen erhalten werden. Erstens wurde die Pore so verändert, daß sich das Deckelporphyrin nur bis auf einen bestimmten Abstand nähern kann ( Abb. 1.6 ) oder das Deckelporphyrin wurde so modifiziert, daß beide Porphyrine auf einen definierten Abstand gehalten werden. Die erste Variante wurde schon erfolgreich realisiert<sup>[45a]</sup>.

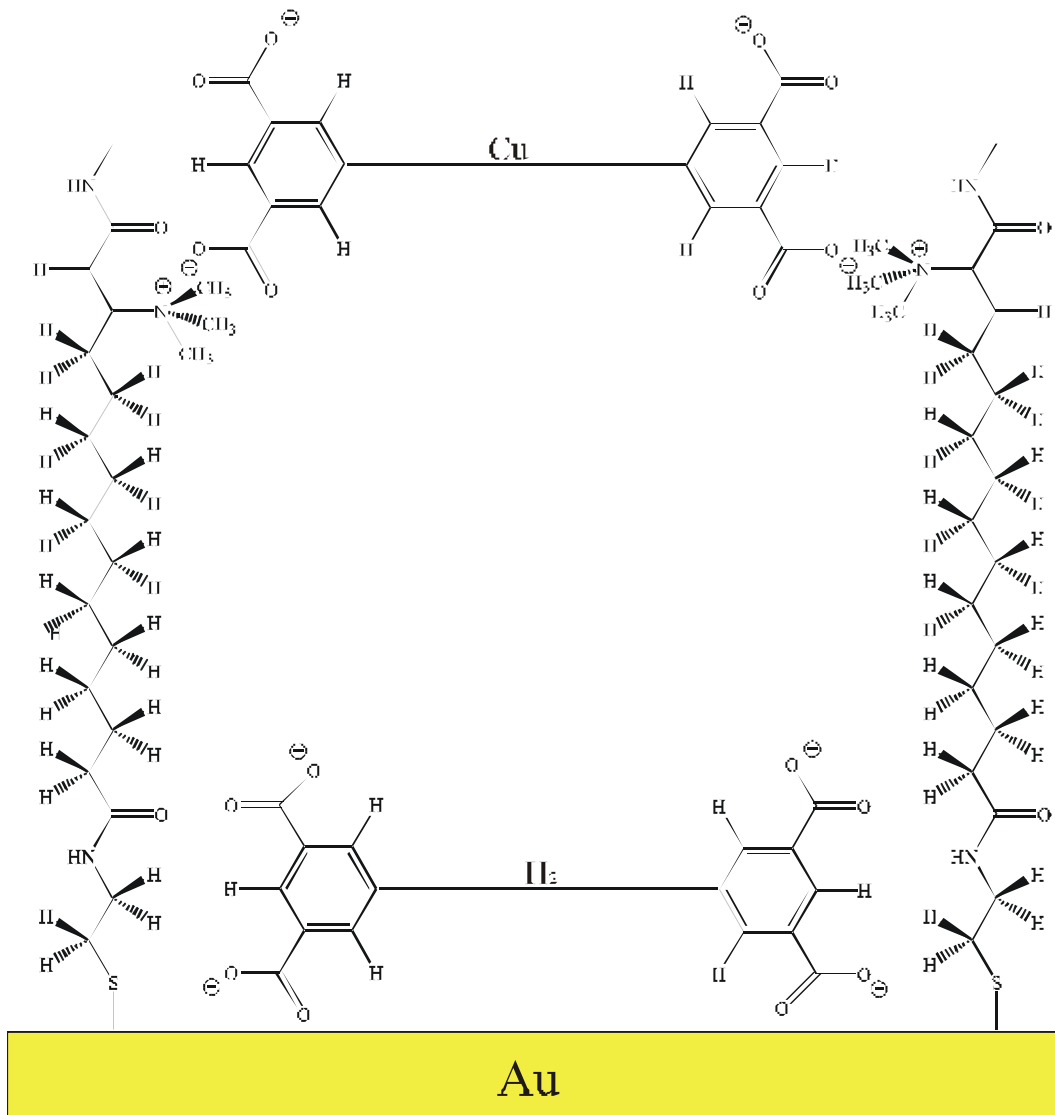


Abbildung 1.6: Modell eines Porphyrinheterodimers mit definiertem Abstand

In einem zusätzlichen Schritt wird das Bolaamphiphil so verändert, daß die Pore einen Ring positiver Ladung trägt. Diese positive Ladung kann in unterschiedlicher Höhe eingeführt werden. So ist es möglich ein anionisches Porphyrin in verschiedenen Abständen zum Bodenporphyrin zu plazieren.

Die Aufgabe meiner Arbeit lag darin, die zweite Variante zu realisieren, daß sich die Porphyrine in ihren Heterodimeren nicht mehr auf van – der - Waals Abstand nähern.

Für die Ausbildung der Pore soll, wie für vorhergehende Versuche, das Oktacarbonsäureporphyrin OCP als Bodenporphyrin und ein Bolaamphiphil mit zwei Amidbindungen benutzt werden. Es ist bekannt, daß eine solche Pore nahezu quadratisch ist mit einer Seitenlänge von 22 Å. Bei dieser Größe der Pore passen alkylsubstituierte  $\beta$  – Porphyrine oder alkylsubstituierte meso – Tetraphenylporphyrine hinein ( Abb. 1.7 ).

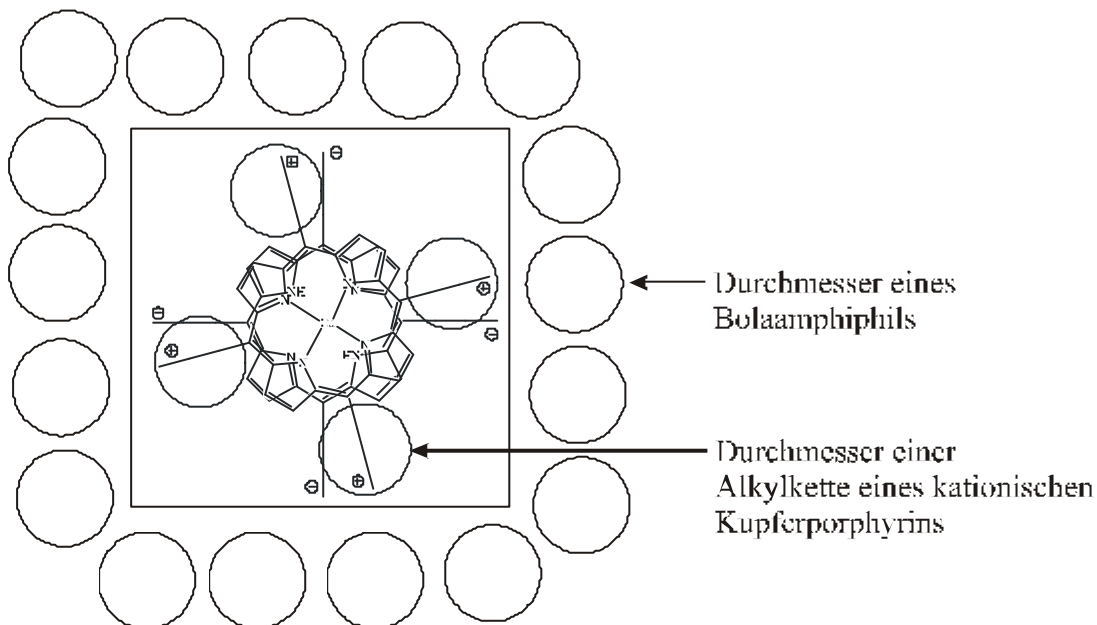


Abbildung 1.7: Modell eines Porphyrinheterodimers in Bezug auf die Platzverhältnisse in der Pore ( von oben betrachtet )

Als Kontrolle zur Bildung von long – distance Heterodimeren kann dabei dienen, daß bei zunehmendem Abstand ein paramagnetisches Kupferporphyrin die Fluoreszenz nicht mehr vollständig löschen kann. Zwei Voraussetzungen sollte das neu zu synthetisierende Porphyrin erfüllen. Zum einen sollte es ein kationisches Porphyrin sein, weil dasselbe anionische Bodenporphyrin für das self – assembly benutzt werden sollte. Zum zweiten sollte sich der Abstandshalter ( Spacer ) direkt an dem Porphyrin befinden. Der Spacer sollte weder zu groß sein, da das Porphyrin dann nicht mehr in die Lücke paßt, und chemisch inert, da



sonst die Handhabung zu kompliziert würde. So entschied ich mich für Alkylgruppen mit terminalen Ammoniumgruppen. Wegen der entgegengesetzten Ladungen können die kationischen Porphyrine die anionischen Bodenporphyrine finden. Selbst wenn zu Anfang sich nur eine positive und negative Ladung findet, werden sich die anderen nach und nach auch finden. Aufgrund des sich in der Pore befindenden Volumenwassers sollte der hydrophobe Effekt bewirken, daß die Alkylketten an die Ketten der Bolaamphiphile gepreßt werden ( Abb. 1.8 ).

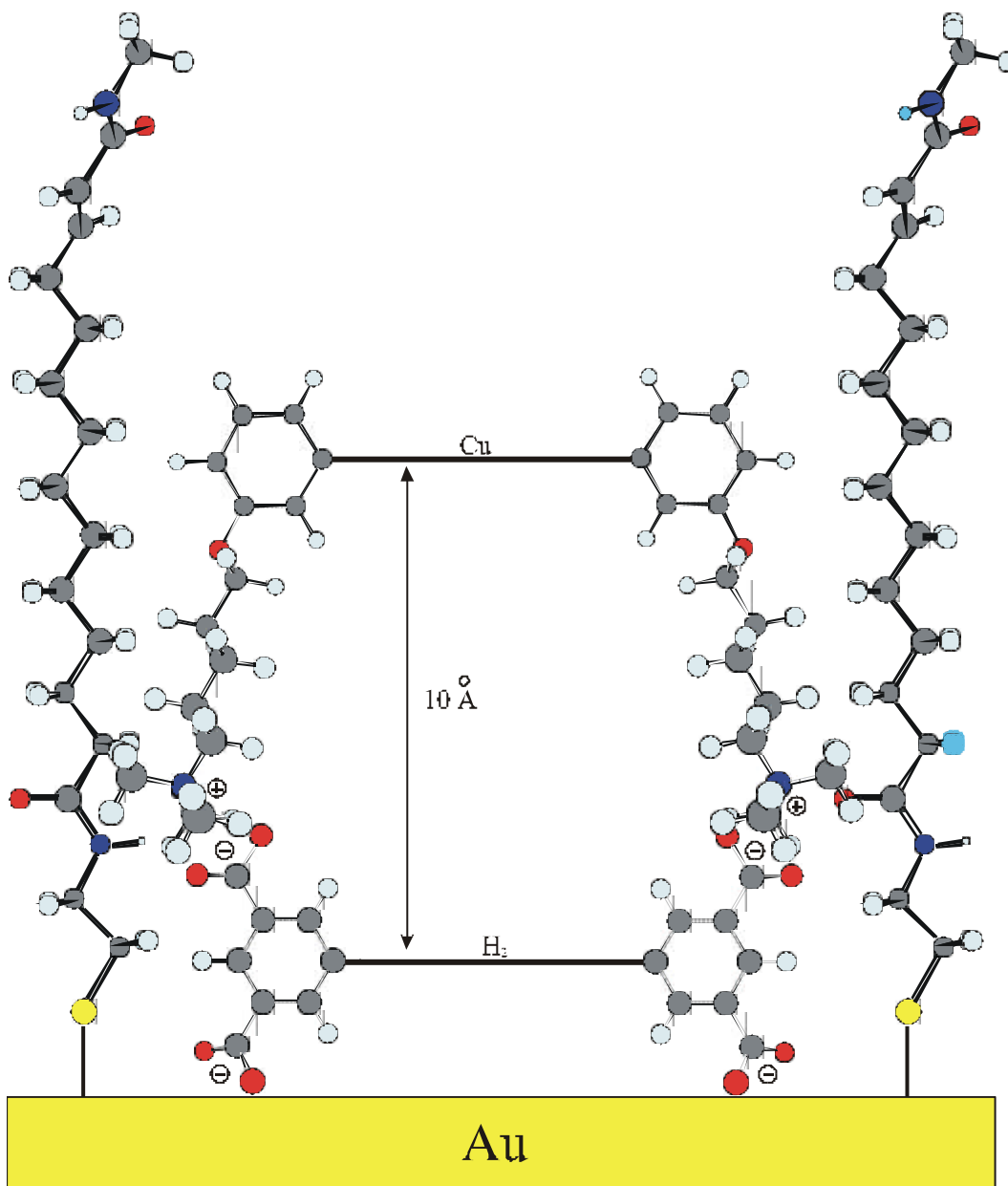


Abbildung 1.8: Modell eines Porphyrinheterodimers mit einem Abstand von  $10 \text{ \AA}$

Damit sich die Ketten gut zusammenlagern können, müssen die Ketten gestreckt sein, d. h. die all – trans Konformation einnehmen. Somit kann durch Veränderung der Kettenlänge der Abstand zwischen Boden – und Deckelporphyrin in den long – distance Heterodimeren variabel gestaltet werden. Der Vorteil dieser Variante ist die einfachere Durchführung, ohne die Membran jeweils modifizieren zu müssen. Im PS II befindet sich zwischen dem P 680<sup>+</sup> und dem Mangancluster als Elektronendonator ein Tyrosinrest<sup>[46]</sup>, der über die Aminosäure Histidin mit dem Polypeptid D1 verbunden. Auch in meinem Fall sollte der Zwischenraum mit einem solchen Elektronenüberträger gefüllt werden. Das Ziel ist es dann durch Erhöhung des Abstandes zwischen den Porphyrinen, die Geschwindigkeit der Rekombination nach erfolgter lichtinduzierter Ladungstrennung zu senken. Dann könnte das Elektron des Elektronenakzeptors für eine chemische Reaktion genutzt werden.